

## Capitolo 9

# Introduzione alla termodinamica

1. Come il nome suggerisce, la termodinamica si occupa di fenomeni nei quali, a differenza di quanto accade nell'ambito della meccanica o della termologia, aspetti meccanici e aspetti termici sono simultaneamente presenti e si condizionano reciprocamente, così da non poter essere studiati separatamente<sup>[1]</sup>. Il fatto stesso che la termodinamica includa aspetti termici, e quindi concetti come quello di calore o temperatura, chiarisce subito che la termodinamica non si occupa di singole particelle, e nemmeno di sistemi costituiti da un piccolo numero di particelle, ma solo di sistemi costituiti da un numero molto grande di particelle: il *metodo termodinamico* consiste nello studiare tali sistemi da un punto di vista macroscopico, considerando quelle proprietà d'insieme che si ricollegano alla circostanza che le particelle costitutive interagiscono tra loro e sono animate da moto interno di agitazione termica.

2. Dal punto di vista della termodinamica, lo stato di un sistema fisico è perciò definito dal valore che assumono variabili come pressione, volume, temperatura, energia interna, entropia e via dicendo: i valori assunti da tali variabili (le **variabili termodinamiche**) sono in effetti il riscontro macroscopico (direttamente misurabile nel caso di pressione, volume e temperatura), di quanto, internamente al sistema e al di fuori di ogni nostra possibilità di osservazione diretta, accade *in media* a livello di singole particelle. Ad esempio, la pressione esercitata da un gas perfetto sulle pareti del contenitore dipende dalla sua densità (che a sua volta dipende dal valore medio della massa delle molecole e dal valore medio della distanza tra molecole contigue) e della velocità quadratica media delle molecole nel moto di agitazione termica ( $p = \rho v_{qm}^2 / 3$ ); la temperatura di un corpo dipende dal valore medio dell'energia cinetica di traslazione delle molecole (per un gas perfetto,  $EC_{tr/m} = 3kT/2$ ); il volume di un certo quantitativo di gas dipende, oltre che dalla pressione esercitata sul gas e dalla sua temperatura, anche dal valore della forza con cui, in media, si attraggono le molecole contigue, e quindi dalla loro distanza media. Chiaramente, se vogliamo che, nonostante le brusche variazioni che continuamente si verificano nella situazione meccanica delle singole particelle, i valori delle variabili termodinamiche possano variare nel tempo in modo continuo, o al limite mantenersi costanti, occorre che le variazioni individuali producano una variazione continua dei valori medi, o al limite li lascino invariati: il che può evidentemente verificarsi solo se il numero delle particelle costitutive è molto grande (analogia: l'intensità

---

<sup>1</sup> Più in generale, il discorso della termodinamica può essere esteso a fenomeni elettromagnetici e chimici. Più problematica è l'estensione ai fenomeni biologici.

acustica di una conversazione a due è fortemente discontinua, l'intensità acustica del brusio di cento persone che parlano tra loro è molto meno irregolare).

3. Le variabili termodinamiche (pressione, ecc.) sono dunque da riferirsi sempre o al sistema nel suo insieme, o almeno a porzioni macroscopiche del sistema considerato. Quando, ad esempio, diciamo che variabili *intensive* come la pressione, o la temperatura, o la densità, sono uguali nei diversi «punti» di un sistema, non ci riferiamo a *punti* nel senso della geometria, ma a volumi che, anche se così piccoli da poter essere schematizzati, a tutti gli effetti operativi, come semplici punti, contengono in realtà sempre un numero estremamente elevato di molecole<sup>2</sup>.

