

# Secondo Principio della Termodinamica

## Indice generale

Introduzione.....	2
Definizioni storiche.....	2
Teorema di Carnot.....	4
Temperatura assoluta.....	5
Integrale di Clausius.....	6
Esempi.....	8
Espansione libera.....	8
Trasferimento di calore.....	9
Definizione di Entropia.....	10
Interpretazione dell'entropia.....	12
Esempi.....	13
Corpo solido.....	14
Gas perfetto.....	14
Gas reale.....	15
Sbarretta lontana dall'equilibrio.....	15
Approccio formale.....	17
Secondo principio della termodinamica.....	18
Entropia come variabile di stato.....	19
Entropia del ciclo di Carnot.....	20
Bibliografia.....	22

## Introduzione

Il primo principio della termodinamica estende il concetto di conservazione dell'energia, sancendo l'equivalenza tra energia e calore. Tale equivalenza non è però simmetrica, perché se è facile convertire del lavoro in calore, il viceversa in genere non è vero, ovvero non è possibile convertire interamente del calore in lavoro.

L'argomento è collegato alla questione dei **fenomeni spontanei**. Ad esempio, al di sopra dello zero termico, lo scioglimento di un cubetto di ghiaccio assorbe una certa quantità di calore dall'ambiente (che si raffredda), necessario per la transizione di fase (calore latente). Il viceversa (a parità di condizioni) non avviene, ovvero: non vediamo mai l'ambiente riscaldarsi per sottrarre calore a dell'acqua e trasformarla in ghiaccio. Eppure entrambi i processi soddisfano il primo principio della termodinamica (i.e. l'energia si conserva).

Per risolvere il problema dobbiamo tirare in ballo il secondo principio della termodinamica, che spiega perché alcuni fenomeni sono spontanei mentre altri richiedono lavoro per verificarsi (esempio: produrre del ghiaccio tramite una macchina frigorifera). Il secondo principio della termodinamica serve anche a derivare le leggi che limitano il rendimento di una macchina termica reale, nonché a spiegare perché il tempo scorre in un'unica direzione. In altre parole: spontaneità di un processo, rendimento termico e direzione del tempo sono tutti concetti correlati tra loro.

## Definizioni storiche

Per ragioni storiche il secondo principio della termodinamica è stato formulato in modi diversi, ma è facile dimostrare che tali formulazioni sono equivalenti tra loro.

**Enunciato di Clausius:** è impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia di far passare del calore da una sorgente fredda ad una calda

**Enunciato di Kelvin:** è impossibile costruire una macchina termica ciclica il cui unico risultato sia la trasformazione di calore in una uguale quantità di lavoro

*Esempio:* l'enunciato di Clausius dice che il calore non passa spontaneamente da un corpo freddo ad uno caldo. Se però utilizzo un frigorifero posso raffreddare un corpo già freddo (l'interno del frigorifero) per scaldarne uno più caldo (l'ambiente). L'enunciato di Clausius è verificato, infatti il processo non ha come unico risultato la trasmissione di calore, ma anche il consumo energetico del frigorifero.

Per dimostrare l'equivalenza dei due principi si procede per assurdo, ovvero: se si ipotizza che uno dei due enunciati è falso si ottiene che anche l'altro è falso, e viceversa (rimandiamo ad altri testi per tale dimostrazione). Conseguentemente, se i due enunciati sono equivalenti, in qualche modo essi sono espressione dello stesso concetto ... ma quale? Per capirlo proviamo ad esprimere gli enunciati in modo sintetico:

**Clausius in breve:** il passaggio di calore da caldo a freddo è *naturale* (ma non viceversa)

**Kelvin in breve:** la conversione di lavoro in calore è *naturale* (ma non viceversa)

Quando affermiamo che un fenomeno avviene in modo *naturale* intendiamo che, affinché avvenga il processo inverso, deve succedere anche "qualcos'altro", ovvero deve esserci una *causa* esterna. Ciò non significa che il processo inverso sia *impossibile*, ma solo che affinché un processo proceda nella direzione opposta a quella *naturale* serve una causa, come ad esempio il consumo di energia (lavoro fornito al sistema).

