

12 SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il primo principio della termodinamica stabilisce l'equivalenza fra calore scambiato e lavoro meccanico e quindi che il calore assorbito o ceduto da un sistema termodinamico ne modifica la relativa energia interna, così come accade per effetto di un lavoro meccanico eseguito su o da tale sistema. Tuttavia, il primo principio non esaurisce la descrizione dei processi che coinvolgono scambi di calore o di lavoro col sistema; infatti si possono immaginare numerosi processi che, pur soddisfacendo il primo principio, nella realtà non hanno luogo. Se, ad esempio, si mettono a contatto due corpi a differente temperatura, sebbene il primo principio non vieti tanto il passaggio di quantità di calore dal corpo più caldo a quello più freddo quanto il viceversa, nella pratica il secondo caso non si osserva mai. Analogamente, data una sorgente dalla quale è possibile estrarre del calore, il primo principio consente di stabilire quanto lavoro si ottiene attraverso la trasformazione di una certa quantità di calore ma non pone alcun limite alla possibilità di trasformare in lavoro il calore estratto. Pertanto si potrebbe immaginare un'ipotetica macchina ciclica in grado di trasformare interamente in lavoro il calore estratto da una sorgente praticamente inesauribile, come ad esempio il mare. Tuttavia, nella pratica, si verifica che è impossibile convertire interamente in lavoro quantità di calore prelevato con continuità da una sorgente a temperatura costante¹. Da questi e da altri esempi di processi che, sebbene compatibili con il primo principio della termodinamica, in realtà non si verificano, si evince che in natura esistono delle trasformazioni irreversibili che avvengono sempre in un determinato verso. Il secondo principio della termodinamica rappresenta una legge di carattere sperimentale che trae origine da tale constatazione.

12.1 Enunciati di Kelvin-Planck e di Clausius

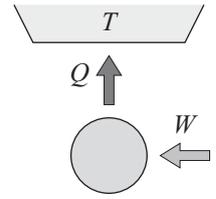
Il *secondo principio della termodinamica* ha due differenti enunciati che derivano dall'osservazione di due diversi fatti sperimentali, tuttavia essi si rivelano tra loro completamente equivalenti. L'*enunciato di Kelvin-Planck* afferma:

“È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia la conversione in lavoro del calore fornito da una sorgente a temperatura uniforme”.

In una espansione isoterma di un gas ideale il gas compie un lavoro W sull'ambiente esterno a spese del calore Q prelevato dall'unica sorgente con la quale il gas è a contatto termico. In questo caso la conversione di calore in lavoro è completa perché, essendo costante l'energia interna, $\Delta U = 0$ e di conseguenza $Q = W > 0$. Tuttavia questo non rappresenta l'unico risultato della trasformazione, poiché lo stato finale del gas è differente da quello iniziale (il volume è aumentato e la pressione è diminuita). Per riportare il sistema nello stato iniziale tramite una generica trasformazione, in modo da realizzare un ciclo termico, occorre assorbire lavoro e cedere calore. Quindi l'enunciato di Kelvin-Planck esclude che in un ciclo realizzato con una sola sorgente

¹ Un ipotetico dispositivo funzionante su questo principio realizzerebbe un *moto perpetuo di seconda specie*, per distinguerlo dal *moto perpetuo di prima specie* che si basa sulla violazione del principio di conservazione dell'energia.

termica tutto il calore Q assorbito da questa venga convertito in lavoro $W > 0$, cioè in lavoro fatto verso l'esterno. Quindi in questa trasformazione per la quale dal primo principio si ha $Q = W$, non può aversi $Q = W > 0$. Ovvero dall'enunciato di Kelvin-Planck segue che in una trasformazione ciclica realizzata con un'unica sorgente, detta *trasformazione ciclica monoterma*, deve risultare:



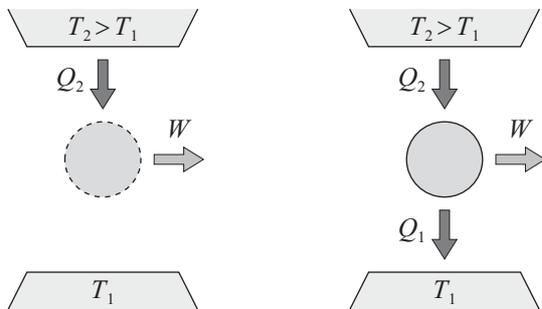
$$Q = W \leq 0,$$

dove Q è il calore scambiato con la sorgente durante il ciclo e W rappresenta il lavoro fatto nel ciclo. Questa disuguaglianza esprime l'impossibilità di ricavare lavoro da un sistema in una trasformazione ciclica con una sola sorgente termica. Se il ciclo è reversibile nella relazione precedente deve necessariamente aversi l'uguaglianza ($Q = W = 0$) perché, se fosse $W < 0$, quando durante il ciclo si inverte il verso di percorrenza si avrebbe $W > 0$ in violazione dell'enunciato di Kelvin-Planck. L'*enunciato di Clausius* nel secondo principio afferma:

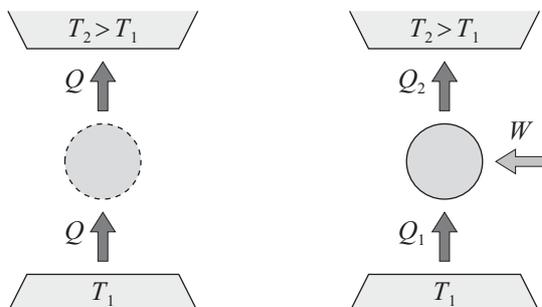
“È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il passaggio di calore da un corpo ad una data temperatura ad un altro a temperatura maggiore”.

Pertanto la trasformazione che determina il passaggio di calore da un corpo ad uno più caldo può avvenire purché tale passaggio non rappresenti l'unico risultato della trasformazione stessa. Infatti in un ciclo frigorifero il calore viene prelevato da una sorgente ad una certa temperatura e trasferito ad un'altra a temperatura maggiore, tuttavia ciò non costituisce l'unico risultato della trasformazione in quanto occorre esercitare del lavoro dall'esterno affinché il ciclo abbia luogo.