4. Uno stato termodinamico si dice «di equilibrio» quando il valore delle variabili che lo descrivono si mantiene in ogni punto costante nel tempo. Consideriamo ad esempio un certo quantitativo d'aria confinato all'interno di un contenitore cilindrico chiuso superiormente da un pistone mobile, e supponiamo che il cilindro contenga anche acqua allo stato liquido, sulla quale galleggia del ghiaccio. L'equilibrio termodinamico del sistema racchiuso nel cilindro implica:

*a)* che il pistone sia immobile (il che può verificarsi solo se è zero la somma di tutte le forze applicate al pistone<sup>[3]</sup>), altrimenti il volume del gas è in variazione, e alle molecole del gas viene conseguentemente fornita oppure sottratta energia cinetica (a seconda che il pistone sia in movimento verso il gas oppure in direzione opposta);

*b)* che la pressione sia uguale in tutti i punti della massa gassosa (in casi come questo riterremo sempre di poter trascurare l'aumento verso il basso dovuto al peso del gas), e vari nel liquido in modo idrostatico (cioè secondo la legge di Stevino);

*c)* che la temperatura interna sia uguale in tutto il sistema, e sia uguale alla temperatura esterna: in caso contrario si verificano, internamente al gas e attraverso le pareti del contenitore, flussi di calore da punti più caldi a punti più freddi, con conseguenti variazioni nei valori locali della temperatura e/o del quantitativo di ghiaccio;

*d)* che non siano in atto reazioni chimiche (per esempio, tra le sostanze presenti nell'aria – o nell'acqua – e il materiale delle pareti), oppure processi fisici tipo evaporazione di liquido, o condensazione di vapore, o fusione di ghiaccio, o solidificazione di liquido, oppure dissoluzione o precipitazione di sali, e via dicendo.

5. Solo gli stati di equilibrio sono riconoscibili, identificabili, descrivibili attraverso i valori assunti dalle variabili termodinamiche: variabili come la pressione o la temperatura possono in effetti essere riferite in modo univoco a un sistema solo in

---

<sup>2</sup> Mentre le variabili intensive esprimono una proprietà locale, dipendono cioè dalla particolare posizione considerata nell'ambito del sistema considerato, le variabili *estensive* (o *additive*) – per esempio il volume, o l'energia interna, o l'entropia – sono proprietà di tipo globale: il valore di una variabile estensiva è la somma dei valori che competono alle diverse parti del sistema.

<sup>3</sup> La condizione per l'equilibrio del pistone viene talvolta stranamente ravvisata nel fatto che la forza del pistone sul gas e la forza del gas sul pistone abbiano lo stesso valore. Si veda eventualmente al riguardo il capitolo 66 («L'invenzione dell'equilibrio perpetuo») in G. TonziG, *100 errori di Fisica*.

caso di equilibrio<sup>[4]</sup>. Ad esempio, l'affermazione secondo la quale «lo stato iniziale  $A$  e lo stato finale  $B$  coincidono» richiede necessariamente che i due stati in questione siano stati di equilibrio. E solo per gli stati di equilibrio si può pensare di scrivere **equazioni di stato** (si pensi all'equazione di stato del gas perfetto) che legano tra loro i valori delle variabili termodinamiche, permettendo di ricavare il valore incognito di una variabile dal valore noto di altre.

6. Benché le leggi della termodinamica abbiano validità del tutto generale, in concreto la termodinamica rivolge in genere la sua attenzione a sistemi fisici particolarmente semplici: sistemi, come si dice, *a due gradi di libertà*, in quanto a descriverne uno stato di equilibrio termodinamico, rendendolo riconoscibile tra tutti gli altri, è sufficiente il valore di due sole variabili macroscopiche. Questa situazione, che si presenta fortunatamente molto spesso (e si presenta sempre, almeno a livello di schematizzazione, nel caso delle più importanti applicazioni tecniche<sup>[5]</sup>), ci permette tra l'altro di dare una espressiva rappresentazione grafica degli stati di equilibrio mediante punti in un diagramma cartesiano (diagramma pressione-volume, diagramma pressione-temperatura, diagramma temperatura-entropia ecc.). Stati termodinamici di non-equilibrio, per i quali non sarebbe possibile parlare in modo univoco di pressione o temperatura, non potrebbero ovviamente avere analoga rappresentazione.