E' normale a questo punto essere perplessi sul concetto di "unico risultato". Come facciamo a sapere se sta succedendo "qualcos'altro"? Chi decide "cosa" deve essere questo "altro processo"? Ad esempio, è possibile far passare del calore da una sorgente fredda ad una calda decidendo che l'*altro risultato* sia il battito di ali di una farfalla in Giappone? Per rispondere a quesiti di questo tipo vediamo un esempio relativo all'enunciato di Kelvin.

*Esempio:* consideriamo una macchina termica **reale** che converte calore in lavoro, ovvero: la macchina assorbe un calore  $Q_c$  (*c* come *caldo*) e cede parte di questo calore, indicato da  $Q_f$ , all'ambiente (*f* come *freddo*). Per il primo principio della termodinamica ad ogni ciclo la macchina produce il lavoro  $W = Q_c - Q_f$  (calori senza segno). Se esistesse un dispositivo tecnologico in grado di ridurre a zero lo "spreco" di calore  $Q_f$ , otterrei  $W = Q_c$  e violerei apparentemente il principio di Kelvin. Ma tale dispositivo tecnologico dovrebbe pur attingere energia da qualche parte. Potrei prendere tale energia da una fonte esterna, ma così facendo la fornitura di energia sarebbe proprio "l'altro effetto" richiesto dall'enunciato di Kelvin. Allora potrei pensare di alimentare il dispositivo usando un po' di calore preso dalla sorgente calda, oppure di sottrarre un po' del lavoro prodotto  $W$  ed usarlo per alimentare il dispositivo. In questo modo non ci sarebbe alcuna violazione dell'enunciato di Kelvin, perché posso pensare all'insieme "macchina termica più dispositivo" come una nuova macchina termica. Ma il lavoro  $W$  prodotto dalla "macchina con dispositivo" sarebbe minore del  $Q_c$  iniziale, perché parte del calore (o del lavoro) verrebbe consumato per alimentare il dispositivo, per cui di fatto non si avrebbe la conversione di *tutto* il calore  $Q_c$  in lavoro.

## Teorema di Carnot

Una delle prime conseguenze del secondo principio della termodinamica è il teorema di Carnot. Il teorema confronta il rendimento di una macchina termica reale con quello di una macchina di Carnot, ovvero una macchina ideale non realizzabile nella realtà [3].

Attraverso alcuni semplici ragionamenti Carnot giunse alla conclusione che:

**Date due sorgenti a temperatura  $T_c$  e  $T_f$ , una qualsiasi macchina termica reale funzionante scambiando calore con tali sorgenti avrà rendimento minore o uguale a quello di una macchina di Carnot ideale funzionante tra le stesse sorgenti**

Carnot precisò anche che l'uguaglianza vale solo se la macchina reale lavora in modo *reversibile*, per cui il **rendimento** di una generica macchina reale vale:

$$\text{(I)} \quad \eta = 1 - (Q_f / Q_c) \leq 1 - (T_f / T_c) \quad (\text{calori senza segno})$$

La dimostrazione è piuttosto semplice: si immagina di avere due macchine termiche, una reale e una ideale, funzionanti entrambi assorbendo la medesima quantità calore  $Q_c$  ( $Q_{c1} = Q_{c2}$ ) dalla sorgente calda. Entrambe le macchine producono lavoro ( $W_1 \neq W_2$ ) e cedono calore alla sorgente fredda ( $Q_{f1} \neq Q_{f2}$ ). Assumendo che la macchina 1 sia reale e che la macchina 2 sia ideale, si suppone (per assurdo) che sia  $\eta_1 > \eta_2$ , ovvero che  $W_1 > W_2$ .