Nello schema seguente sono rappresentate, in tratteggio, la trasformazione proibita in base all'enunciato di Kelvin-Planck e la corrispondente trasformazione consentita:



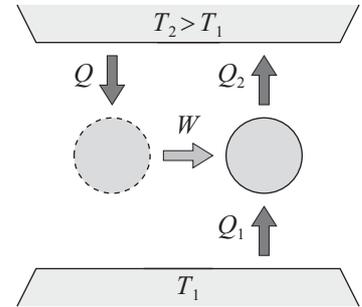
Nello schema seguente sono rappresentate, in tratteggio, la trasformazione proibita in base all'enunciato di Clausius e la corrispondente trasformazione consentita:



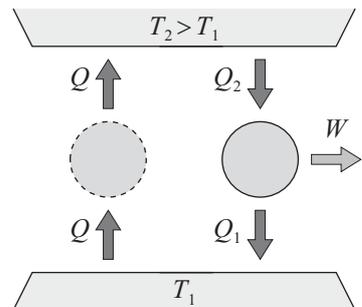
12.2 Equivalenza degli enunciati di Kelvin-Planck e Clausius

Benché le due espressioni del secondo principio appaiano a prima vista scorrelate, è possibile provare che esse esprimono le stesse limitazioni così, ammettendo che uno dei due enunciati non sia valido, ne segue la falsità dell'altro.

Supponiamo, in contraddizione con l'enunciato di Kelvin-Planck, che esista una macchina (tratteggiata in figura), in grado di realizzare un processo ciclico che trasformi integralmente il calore in lavoro. Sia W il lavoro prodotto da tale macchina trasformando il calore Q prelevato da una sorgente a temperatura T_2 . Questo lavoro $W = Q$ può essere adoperato per il funzionamento di una macchina di Carnot operante come una macchina frigorifera che prelevi il calore Q_1 dalla sorgente a temperatura $T_1 < T_2$ e ceda il calore $|Q_2| = Q_1 + W = Q_1 + Q$ alla sorgente a temperatura T_2 . La macchina complessiva, costituita dall'insieme delle due macchine, assorbe Q_1 dalla sorgente a temperatura inferiore T_1 e, senza altri effetti, cede $|Q_2| - Q = Q_1 + Q - Q = Q_1$ alla sorgente a temperatura superiore T_2 , violando l'enunciato di Clausius.



Supponiamo ora che, in contraddizione con l'enunciato di Clausius, esista una macchina che abbia la capacità di trasferire senza alcun altro effetto la quantità di calore Q da una sorgente a temperatura T_1 ad un'altra a temperatura $T_2 > T_1$. In questa condizione, attraverso una macchina di Carnot opportunamente dimensionata, operante tra le temperature T_1 e T_2 , preleviamo la quantità di calore $Q_2 = Q$ dalla seconda sorgente, cedendo Q_1 alla prima, producendo un lavoro per ciclo pari a $W = Q_2 - Q_1 = Q - Q_1$, dove $W > 0$, essendo $Q_2 > |Q_1|$. La macchina complessiva, quindi, converte in lavoro W tutto e solo il calore $Q - Q_1$ prelevato dalla sola sorgente a temperatura T_1 senza altri effetti, contravvenendo pertanto all'enunciato di Kelvin-Planck.



Occorre altresì aggiungere che in tali dimostrazioni si è implicitamente ammesso che le macchine accoppiate compissero lo stesso numero di cicli per unità di tempo, ossia ad un ciclo completo di una corrispondesse un ciclo completo dell'altra. Questa rappresenta un'ipotesi esemplificativa che non modifica, comunque, i risultati ottenuti.

12.3 Irreversibilità e secondo principio della termodinamica

Attraverso il secondo principio della termodinamica si mette in luce il fatto che numerosi fenomeni naturali avvengono in un verso ben preciso e che, di conseguenza, risultano intrinsecamente irreversibili, cioè non è possibile realizzare una combinazione di fenomeni che ripristini esattamente lo stato iniziale. Ad esempio, nel passaggio di calore da un corpo ad un altro a temperatura inferiore il secondo principio della termodinamica vieta il processo inverso, cioè il passaggio di calore dal corpo a temperatura più bassa a quello a temperatura più alta, senza determinare alcuna variazione nel sistema stesso o nell'ambiente circostante. Consideriamo un pendolo che oscilla e che, per effetto degli attriti, riduce progressivamente l'ampiezza delle sue oscillazioni. Anche in questa circostanza il secondo principio della termodinamica impedisce il processo inverso, ossia il ripristino spontaneo dell'ampiezza delle oscillazioni in quanto ciò richiederebbe l'estrazione di calore dall'aria e la sua completa trasformazione in lavoro meccanico.

Cioè bisognerebbe produrre del lavoro facendo uso di una sola sorgente di calore. Si può constatare, quindi, che in ogni trasformazione naturale si esplica la conversione di qualche forma di energia interna con un conseguente aumento della temperatura. Tali trasformazioni risultano irreversibili perché altrimenti si potrebbe trasformare del calore, pari alla variazione di questa energia interna, in lavoro, contravvenendo al secondo principio della termodinamica, il quale afferma che la trasformazione di calore in lavoro non può essere completa. Le limitazioni espresse dal secondo principio della termodinamica sono intimamente connesse alle cause che rendono i processi naturali irreversibili e che determinano, quindi, il verso delle trasformazioni spontanee di un sistema che non si trovi all'equilibrio.

12.4 Teorema di Carnot

Il teorema di Carnot stabilisce la frazione massima del calore assorbito da una macchina termica che può essere trasformato in lavoro; dimostrato da Carnot nel 1824 facendo uso della teoria del calorico, venne successivamente riformulato da Kelvin e Clausius. Questo teorema, conseguenza del secondo principio, può essere considerato come un altro suo enunciato. Il teorema di Carnot afferma:

“Tutte le macchine reversibili operanti fra due medesime temperature hanno lo stesso rendimento; nessuna macchina irreversibile che lavori tra le stesse temperature può avere rendimento maggiore di quello delle macchine reversibili”

