

stato iniziale A a uno stato finale B . Applicando a questa trasformazione la disuguaglianza [13.1] otteniamo

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A).$$

Siccome il sistema riceve calore solamente da una sorgente a temperatura costante, possiamo portare fuori del segno di integrale il fattore $1/T$; troviamo allora

$$Q = \int_A^B dQ \leq T\{S(B) - S(A)\}. \quad [17.3]$$

Otteniamo così un limite superiore per la quantità di calore che il sistema può ricevere dai corpi che lo circondano. Se la trasformazione da A a B è reversibile, nella [13.1] vale il segno di uguaglianza, e quindi anche nella [17.3]. In questo caso la [17.3] dà esattamente la quantità di calore ricevuta dal sistema durante la trasformazione.

Se poniamo $\Delta U = U(B) - U(A)$, dalle formule [17.2] e [17.3] otteniamo

$$L \leq U(A) - U(B) + T\{S(B) - S(A)\}. \quad [17.4]$$

Questa disuguaglianza pone un limite superiore alla quantità di lavoro che può essere ottenuta durante la trasformazione da A a B . Se la trasformazione è reversibile, vale il segno di uguaglianza, e il lavoro compiuto è uguale al limite superiore.

Supponiamo ora che le temperature degli stati iniziali e finali A e B siano le stesse e siano uguali alla temperatura T dell'ambiente. Definiamo una funzione F del sistema nel modo seguente:

$$F = U - TS. \quad [17.5]$$

Introducendo questa funzione F , che è chiamata *energia*

17. L'ENERGIA LIBERA [Helmholtz]

In un sistema puramente meccanico, il lavoro esterno L compiuto durante una trasformazione è uguale alla variazione di energia ΔU cambiata di segno, cioè

$$L = -\Delta U. \quad [17.1]$$

Per i sistemi termodinamici non vi è una relazione così semplice tra il lavoro compiuto e la variazione di energia, perché l'energia può essere scambiata tra il sistema e i corpi che lo circondano sotto forma di calore. Si ha invece l'equazione che traduce il primo principio della termodinamica [3.5], che può scriversi nella forma

$$L = -\Delta U + Q. \quad [17.2]$$

Molte trasformazioni di sistemi termodinamici si effettuano mentre il sistema si trova in contatto termico con i corpi che lo circondano, cosicché avvengono scambi di calore. In questo caso L può essere più grande o più piccolo di $-\Delta U$, secondo che il sistema assorba o ceda calore.

Supponiamo ora che il nostro sistema s sia in contatto termico con l'ambiente che si trova uniformemente alla temperatura T , e consideriamo una trasformazione da uno

libera del sistema, la [17.4] diviene

$$L \leq F(A) - F(B) = -\Delta F, \quad [17.6]$$

dove vale il segno di uguaglianza se la trasformazione è reversibile.

Il contenuto della [17.6] può essere espresso a parole nel modo seguente:

“Se un sistema compie una trasformazione reversibile da uno stato iniziale A a uno stato finale B — entrambi alla temperatura dell'ambiente — scambiando calore solo con l'ambiente, il lavoro che esso compie durante la trasformazione è uguale alla diminuzione della sua energia libera. Se la trasformazione è irreversibile, la diminuzione di energia libera è solamente un limite superiore per il lavoro compiuto dal sistema.”¹

Confrontando la [17.6] con la [17.1], che è valida solamente per sistemi puramente meccanici, vediamo che, per i sistemi termodinamici che possono scambiare calore con i corpi che li circondano, l'energia libera assolve un compito analogo a quello dell'energia per i sistemi meccanici. La differenza principale sta nel fatto che nella [17.1] vale sempre il segno di uguaglianza, mentre nella [17.6] il segno di uguaglianza vale solo per le trasformazioni reversibili.

Consideriamo ora un sistema dinamicamente (non termicamente) isolato, un sistema cioè che non possa scambiare energia sotto forma di lavoro con i corpi che lo circondano. In tali condizioni, il sistema può compiere soltanto trasformazioni isocore.

Se in ogni istante la pressione è la stessa per tutte le

¹ Molto spesso questa proposizione viene enunciata nel modo seguente:

“Quando un sistema compie una trasformazione isoterma, il lavoro L da esso compiuto non può mai superare la variazione ΔF della sua energia libera cambiata di segno, ed è uguale a $-\Delta F$ se la trasformazione è reversibile.”

La nostra formulazione è più generale, in quanto essa è valida non solo per trasformazioni isoterme, ma anche per trasformazioni durante le quali il sistema assume temperature diverse dalla temperatura T dell'ambiente negli stati intermedi, purché gli scambi di calore avvengano solamente con l'ambiente che si trova uniformemente alla temperatura T .

parti del sistema e questo può compiere lavoro solamente per mezzo delle forze dovute alla pressione sulle pareti, allora il sistema è dinamicamente isolato quando è posto in un recipiente a volume costante. In altri casi, l'isolamento dinamico può richiedere degli accorgimenti più complicati.

Facciamo l'ipotesi che il nostro sistema, pur essendo dinamicamente isolato, sia in contatto termico con l'ambiente e che la sua temperatura sia uguale alla temperatura T dell'ambiente. Per una qualunque trasformazione del sistema, abbiamo $L = 0$; otteniamo allora dalla [17.6]

$$0 \leq F(A) - F(B),$$

ossia

$$F(B) \leq F(A). \quad [17.7]$$

Ciò vuol dire che, se un sistema è in contatto termico alla temperatura T con i corpi che lo circondano, e se è dinamicamente isolato in modo da non poter compiere o assorbire lavoro esterno, la sua energia libera non può aumentare durante una trasformazione. Di conseguenza, se l'energia libera è minima, il sistema è in uno stato di equilibrio stabile; infatti, se così non fosse, ogni trasformazione dovrebbe produrre un aumento di energia libera, il che sarebbe in contraddizione con la [17.7].

Nel caso dei sistemi meccanici si ha equilibrio stabile quando è minima l'energia potenziale. Siccome la condizione per l'equilibrio stabile di un sistema termodinamico posto in un recipiente rigido alla temperatura dell'ambiente è che la sua energia libera sia minima, tale energia viene spesso chiamata *potenziale termodinamico a volume costante*. Si osservi tuttavia che, a rigore, la condizione per la validità della [17.7] non è solo che il volume del recipiente sia costante, ma anche che non vi sia scambio di lavoro esterno tra il sistema e l'ambiente. Se però il sistema si trova a pressione uniforme, le due condizioni si equivalgono.