Ma la macchina 2, essendo ideale, può essere invertita e usata per assorbire il calore  $Q_{f2}$  dalla sorgente fredda (consumando il lavoro  $W_2$ ) per cedere il calore  $Q_c$  alla sorgente calda. Siccome abbiamo  $W_1 > W_2$ , possiamo alimentare la macchina 2 con parte del lavoro prodotto dalla macchina 1. Così facendo la sorgente calda diventerebbe inutile, perché ad ogni ciclo cederebbe il calore  $Q_c$  alla macchina 1, per poi ricevere lo stesso calore dalla macchina 2.

Ciò significa le due macchine potrebbero essere pensate come un unico dispositivo che produce lavoro (pari alla differenza  $W_1 - W_2$ ) semplicemente assorbendo calore dalla sorgente fredda (pari alla differenza  $Q_{f2} - Q_{f1}$ ), il che violerebbe il secondo principio della termodinamica (enunciato di Kelvin).

**Nota:** per dimostrare completamente il teorema di Carnot bisognerebbe anche ragionare sul caso opposto, ovvero ipotizzare che la macchina 1 sia ideale e che 2 sia reale. Si tratta di un ragionamento del tutto simile a quello appena visto, che lasciamo al lettore.

Applicando il teorema di Carnot ad una macchina frigorifera si trova invece il limite massimo del **coefficiente di prestazione** (COP), che altro non è che il rendimento di una macchina frigorifera (chiamato COP per ragioni storiche):

$$(II) \quad \zeta = Q_f / (Q_c - Q_f) \leq T_f / (T_c - T_f) \quad (\text{calori senza segno})$$

Come vedremo nei prossimi capitoli, il teorema di Carnot permette di esprimere il secondo principio della termodinamica in forma sintetica, aprendo la strada al concetto di entropia.

## Temperatura assoluta

Partendo dall'espressione I del massimo rendimento possibile, ed esplicitando il valore assoluto per ricordare che i calori sono tutti positivi, si ottiene:

$$- (|Q_f| / |Q_c|) \leq - (T_f / T_c) \quad \rightarrow \quad (|Q_f| / |Q_c|) \geq (T_f / T_c)$$

Ragionando allo stesso modo sull'espressione II per il rendimento "inverso" (COP):

$$|Q_f| / (|Q_c| - |Q_f|) \leq T_f / (T_c - T_f) \quad \rightarrow \quad (|Q_f| / |Q_c|) \leq (T_f / T_c)$$

Se esprimiamo le due relazioni di destra adottando la convenzione standard, ovvero "calore positivo se entra nel sistema, negativo se esce dal sistema", si ottiene:

$$\begin{aligned} (|Q_f| / |Q_c|) \geq (T_f / T_c) & \quad \rightarrow \quad - (Q_f / Q_c) \geq (T_f / T_c) \\ (|Q_f| / |Q_c|) \leq (T_f / T_c) & \quad \rightarrow \quad - (Q_f / Q_c) \leq (T_f / T_c) \end{aligned}$$

questo perché nel primo caso (macchina termica) si ha  $Q_c > 0$  e  $Q_f < 0$ , mentre nel secondo caso si ha  $Q_c < 0$  e  $Q_f > 0$ . Quindi, in ambo i casi il rapporto  $Q_f/Q_c$  è negativo, per cui  $(|Q_f|/|Q_c|)$  è pari al rapporto  $(Q_f/Q_c)$  invertito di segno.