Questo teorema contiene due affermazioni che vanno dimostrate successivamente. Consideriamo due macchine reversibili R e R' operanti tra le stesse due temperature T_1 e $T_2 > T_1$, che possono differire per la sostanza usata e per i punti che limitano le trasformazioni e definiscono il ciclo. Supponiamo che i lavori W e W' prodotti dalle due macchine siano uguali. Siano inoltre Q_2 e Q_1 le quantità di calore che la macchina R preleva, rispettivamente, dalla sorgente a temperatura T_2 e cede alla sorgente a temperatura T_1 e siano Q_2' e Q_1' le analoghe quantità di calore per la macchina R' . Poiché $W = W'$, i rendimenti delle due macchine sono:

$$\eta = \frac{W}{Q_2},$$

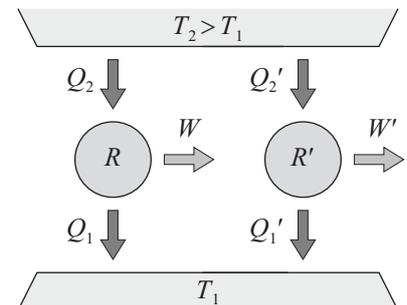
$$\eta' = \frac{W'}{Q_2'} = \frac{W}{Q_2'}$$

dove, dal primo principio, risulta:

$$Q_2 + Q_1 = W = Q_2' + Q_1'.$$

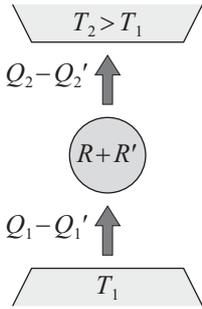
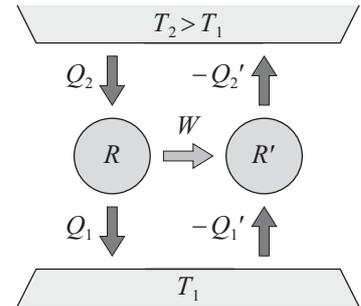
Supponiamo che sia $\eta > \eta'$, cioè

$$Q_2 < Q_2'.$$



Per verificare come tale ipotesi non sia lecita supponiamo di collegare le due macchine in modo che R operi in senso diretto e R' in senso inverso, cosicché il lavoro fornito da R è esattamente uguale a quello assorbito da R' . Dalla relazione precedente e dall'identità dei due lavori segue:

$$Q_1 - Q_1' = Q_2' - Q_2 > 0.$$



Quindi la macchina complessiva, costituita da R e R' accoppiate, assorbe il calore $Q_1 - Q_1' > 0$ dalla sorgente a temperatura T_1 e cede il calore $Q_2' - Q_2 < 0$ alla sorgente a temperatura $T_2 > T_1$ senza scambiare lavoro con l'ambiente circostante. Ciò è in contrasto con il secondo principio espresso attraverso l'enunciato di Clausius, per cui è scorretta l'ipotesi iniziale $\eta > \eta'$. Ripetendo lo stesso ragionamento, supponendo che R' operi in senso diretto e R in senso inverso, si può mostrare che η' non può essere maggiore di η . Si conclude quindi che deve essere necessariamente:

$$\eta = \eta'.$$

Per dimostrare la seconda parte del teorema supponiamo che la macchina R sia irreversibile. Ripetendo il ragionamento precedente si mostra che η_{irr} non può essere maggiore di η_{rev} . D'altra parte, siccome R non può operare nel senso inverso essendo per ipotesi irreversibile, non è possibile provare che η' non può essere maggiore di η_{irr} così, siccome $\eta' = \eta_{rev}$, segue:

$$\eta_{irr} \leq \eta_{rev},$$

che prova la seconda parte del teorema di Carnot.

Pertanto, tutte le macchine termiche reversibili che seguono un ciclo prelevando del calore alla stessa temperatura T_2 e restituendo del calore alla temperatura T_1 hanno il medesimo rendimento, indipendentemente dalla natura e quantità della sostanza che descrive il ciclo e dalle grandezze che variano. Ne segue che il rendimento di una qualsiasi macchina reversibile che opera prelevando del calore alla temperatura T_2 e restituendo del calore alla temperatura T_1 è uguale a quello ricavato per il ciclo di Carnot a gas ideale (11.34):

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

dove T_1 e T_2 sono temperature assolute. Dall'espressione del rendimento per una macchina (11.25) e dal teorema di Carnot si ha:

$$1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

da cui segue:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (12.1)$$

In questa relazione, valida per qualsiasi ciclo che sfrutti le due sorgenti di calore considerate, si ha il segno di uguaglianza se il ciclo è reversibile, come già provato nel caso del ciclo di Carnot e il segno di minore nel caso di un ciclo irreversibile.

12.5 Temperatura termodinamica assoluta

L'indipendenza del rendimento di una macchina reversibile dalla natura della sostanza adoperata e il fatto che tale rendimento dipenda unicamente dalle temperature tra cui opera la macchina, consente l'introduzione di una nuova scala delle temperature esente dai problemi che presenta una qualsiasi scala empirica. Una tale scala, nota come *scala termodinamica assoluta*, venne definita nel 1850 da Kelvin.

Per una macchina termica reversibile che scambi le quantità di calore Q_{rif} e Q con due sorgenti di calore, rispettivamente alle temperature T_{rif} e T dalla (12.1) si ha:

$$\frac{|Q|}{|Q_{rif}|} = \frac{T}{T_{rif}}.$$

Questa identità è soddisfatta da ogni macchina reversibile, indipendentemente dalla sostanza usata. Consideriamo quale temperatura di riferimento T_{rif} , ad esempio, la temperatura del punto triplo dell'acqua, alla quale viene assegnato il valore di $273.16 K$; misuriamo quindi le quantità di calore $Q_{rif} = Q_{pt}$ e Q e valutiamo il rapporto $|Q|/|Q_{pt}|$, allora la temperatura T si calcola con la formula:

$$T = 273.16 K \frac{|Q|}{|Q_{pt}|}. \quad (12.2)$$

La misura della quantità di calore Q e Q_{pt} non richiede l'uso di un termometro, infatti, ad esempio, si possono cedere tali quantità di calore al ghiaccio fondente e misurare le masse m e m_{pt} di acqua di fusione che si formano nei due casi, per cui, dalla (10.6) il rapporto $|Q|/|Q_{pt}|$ coincide col rapporto m/m_{pt} .

A dispetto dei problemi propri delle scale empiriche, in base alle proprietà dei cicli reversibili, questa nuova scala non dipende dalla particolare sostanza termometrica usata. Indipendentemente dal valore concettuale, i termometri basati sul rapporto dei calori scambiati costituiscono l'unico sistema per misurare temperature molto basse, dove i termometri a gas non possono operare non essendo disponibile alcuna sostanza in fase gassosa a bassissime temperature. Quindi, in tali situazioni la temperatura viene dedotta attraverso delle accurate misure del calore scambiato. Con l'introduzione di questa scala termometrica è possibile ridefinire il grado Kelvin come $1/273.16$ della temperatura termodinamica assoluta del punto triplo dell'acqua, misurata con un termometro a ciclo di Carnot. Dalla (12.2) segue che:

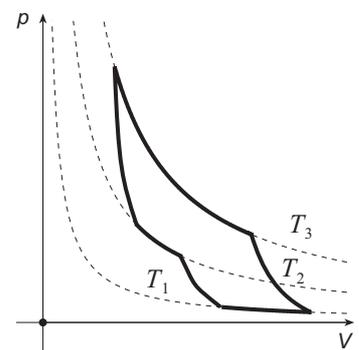
$$0 K = \lim_{Q \rightarrow 0} 273.16 K \frac{|Q|}{|Q_{pt}|}$$

per cui la temperatura $T = 0 K$ corrisponde alla temperatura alla quale una trasformazione isoterma si svolge senza scambio di calore. Pertanto a questa temperatura una isoterma reversibile coincide con un'adiabatica reversibile. La temperatura di $0 K$ è detta *zero assoluto* e si prova che non è fisicamente possibile raggiungerla².