7. «Trasformazione termodinamica» è, in senso lato, il passaggio da un qualsiasi stato termodinamico ad un altro: in pratica interessa considerare solo trasformazioni in cui lo stato iniziale e quello finale sono stati di equilibrio. Particolare interesse hanno le trasformazioni in cui il valore di una variabile termodinamica si mantiene costante nel corso della trasformazione: in una trasformazione *isoterma*, ad esempio, rimane sempre uguale il valore della temperatura, in una trasformazione *isobara* rimane costante il valore della pressione, in una trasformazione *isocora* si mantiene costante il volume.

Si osservi che l'idea di trasformazione isoterma o isobara implica che la temperatura o la pressione siano univocamente definite durante l'intera trasformazione. Ciò richiede che ogni stato intermedio sia descrivibile come stato di equilibrio: così, le isoterme e le isobare sono casi particolari di trasformazione *reversibile*.

8. Si definisce infatti **reversibile** una trasformazione costituita da una successione continua di stati di equilibrio: la *continuità* consiste nel fatto che le diverse grandezze termodinamiche assumono, tra il valore iniziale e quello finale, tutti i valori intermedi. Si tratta evidentemente di una trasformazione puramente immaginaria: le trasformazioni termodinamiche reali si verificano proprio perché le condizioni

<sup>4</sup> Di per sé, il fatto che la pressione o la temperatura siano univocamente definite non significa che debbano essere necessariamente uguali in tutti i punti del sistema, ma che dal valore assunto in un punto si possano univocamente derivare i valori assunti in ogni altro punto (come nel caso di un liquido in quiete).

<sup>5</sup> Ad esempio nel caso dei motori a combustione interna (a ciclo Otto, a ciclo Diesel, a getto), nel caso dei motori a combustione esterna (macchina a vapore, turbine a gas e a vapore), nel caso delle macchine frigorifere.

per l'equilibrio vengono a un certo punto a mancare, e perché non sono più realizzate fino a che il sistema non raggiunge lo stato finale. Dunque, la probabilità che un sistema evolva reversibilmente da uno stato iniziale  $A$  a uno stato finale  $B$  è zero. Ma è zero anche la probabilità della trasformazione inversa, quella che porta il sistema dallo stato  $B$  allo stato  $A$  passando in ordine inverso attraverso gli stessi stati intermedi: le due trasformazioni, diretta e inversa, si equivalgono, nel senso che nessuna delle due è più probabile dell'altra. Proiettando il film di una ipotetica trasformazione reversibile due volte, una volta nel modo corretto e una volta all'incontrario, e cioè a partire dall'ultimo fotogramma, non avremmo alcuna possibilità di stabilire quale delle due proiezioni rappresenta il processo effettivamente verificatosi.

9. Un fenomeno vistosamente non reversibile è la conversione, per attrito, di energia cinetica macroscopica in energia cinetica del moto di agitazione termica: se un film ci mostrasse, anziché un mattone che scivola lungo un piano orizzontale perdendo velocità e in compenso scaldandosi, un mattone fermo che improvvisamente entra in movimento e prende velocità mentre la sua temperatura diminuisce, non avremmo molti dubbi sul fatto che il film è stato proiettato all'incontrario. Tutti i cosiddetti *effetti dissipativi*, gli effetti cioè di riscaldamento dovuti non a somministrazione di calore, ma, per esempio, ad attrito, viscosità e anelasticità, sono chiaramente irreversibili<sup>6</sup>. Così pure, è chiaramente irreversibile lo spostamento spontaneo di calore per conduzione da un corpo caldo a un corpo freddo. In realtà, *tutte* le trasformazioni termodinamiche, in quanto prodotte da condizioni di squilibrio che determinano in modo univoco l'evoluzione del sistema, sono irreversibili: proiettando all'incontrario il film di una trasformazione reale vedremo *sempre* una trasformazione impossibile.

10. Benché l'idea di trasformazione reversibile sia una pura astrazione (esattamente come l'idea di punto materiale, o di corpo rigido, o di corpo elastico, o di gas perfetto), la trasformazione reversibile rappresenta un limite a cui alcune trasformazioni reali possono indefinitamente avvicinarsi: e rappresenta un modello di grande utilità, perché solo le trasformazioni reversibili, in quanto successioni di stati di equilibrio, possono essere descritte tramite **equazioni di trasformazione** che permettono di prevedere i valori via via assunti, nel corso della trasformazione, dalle variabili termodinamiche. Si noti anche che sono solo le trasformazioni reversibili, in quanto successioni di stati di equilibrio, a poter essere rappresentate graficamente (nel caso dei sistemi termodinamici a due gradi di libertà) in un diagramma di stato.