Sapendo che nella prima espressione si ha  $Q_c > 0$  possiamo scrivere:

$$- (Q_f / Q_c) \geq (T_f / T_c) \quad \rightarrow \quad - (Q_f / T_f) \geq (Q_c / T_c)$$

invece, siccome nella seconda espressione  $Q_c < 0$ , la disuguaglianza cambia verso:

$$- (Q_f / Q_c) \leq (T_f / T_c) \quad \rightarrow \quad - (Q_f / T_f) \geq (Q_c / T_c)$$

Perciò, in ambo i casi, ovvero per **qualsiasi tipo di macchina termica reale**, sia essa un motore o un frigorifero, si trova lo stesso risultato, ovvero:

$$(Q_f / T_f) \leq (Q_c / T_c)$$

che si può scrivere:

$$\text{(III)} \quad (Q_f / T_f) + (Q_c / T_c) \leq 0$$

dove i calori sono intesi con segno (positivi se assorbiti dal sistema, negativi se ceduti all'ambiente). Questo risultato mostra che nel caso di un macchina reale c'è un limite fisico che vincola tra loro gli scambi di calore. Inoltre, poiché la disuguaglianza deriva del teorema di Carnot, sappiamo che la III diventa un'uguaglianza solo se tutti i processi sono reversibili.

L'espressione III permette anche di definire la **temperatura assoluta**. L'utilizzo di un termometro non permette infatti di misurare temperature inferiori ai limiti strumentali. Ad esempio un termometro a gas può essere utilizzato solo sopra la sua temperatura critica: sotto tale temperatura il gas non segue più la legge dei gas ideali, per cui è difficoltoso ottenere misure precise [3]. Sapendo che l'espressione III vale come uguaglianza solo per le trasformazioni reversibili (Teorema di Carnot) per una macchina **reversibile** si può scrivere:

$$(Q_f / T_f) = (|Q_c| / T_c) \quad \rightarrow \quad T_f = T_c \cdot (|Q_f| / |Q_c|)$$

che permette di misurare la temperatura  $T_f$  conoscendo la temperatura  $T_c$  in modo diretto, cioè misurando gli scambi di calore di una macchina microscopica "quasi reversibile" (a meno di una costante moltiplicativa). Tanto più lo strumento di misura assomiglierà ad una vera macchina reversibile, tanto più precisa sarà la misura della temperatura. E' in questo modo che viene definita la temperatura assoluta: infatti la temperatura misurabile  $T_f$  risulta sempre maggiore di un certo limite fisico, chiamato per definizione **zero assoluto**.

## Integrale di Clausius

Applicando le due espressioni del teorema di Carnot (formule I e II) si è trovato che per qualsiasi sistema termodinamico vale:

$$\text{(III)} \quad (Q_f / T_f) + (Q_c / T_c) \leq 0$$

In generale, se il sistema scambia calore con più di due sorgenti, scriviamo:

$$\sum Q_i / T_i \leq 0$$

Valida per qualsiasi macchina reale che compie un ciclo di Carnot, ovvero una trasformazione composta da isoterme e adiabatiche. Nella pratica vengono spesso a mancare due condizioni di applicabilità del teorema di Carnot [3]:

- Se le trasformazioni sono irreversibili → i punti sul piano PV sono delle “macchie”
- Se le trasformazioni non sono isoterme → non è facile definire  $T_i$

Il problema si risolve approssimando un generico ciclo di Carnot con una serie di trasformazioni isoterme infinitesimali, come se il sistema scambiasse lavoro con un numero infinito di sorgenti. In tal caso, se ciascuna sorgente a temperatura  $T$  scambia il calore  $\Theta Q$  con il sistema (positivo se “entra” nel sistema), la sommatoria diventa l'**integrale di Clausius**:

$$\text{(IV)} \quad \int (1/T)\Theta Q \leq 0 \quad (\text{per qualsiasi macchina ciclica})$$

dove il simbolo  $\Theta Q$  enfatizza che il calore non è un *differenziale esatto* [3]. Nel caso di trasformazioni tutti reversibili l'integrale di Clausius diventa:

$$\text{(V)} \quad \int (1/T)\Theta Q_{\text{REV}} = 0 \quad (\text{per un ciclo di trasformazioni reversibili})$$

dal punto di vista matematico l'ultima espressione suggerisce che, anche se in genere  $\Theta Q/T$  non è un differenziale esatto, quando si considerano trasformazioni reversibili esso risulta un differenziale esatto, poiché il suo integrale su un cammino chiuso è zero.