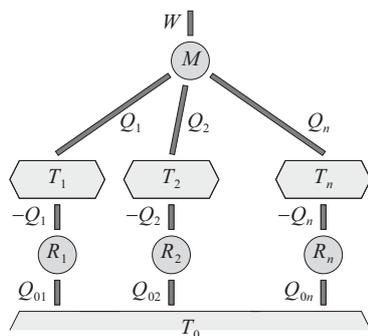
12.6 Disuguaglianza di Clausius

La relazione (12.1), valida per una qualsiasi macchina termica funzionante con due sorgenti di calore alle temperature T_1 e T_2 può essere generalizzata in modo da includere i casi di trasformazioni cicliche effettuate adoperando più di due sorgenti di calore.

Esempio: Il ciclo reversibile eseguito da un gas ideale mostrato in figura sfrutta tre sorgenti di calore e consiste di tre isoterme reversibili e tre adiabatiche reversibili



Consideriamo una macchina termica M che scambi i calori Q_1, Q_2, \dots, Q_n con n sorgenti alle temperature T_1, T_2, \dots, T_n , scambiando contemporaneamente il lavoro W con l'ambiente esterno. Siano R_1, R_2, \dots, R_n , n macchine reversibili operanti tra una sorgente a temperatura T_0 , scambiando rispettivamente i calori $Q_{01}, Q_{02}, \dots, Q_{0n}$ e le sorgenti a temperature T_1, T_2, \dots, T_n , scambiando i calori $-Q_1, -Q_2, \dots, -Q_n$, cioè opposti a quelli scambiati con le stesse sorgenti dalla macchina M . Dalla relazione (12.1) segue che per l' i -esima macchina reversibile risulta:



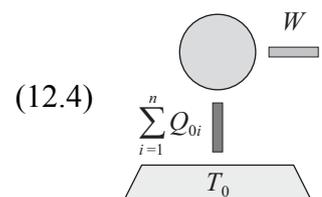
$$\frac{Q_{0i}}{T_0} + \frac{(-Q_i)}{T_i} = 0$$

e, sommando membro a membro tutte le n relazioni che si possono scrivere per le n macchine R_1, R_2, \dots, R_n si ottiene:

$$\frac{1}{T_0} \sum_{i=1}^n Q_{0i} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \tag{12.3}$$

La macchina complessiva costituita da M e dalle n macchine R_1, R_2, \dots, R_n compie una trasformazione ciclica monoterma in quanto sfrutta la sola sorgente alla temperatura T_0 , siccome le altre n sorgenti ricevono tanto calore quanto ne cedono; pertanto la quantità di calore totale scambiata con tale sorgente non può essere positiva:

$$\sum_{i=1}^n Q_{0i} \leq 0,$$



$$\tag{12.4}$$

² Questa proprietà è una conseguenza del *terzo principio della termodinamica*.

dove il segno di uguaglianza vale solo se il ciclo è reversibile, ovvero, poiché R_1, R_2, \dots, R_n sono reversibili, solo se M è una macchina reversibile. Confrontando le relazioni (12.3) e (12.4) si ha:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (12.5)$$

relazione valida per una generica macchina operante tra n sorgenti di calore; il segno di uguaglianza vale solo se la macchina considerata è reversibile.

È possibile considerare un numero infinito di sorgenti di calore le cui temperature differiscono infinitamente poco l'una dalla successiva e che scambiano delle quantità infinitesime di calore dQ col sistema termodinamico considerato. In questo caso il segno di sommatoria deve essere sostituito dal segno di integrale, ottenendo:

$$\oint_{\gamma} \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (12.6)$$

dove il simbolo \oint_{γ} indica che l'integrale è esteso a tutto il ciclo γ descritto dalla macchina

considerata. Le relazioni (12.5) e (12.6) costituiscono l'espressione della *disuguaglianza di Clausius* per una generica macchina; in particolare, se la macchina è reversibile, invertendo tutti i

cicli si ha che tutte le quantità di calore scambiate cambiano di segno e deve essere $\sum_{i=1}^n (-Q_{0i}) \leq 0$.

Ciò comporta l'inversione delle disuguaglianze delle precedenti espressioni e, per ottenere la compatibilità tra le due situazioni deve aversi, necessariamente:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

nel caso discreto e

$$\oint_{\gamma} \frac{dQ}{T} = 0 \quad (12.7)$$

nel caso continuo. Se il processo ciclico è irreversibile si ha la disuguaglianza:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} < 0$$

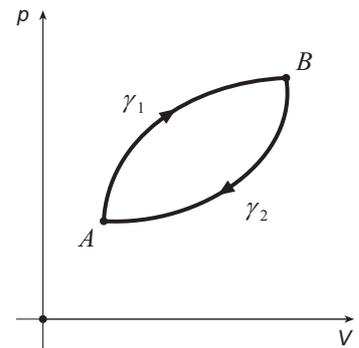
nel caso discreto e

$$\oint_{\gamma} \frac{dQ}{T} < 0 \quad (12.8)$$

nel caso continuo. In tali relazioni la temperatura T è quella della sorgente con la quale si ha lo scambio di calore ed è pari alla temperatura del sistema, gas o altro, che compie il ciclo, solo se il processo è reversibile. Infine i calori sono quelli visti dal sistema e sono quindi positivi se assorbiti dal sistema e negativi se ceduti.