11. Naturalmente, il fatto che un sistema fisico abbia subito una trasformazione irreversibile *non significa* che il sistema non possa essere riportato allo stato iniziale: ciò è in generale possibile, ma non senza che una qualche traccia di quanto è avve-

---

<sup>6</sup> Il termine «dissipativo» sta ad indicare che l'energia subisce una sorta di degradazione, passando da forme più utilizzabili per la produzione di lavoro macroscopico a forme meno utilizzabili. Si veda al riguardo il punto 2 a pag. 188.

nuto resti nei sistemi con cui il sistema considerato ha interagito, cosicché alla fine lo stato complessivo dell'universo risulterà comunque diverso da quello iniziale. Lo stabilisce il secondo principio della termodinamica.

12. Chiameremo **quasistatica** una trasformazione in cui gli stati intermedi sono praticamente indistinguibili da stati di equilibrio: una tale trasformazione è senz'altro schematizzabile come reversibile. Questa idea di «stato di quasi equilibrio» richiede però di essere meglio precisata. Ad esempio, un lento, lentissimo scivolamento, l'una sull'altra, di due superfici a contatto in presenza di attrito *non* è un fenomeno quasistatico. Analogamente, un flusso di calore molto lento potrebbe non essere un fenomeno quasistatico. Chiameremo **stati di quasi equilibrio** quelli in cui viene a trovarsi, durante una trasformazione termodinamica, un sistema fisico quando variazioni molto piccole nella condizioni che determinano lo squilibrio (pressione esercitata sul sistema, temperatura dei corpi a contatto, altro) sono in grado di arrestare la trasformazione, o di invertirne la direzione. È allora chiaro, da un lato, che una trasformazione quasistatica è senz'altro una trasformazione sempre molto lenta. Ma è anche chiaro che *non tutte le trasformazioni molto lente possono essere considerate quasistatiche*, perché la lentezza della trasformazione non implica che gli stati intermedi siano necessariamente stati di quasi-equilibrio, nel senso appena precisato. Ad esempio, la diffusione di un gas in un altro, la dissoluzione di un sale in acqua fino alla saturazione, l'espansione di un gas attraverso un setto poroso, lo spostamento di calore da un ambiente caldo a uno freddo attraverso una parete di separazione, possono essere processi molto lenti anche se le differenze di pressione, o di concentrazione, o di temperatura da cui tali processi derivano sono grandi. Nel qual caso, piccole variazioni nei valori di tali grandezze non avrebbero alcun effetto sulla direzione della trasformazione: si tratta cioè di processi *non quasistatici anche se estremamente lenti*.

13. Si osservi da ultimo che il fatto che un dato sistema subisca una trasformazione quasistatica non implica che siano quasistatiche anche le trasformazioni dei sistemi che interagiscono col sistema in questione, o che includono il sistema in questione. Esempio: trasmissione estremamente lenta di calore, attraverso una parete coibente, tra due gas,  $A$  e  $B$ , a temperatura molto diversa. La trasformazione del gas  $A$  è quasistatica, la trasformazione del gas  $B$  pure, esattamente come se la lentezza del processo fosse dovuta a un piccolissimo valore delle differenza di temperatura tra i due gas: in effetti, piccole variazioni nella temperatura delle due superfici della parete potrebbero invertire, in seno ai due gas, la direzione del flusso di calore (dalla parete al gas invece che dal gas alla parete, o viceversa). Invece, il processo subito dalla parete di separazione (o dall'intero sistema  $A + B +$  parete) con l'azzeramento della differenza di temperatura tra le sue due facce *non è*, anche se estremamente lento, un processo quasistatico: piccole variazioni nel valore della temperatura delle due superfici non possono evidentemente arrestare il flusso di calore attraverso la parete, o invertirne la direzione.