Dal punto di vista fisico, la  $V$  ci dice invece che l'ultimo integrale può essere associato ad una funzione di stato **S**:

$$\int (1/T)\Theta Q_{\text{REV}} = S(B) - S(A) \quad (\text{per trasformazioni reversibili})$$

In altre parole, se si definisce **entropia** la funzione  $S$  tale che:

$$\text{(VI)} \quad dS = \Theta Q_{\text{REV}}/T \quad (\text{per trasformazioni reversibili})$$

si ottiene una funzione di stato, ovvero una variabile che dipende solo dallo stato del sistema e non dal cammino percorso. Ciò significa che per qualsiasi sistema e qualsiasi trasformazione reversibile vale l'espressione:

$$\text{(VII)} \quad \Delta S_{AB} = \int dS = \int (1/T) \Theta Q_{REV} = S(B) - S(A)$$

che permette di calcolare l'entropia di una qualsiasi trasformazione (anche irreversibile). Questo è punto cruciale che merita la massima attenzione:

**La formula VII dell'entropia è valida solo per trasformazioni reversibili.**

**Ma essendo l'entropia una funzione di stato, il valore  $\Delta S$  dipende solo dagli stati iniziali e finali (e non dalla particolare trasformazione compiuta).**

**Perciò è corretto calcolare la variazione  $\Delta S_{AB}$  per una trasformazione qualsiasi, perché (per definizione)  $\Delta S_{AB}$  va calcolato lungo una trasformazione reversibile (scelta a piacere) che porta il sistema dallo stato A allo stato B**

In altre parole, anche se la formula VII dell'entropia è valida solo per trasformazioni reversibili, nulla vieta di immaginare che un sistema vada dallo stato A allo stato B tramite un'opportuna trasformazione reversibile. Di solito si sceglie quella che semplifica maggiormente i calcoli). Il valore  $\Delta S_{AB}$  che si ottiene con questo "trucco" rappresenta la variazione di entropia dallo stato A allo stato B anche per una trasformazione irreversibile (per definizione).

Questo approccio potrebbe confondere, perché la formula VII dell'entropia è stata introdotta per le trasformazioni reversibili, ma la stessa formula viene usata per qualsiasi trasformazione. Chiariremo questo punto con alcuni esempi.

## Esempi

### Espansione libera

Si consideri un gas ideale che si espanda liberamente, aumentando di volume fino a raggiungere l'equilibrio. La variazione di entropia  $\Delta S_{AB}$  va calcolata lungo una qualsiasi trasformazione reversibile tra gli stessi stati (A→B). Per comodità scegliamo una trasformazione isoterma, ovvero tale che  $dU = 0$ . Si ottiene così:

$$\Delta S_{AB} = \int (1/T) \Theta Q_{REV} = \int (dU + PdV) = \int PdV$$



dalla relazione dei gas perfetti segue:

$$\Delta S_{AB} = \int PdV = \int (nRT / V)dV = nRT \cdot \ln(V)|_{AB} = nRT \cdot (\ln(V_B) - \ln(V_A)) = nRT \cdot \ln(V_B/V_A)$$

Se il gas si espande si ha  $V_B > V_A$  e quindi  $\Delta S_{AB} > 0$  (viceversa per una compressione).