12.7 Entropia

Consideriamo un sistema termodinamico inizialmente nello stato A e supponiamo di portare tale sistema in uno stato B attraverso la trasformazione reversibile γ_1 indicata in figura, dove gli stati del sistema considerato sono indicati, ad esempio, dalle variabili di pressione e volume e di riportarlo, successivamente, allo stato iniziale A mediante la trasformazione reversibile γ_2 , diversa dalla prima. Siccome l'insieme delle due trasformazioni reversibili costituisce un ciclo reversibile, ad esso si può applicare la relazione di Clausius per le macchine reversibili così, dalla (12.7), se γ è il ciclo completo, si ha:



$$\oint_{\gamma} \frac{dQ}{T} = \int_{A \gamma_1}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B \gamma_2}^A \frac{dQ}{T} = 0.$$

In queste espressioni la temperatura T che compare nell'integrale di Clausius è la temperatura della sorgente con la quale il sistema scambia il calore dQ tuttavia, poiché il ciclo è reversibile, T coincide con la temperatura del sistema. Così, nella valutazione dell'integrale si possono adoperare le coordinate termodinamiche del sistema anziché le grandezze caratteristiche delle sorgenti. Relativamente alla trasformazione reversibile γ_2 si ha:

$$\int_{B \gamma_2}^A \frac{dQ}{T} = - \int_{A \gamma_2}^B \frac{dQ}{T},$$

perché cambiando il verso della trasformazione, per ogni tratto infinitesimo di trasformazione, il differenziale dQ cambia segno siccome quello che prima era calore ceduto diventa calore assorbito e viceversa. Pertanto si ha:

$$\int_{A \gamma_1}^B \frac{dQ}{T} = \int_{A \gamma_2}^B \frac{dQ}{T}$$

per qualunque trasformazione reversibile γ_1 e γ_2 che colleghi gli stati A e B . Dall'arbitrarietà delle trasformazioni reversibili γ_1 e γ_2 segue che la quantità $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ non dipende dalla particolare trasformazione reversibile che congiunge gli stati A e B del sistema termodinamico considerato. Possiamo quindi dedurre che esiste una funzione S delle coordinate termodinamiche del sistema tale che la differenza ΔS dei suoi valori calcolati nei due stati di equilibrio B e A è uguale all'integrale considerato:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_{A \gamma}^B \frac{dQ}{T}. \quad (12.9)$$

La funzione di stato S è detta *entropia* del sistema termodinamico considerato. Tale funzione risulta definita dalla precedente relazione a meno di una costante additiva arbitraria; inoltre l'entropia è una grandezza estensiva, nel senso che l'entropia di un sistema costituito da più parti è

pari alla somma dell'entropia delle sue parti. Per una trasformazione infinitesima che implica una variazione infinitesima delle coordinate termodinamiche del sistema risulta:

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Si nota quindi che, sebbene dQ non sia un differenziale esatto, l'indipendenza dell'integrale $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ dalla trasformazione γ tra gli stati A e B , purché γ sia reversibile, fa sì che dQ/T sia un differenziale esatto avendo, a meno di una costante additiva arbitraria, S quale primitiva.

La definizione data per l'entropia consente, naturalmente, la determinazione di variazioni di entropia relativamente a qualunque trasformazione che porti il sistema dallo stato iniziale di equilibrio A allo stato finale di equilibrio B , in quanto tale variazione dipende solo dagli stati A e B e non dalla trasformazione. Per il calcolo si tratta semplicemente di scegliere un'arbitraria trasformazione reversibile che colleghi gli stati A e B . L'unità di misura dell'entropia è J/K .

Esempio: Stabiliamo la variazione di entropia corrispondente ad un'espansione libera di un gas ideale tale da raddoppiare il volume di n moli di gas. Questa trasformazione non è quasi statica né reversibile, sebbene gli stati estremi della trasformazione, A e B , siano di equilibrio; le relative coordinate termodinamiche del sistema sono:

$$A: \quad p_A, V_A, T$$

$$B: \quad p_B = \frac{1}{2} p_A, V_B = 2V_A, T.$$

Ai fini del calcolo della variazione di entropia (12.9) scegliamo una qualsiasi trasformazione reversibile che porti dallo stato A allo stato B . Siccome tali punti si trovano sull'isoterma a temperatura T , la scelta più immediata è la trasformazione isoterma quasi statica, cioè un ramo di iperbole equilatera, allora dalla relazione (11.22) risulta:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_A^B dQ = \frac{1}{T} \int_A^B p dV = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = nR \ln 2.$$

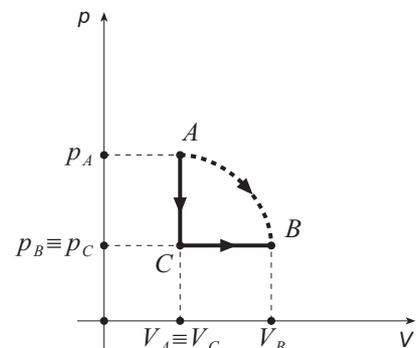
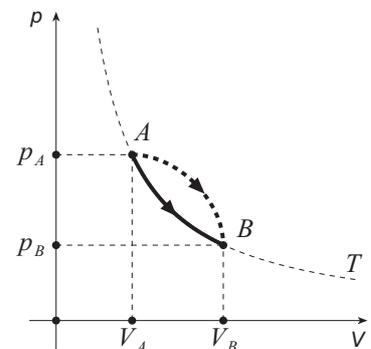
Lo stesso risultato può essere conseguito scegliendo un'altra qualsiasi trasformazione reversibile che colleghi A con B . Consideriamo, ad esempio, una trasformazione isocora che colleghi A con uno stato intermedio C e poi un'isobara che colleghi C con B , allora dalle relazioni (11.9), (11.10) e (11.17) si ha:

$$\begin{aligned} \Delta S = S_B - S_A &= \int_A^C \frac{dQ}{T} + \int_C^B \frac{dQ}{T} = \\ &= \int_A^C n c_v \frac{dT}{T} + \int_C^B n c_p \frac{dT}{T} = n c_v \ln \frac{T_C}{T} + n c_p \ln \frac{T}{T_C} = \\ &= -n c_v \ln \frac{T}{T_C} + n c_p \ln \frac{T}{T_C} = n (c_p - c_v) \ln \frac{T}{T_C} = nR \ln \frac{T}{T_C}; \end{aligned}$$

infine, siccome agli estremi dell'isobara risulta $p_C = p_B$, dalla (11.6) segue:

$$\frac{T}{T_C} = \frac{p_B V_B}{nR} \frac{nR}{p_C V_A} = \frac{V_B}{V_A},$$

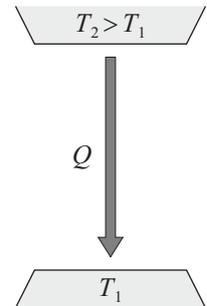
per cui, sostituendo nella relazione precedente, si ha:



$$\Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = R \ln 2.$$

Naturalmente le trasformazioni reversibili adoperate ai fini del calcolo sono trasformazioni ideali che non condividono nulla con la trasformazione reale a parte gli stati iniziale e finale. Notiamo infine che in questa trasformazione spontanea risulta $\Delta S > 0$, cioè l'entropia del sistema è aumentata.

Esempio: Calcoliamo la variazioni di entropia corrispondente al trasferimento di una quantità di calore Q da una sorgente a temperatura T_2 ad una a temperatura $T_1 < T_2$; tale processo è spontaneo e irreversibile. Il sistema è costituito da due parti, la sorgente a temperatura T_1 che assorbe il calore Q e la sorgente a temperatura T_2 che cede il calore Q . La variazione di entropia ΔS del sistema è la somma delle variazioni di entropia ΔS_1 e ΔS_2 delle due sorgenti considerate separatamente. La variazione ΔS_1 della sorgente che assorbe il calore Q è:



$$\Delta S_1 = \int_A^B \frac{dQ}{T_1} = \frac{1}{T_1} \int_A^B dQ = \frac{Q}{T_1},$$

mentre la variazione ΔS_2 della sorgente che cede il calore Q è:

$$\Delta S_2 = \int_A^B \frac{dQ}{T_2} = \frac{1}{T_2} \int_A^B dQ = -\frac{Q}{T_2};$$

sebbene le due sorgenti scambino la stessa quantità di calore in valore assoluto, tale quantità è negativa dal punto di vista della sorgente a temperatura maggiore, $-Q$, in quanto questa sorgente cede del calore ed è positiva dal punto di vista della sorgente a temperatura minore, Q , siccome questa sorgente assorbe del calore. Ne segue che $\Delta S_1 > 0$ e $\Delta S_2 < 0$. La variazione totale di entropia è:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \tag{12.10}$$

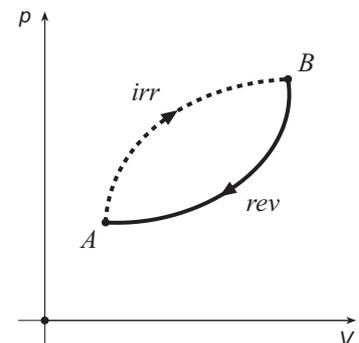
Quindi, anche in questo processo spontaneo risulta $\Delta S > 0$ essendo $T_1 < T_2$, cioè l'entropia complessiva è aumentata.

12.8 L'entropia e il secondo principio della termodinamica

Consideriamo un sistema termodinamico inizialmente in equilibrio nello stato A e supponiamo di portare tale sistema nello stato di equilibrio B attraverso una qualsiasi trasformazione reale (*irr*) e pertanto irreversibile e di riportarlo successivamente allo stato A mediante una trasformazione reversibile (*rev*). Siccome il ciclo completo è formato dalle due trasformazioni, applicando la relazione (12.8) si ha:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} - \int_A^B \frac{dQ}{T} < 0;$$

d'altra parte, dalla (12.9) l'integrale $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ risulta pari alla differenza di entropia $S_B - S_A$, così segue:



$$S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ}{T}.$$

Ciò significa che in una trasformazione reale l'integrale $\int_A^B dQ/T$ non fornisce la variazione di entropia tra i due stati A e B ma un risultato inferiore a tale differenza. Per calcolare $S_B - S_A$ è necessario che l'integrale di Clausius venga calcolato lungo una generica trasformazione reversibile che colleghi i due stati considerati. L'espressione precedente può essere generalizzata ad una qualsiasi trasformazione che colleghi gli stati A e B , nella forma:

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad (12.11)$$

dove l'uguaglianza vale solo nel caso in cui la trasformazione è reversibile. In particolare se il sistema che descrive la trasformazione tra gli stati A e B è isolato termicamente, cioè se la trasformazione è adiabatica, l'integrale al secondo membro della (12.11) è nullo in quanto il sistema non scambia calore con l'ambiente circostante ($dQ = 0$), pertanto:

$$S_B - S_A \geq 0,$$

cioè

$$S_B \geq S_A,$$

ovvero l'entropia di un sistema isolato termicamente non può diminuire, cioè aumenta se la trasformazione è irreversibile e resta costante solo se la trasformazione è reversibile. Questa relazione costituisce il *principio di aumento dell'entropia* e, la corrispondente forma infinitesima

$$dS \geq 0$$

è detta *formulazione matematica del secondo principio della termodinamica*.

Se il sistema non è isolato termicamente, cioè scambia calore con l'ambiente circostante, è possibile considerare un sistema più ampio che comprenda tutte le sorgenti con le quali esso scambia calore; tale sistema coincide quindi con l'universo termodinamico. Per questo sistema risulta:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente}.$$

Tale sistema più ampio è un sistema isolato che subisce una generica trasformazione e pertanto:

$$\Delta S_{univ} \geq 0. \quad (12.12)$$

Siccome l'irreversibilità determina sempre un aumento dell'entropia dell'universo, poiché i processi naturali sono tutti irreversibili, possiamo dedurre che ogni processo naturale si evolve nel verso che determina un aumento dell'entropia dell'universo. Tale evoluzione cessa in corrispondenza della condizione di massima entropia compatibile con le condizioni fisiche dell'universo termodinamico rappresentato dal sistema considerato e dal suo ambiente circostante. Questo stato di massima

entropia corrisponde allo stato di equilibrio stabile. L'aumento di entropia dell'universo in corrispondenza di trasformazioni irreversibili non implica che l'entropia debba necessariamente aumentare in ogni parte del sistema e dell'ambiente circostante. Sono possibili diminuzioni locali di entropia, purché in altre parti si abbiano corrispondenti aumenti di entropia in misura tale da soddisfare la relazione (12.12). Notiamo infine che il principio dell'aumento dell'entropia determina il verso in cui scorre il tempo. Tutte le leggi del moto sono compatibili con un'inversione della direzione del tempo, così come per il primo principio della termodinamica; il secondo principio invece, attraverso il principio di aumento dell'entropia, vieta l'inversione delle trasformazioni naturali e pertanto introduce un'asimmetria tra il passato e il futuro.

12.9 Entropia del gas ideale

Consideriamo la trasformazione che porta n moli di gas ideale da uno stato A ad uno stato B . Dalle relazioni (10.4) e (11.9) segue che il calore infinitesimo dQ scambiato dal gas durante la trasformazione vale:

$$dQ = nc_V dT + dW$$

dove, se si considera una trasformazione reversibile che collega i due stati A e B del gas, il lavoro dW può esprimersi, punto per punto, attraverso la relazione (11.6):

$$dW = pdV = nRT \frac{dV}{V},$$

per cui la variazione infinitesima dS dell'entropia del gas vale:

$$dS = \frac{dQ}{T} = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

Pertanto, supponendo che il calore specifico molare c_V sia indipendente dalla temperatura, dalle relazioni (11.17) e (11.18) si ha:

$$\begin{aligned} S_B - S_A &= \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_{T_A}^{T_B} nc_V \frac{dT}{T} + \int_{V_A}^{V_B} nR \frac{dV}{V} = nc_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} = \\ &= nc_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nc_p \ln \frac{V_B}{V_A} - nc_V \ln \frac{V_B}{V_A} = nc_V \left[\ln \frac{T_B}{T_A} + \gamma \ln \frac{V_B}{V_A} - \ln \frac{V_B}{V_A} \right] = \\ &= nc_V \ln \frac{T_B V_B^{\gamma-1}}{T_A V_A^{\gamma-1}}. \end{aligned} \quad (12.13)$$

In particolare, in una trasformazione isoterma $T_B = T_A$, così dalle relazioni (11.18) e (11.6) la (12.13) si esprime come:

$$S_B - S_A = nc_V \ln \frac{V_B^{\gamma-1}}{V_A^{\gamma-1}} = nc_V (\gamma - 1) \ln \frac{V_B}{V_A} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = nR \ln \frac{\frac{nRT_B}{p_B}}{\frac{nRT_A}{p_A}} = nR \ln \frac{p_A}{p_B}.$$

Per una trasformazione isocora $V_B = V_A$, così dalla (11.6) la (12.13) diventa:

$$S_B - S_A = nc_V \ln \frac{T_B}{T_A} = nc_V \ln \frac{\frac{p_B V_B}{nR}}{\frac{p_A V_A}{nR}} = nc_V \ln \frac{p_B}{p_A}. \quad (12.14)$$

Infine, in una trasformazione isobara $p_B = p_A$, così dalle relazioni (11.6) e (11.17), la (12.13) diventa:

$$\begin{aligned} S_B - S_A &= nc_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} = nc_V \ln \frac{\frac{p_B V_B}{nR}}{\frac{p_A V_A}{nR}} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} = \\ &= nc_V \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) + nR \ln \frac{V_B}{V_A} = n(c_V + R) \ln \frac{V_B}{V_A} = nc_p \ln \frac{\frac{nRT_B}{p_A}}{\frac{nRT_A}{p_A}} = \\ &= nc_p \ln \frac{T_B}{T_A}. \end{aligned} \quad (12.15)$$

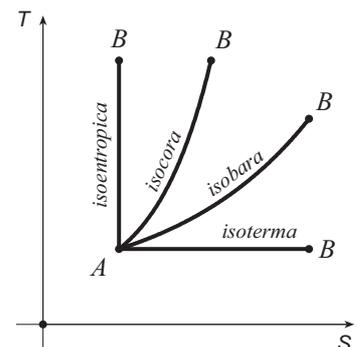
Siccome l'entropia è una funzione di stato, può essere scelta quale variabile indipendente per la descrizione, unitamente ad un'altra variabile indipendente opportunamente scelta, dello stato termodinamico di un sistema. Generalmente la coppia di variabili scelte quali coordinate termodinamiche è (S, T) . Nel piano (S, T) una trasformazione isoterma reversibile è rappresentata con un segmento di retta parallelo all'asse orizzontale e compreso tra i punti estremi della trasformazione; dalla relazione (12.14) segue che la temperatura, in uno stato intermedio di una trasformazione isocora reversibile da uno stato A ad uno stato B vale:

$$T = T_A e^{\frac{S-S_A}{nc_V}}$$

per cui tale trasformazione è rappresentata nel piano (S, T) tramite un'esponenziale; analogamente, dalla (12.15) una trasformazione isobara reversibile è rappresentata nel piano (S, T) dall'esponenziale:

$$T = T_A e^{\frac{S-S_A}{nc_p}},$$

che, dalla disuguaglianza (11.12) è caratterizzato da una pendenza



inferiore a quella della corrispondente alla trasformazione isocora; infine in una trasformazione adiabatica reversibile, non essendoci scambio termico con l'ambiente circostante, la variazione di entropia è nulla, per tale motivo una trasformazione adiabatica è detta anche *isoentropica* ed è rappresentata, nel piano (S, T) , da un segmento di retta parallelo all'asse verticale e compreso tra i punti estremi della trasformazione.

Siccome durante una trasformazione reversibile il calore scambiato dQ è pari a TdS , la quantità di calore complessivamente scambiata nel passaggio reversibile da uno stato A ad uno stato B vale:

$$Q = \int_A^B T dS \quad (12.16)$$

che, nel piano (S, T) corrisponde all'area della superficie sottesa dalla curva che in tale piano rappresenta la trasformazione considerata. In particolare il calore scambiato è assorbito, passando da A a B , con $S_B > S_A$ e ceduto passando da B ad A , con $S_A > S_B$.

Esempio: (*Rappresentazione del ciclo di Carnot nel piano entropia-temperatura*) Nel piano (S, T) il ciclo di Carnot ha la forma di un rettangolo e dalla relazione (12.16) l'area delimitata dal ciclo è pari alla somma $Q_1 + Q_2$ dei calori complessivamente scambiati durante tale ciclo; questa somma è positiva se il ciclo è percorso in senso orario, negativa altrimenti. Per il primo principio, tale area rappresenta anche il lavoro compiuto. Ciò consente di ricavare il rendimento della macchina attraverso questo grafico come il rapporto dell'area racchiusa dal ciclo (pari a W) e l'area sottesa dalla curva superiore (pari a Q). Il calore assorbito nel ciclo vale:

$$Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$$

e il calore ceduto è:

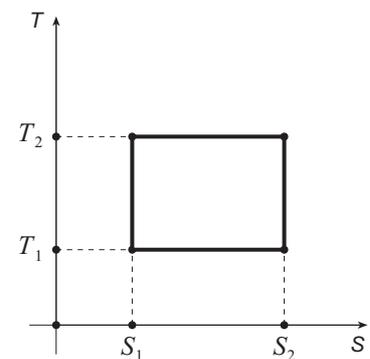
$$Q_1 = T_1(S_1 - S_2),$$

per cui il calore complessivamente scambiato nel ciclo, pari al lavoro compiuto, è:

$$Q = Q_1 + Q_2 = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1) = W$$

e, in accordo con la (11.34) il rendimento vale:

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{(T_2 - T_1)(S_2 - S_1)}{T_2(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$



12.10 Entropia ed energia utilizzabile

Nei precedenti esempi si è mostrato che in corrispondenza di una trasformazione irreversibile di un sistema aumenta l'entropia dell'universo e, contemporaneamente, si osserva una riduzione della capacità dell'universo a compiere lavoro meccanico. Infatti è possibile provare che ogni qualvolta ha luogo una trasformazione irreversibile è come se una quantità di energia fosse convertita da una forma adoperabile ai fini dell'esecuzione del lavoro ad una forma di energia completamente inutilizzabile a tali scopi. Questa energia E_{in} è pari a:

$$E_{in} = T_0 \Delta S_{univ},$$

in cui T_0 è la temperatura della sorgente di calore a temperatura più bassa e ΔS_{univ} è la variazione di entropia dell'universo provocata dalla trasformazione irreversibile.

Esempio: Consideriamo l'espansione libera di n moli di gas ideale dal volume V_A al volume V_B ; la corrispondente variazione di entropia del gas, uguale a quella dell'universo a causa dell'adiabaticità del processo vale, dalla (12.13):

$$\Delta S_{univ} = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_{T_A}^{T_B} n c_V \frac{dT}{T} + \int_{V_A}^{V_B} nR \frac{dV}{V} = n c_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Il medesimo risultato, cioè la variazione del volume del gas da V_A a V_B , si sarebbe potuta conseguire tramite una trasformazione isoterma reversibile in cui il gas assorbe un certo calore Q alla temperatura T , producendo il lavoro dato dalla (11.22):

$$W_R = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Tuttavia nel caso dell'espansione libera il gas non produce lavoro e non scambia calore, quindi $W = Q = 0$, per cui la differenza E_{in} tra il lavoro W_R che si sarebbe ottenuto operando reversibilmente tra i medesimi stati A e B e il lavoro effettivamente ottenuto vale:

$$E_{in} = W_R - W = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} = T \Delta S_{univ}.$$

Esempio: Consideriamo il trasferimento di una certa quantità di calore Q da una sorgente a temperatura T_2 ad una temperatura $T_1 < T_2$. Dalla relazione (12.10) la corrispondente variazione di entropia dell'universo, costituito dalle due sorgenti, vale:

$$\Delta S_{univ} = Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Lo stesso risultato, cioè il passaggio del calore Q dalla sorgente a temperatura T_2 a quella a temperatura T_1 , poteva ottenersi con una macchina di Carnot operante tra le medesime sorgenti; in tal caso, allo scambio di una quantità di calore Q dalla sorgente a temperatura più alta a quella a temperatura più bassa corrisponderebbe un lavoro verso l'esterno che, dalle relazioni (11.32) e (11.34), è pari a:

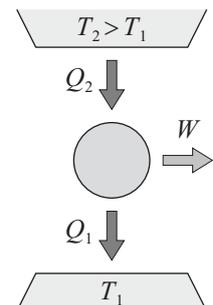
$$W_R = Q\eta = \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) Q.$$

Il lavoro W prodotto in corrispondenza del passaggio irreversibile di calore tra le due sorgenti è nullo, così l'energia inutilizzabile in questo caso vale:

$$E_{in} = W_R - W = Q \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) = T_1 Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = T_1 \Delta S_{univ}.$$

Esempio: Consideriamo una macchina ciclica che opera tra le sorgenti T_2 e $T_1 < T_2$. Poiché l'entropia è una funzione di stato la variazione di entropia della macchina che descrive il ciclo è ovviamente nulla. L'ambiente è costituito dalle due sorgenti per cui la variazione di entropia in un ciclo ΔS_1 della sorgente che assorbe il calore Q_1 è:

$$\Delta S_1 = \int_A^B \frac{dQ}{T_1} = \frac{1}{T_1} \int_A^B dQ = -\frac{Q_1}{T_1};$$



il segno negativo è relativo al fatto che $Q_1 < 0$ essendo calore ceduto dal sistema, tuttavia dal punto di vista della sorgente a temperatura T_1 è calore assorbito per cui, secondo la convenzione, deve essere positivo, $-Q_1 > 0$. La variazione di entropia ΔS_2 della sorgente che cede il calore Q_2 è, in un ciclo:

$$\Delta S_2 = \int_A^B \frac{dQ}{T_2} = \frac{1}{T_2} \int_A^B dQ = -\frac{Q_2}{T_2};$$

anche in questo caso il segno negativo è relativo al fatto che $Q_2 > 0$ essendo calore assorbito dal sistema ma, dal punto di vista della sorgente a temperatura T_2 è calore ceduto, per cui deve essere negativo, $-Q_2 < 0$. La variazione complessiva di entropia è:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right).$$

Inoltre, dal primo principio della termodinamica, il lavoro svolto dalla macchina in un ciclo è:

$$W = Q_1 + Q_2;$$

d'altra parte una macchina reversibile che opera tra le stesse sorgenti produce un lavoro W_R che, dalla (11.32) è pari a:

$$W_R = Q_2 \eta = Q_2 \left(1 + \frac{T_1}{T_2}\right),$$

così l'energia utilizzabile vale:

$$E_{in} = W_R - W = Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) - (Q_1 + Q_2) = Q_2 - Q_2 \frac{T_1}{T_2} - Q_1 - Q_2 = -Q_1 - Q_2 \frac{T_1}{T_2} = T_1 \left[-\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right)\right] = T_1 \Delta S_{univ}.$$

L'espressione ottenuta in questi esempi è valida per qualunque processo irreversibile. Siccome tutte le trasformazioni naturali sono irreversibili, segue che l'energia diviene continuamente inutilizzabile per l'esecuzione di lavoro; tale osservazione va sotto il nome di *principio di degradazione dell'energia*. Formulato originariamente da Kelvin, esso consente di dare un'importante interpretazione dell'entropia, cioè la variazione di tale grandezza in una trasformazione fornisce una misura dell'energia non più utilizzabile per compiere del lavoro. Tale energia non va considerata come persa, in quanto per il primo principio della termodinamica la conservazione dell'energia deve sempre essere soddisfatta, ma come energia trasformata in una forma non più utilizzabile per produrre lavoro meccanico e, in un certo senso, sprecata. Nelle trasformazioni reversibili, siccome la variazione di entropia è nulla, risulta nulla anche l'energia E_{in} . Pertanto la conversione più efficiente di energia interna in lavoro meccanico si ottiene utilizzando una trasformazione o un ciclo reversibile.