Verifichiamo ora che tale risultato non dipenda dalla trasformazione scelta. Spostiamoci dallo stato A allo stato B in modo diverso, ovvero: prima comprimiamo il gas a volume costante (isocora), poi lo facciamo espandere a pressione costante (isobara), eseguendo una trasformazione del tipo  $A \rightarrow C \rightarrow B$ . I calori scambiati nelle due trasformazioni sono:

$$\partial Q_{REV}|_{ISOCORA} = n \cdot c_v \cdot dT$$

$$\partial Q_{REV}|_{ISOBARA} = n \cdot c_p \cdot dT$$

ricordando che per costruzione  $T_A = T_B$  e la relazione di Mayer ( $c_p - c_v = R$ ):

$$\Delta S_{AB} = \int (n \cdot c_v / T) dT + \int (n \cdot c_p / T) dT = n \cdot (c_v \cdot \ln(T_C/T_A) + c_p \cdot \ln(T_B/T_C)) = n \cdot R \cdot \ln(T_A/T_C)$$

Ma essendo  $C \rightarrow B$  isobara si ha anche  $P_C = P_B$ , cioè:

$$V_B/V_A = T_A/T_C$$

Per cui l'ultima espressione di  $\Delta S_{AB}$  coincide con quella trovata per un'isoterma.

## Trasferimento di calore

Consideriamo il solo trasferimento di calore da una sorgente calda ad una fredda. In questo caso il sistema termodinamico è dato dall'insieme delle due sorgenti (sistema isolato) e il trasferimento di calore è un processo spontaneo e irreversibile. Essendo l'entropia una grandezza estensiva, l'aumento di entropia è pari alla somma degli aumenti di entropia nelle due sorgenti, cioè:

$$\Delta S = \int_{calda} (\partial Q_{REV}/T_c) + \int_{fredda} (\partial Q_{REV}/T_f) = (Q_f / T_f) + (Q_c / T_c)$$

poiché le temperature  $T_c$ ,  $T_f$  sono costanti durante il processo. Se indichiamo con  $Q$  il valore assoluto del calore (positivo se "entra" in una sorgente):

$$Q = |Q_c| = |Q_f| \quad \rightarrow \quad Q_c = -Q \quad \text{e} \quad Q_f = Q$$

per cui vale:

$$\Delta S = (Q / T_f) + (-Q / T_c) = Q \cdot (1/T_f - 1/T_c) = Q \cdot (T_c - T_f) / T_f \cdot T_c$$

Anche in questo caso, come nell'esempio precedente, si ottiene  $\Delta S > 0$ , ovvero l'entropia è aumentata. La differenza, rispetto al caso precedente, è che prima ci si poteva chiedere cosa succedeva nell'ambiente in seguito all'aumento di entropia del sistema. In questo caso invece abbiamo considerato *entrambe* le sorgenti come un unico sistema, per cui non c'è alcun ambiente su cui compiere lavoro o a cui cedere calore. Ciò suggerisce che l'aumento dell'entropia non sia un fenomeno relativo al solo sistema, bensì un fenomeno globale, applicabile all'insieme "sistema + ambiente" (e quindi ad un qualsiasi sistema isolato).

## Definizione di Entropia

Nei capitoli precedente abbiamo visto che l'entropia è una funzione di stato così definita:

$$\text{(VI)} \quad dS = \partial Q_{\text{REV}}/T \quad (\text{per trasformazioni reversibili})$$

la VI permette di calcolare la variazione di entropia di una qualsiasi trasformazione  $A \rightarrow B$ , usando l'accorgimento di scegliere una trasformazione **reversibile** (sempre da A a B):

$$\text{(VII)} \quad \Delta S_{AB} = \int (1/T) \partial Q_{\text{REV}} = S(B) - S(A)$$

Ricordiamo che per una generica macchina ciclica (anche **irreversibile**) vale:

$$\text{(IV)} \quad \int (1/T) \partial Q \leq 0 \quad (\text{teorema di Carnot})$$

Riassumiamo il significato delle espressioni VI e VII:

- Lavorando con trasformazioni reversibili si trova che l'entropia è una funzione di stato, per cui la grandezza  $\Delta S_{AB}$  deve essere la stessa per qualsiasi trasformazione  $A \rightarrow B$  (anche se irreversibile)

- Sappiamo calcolare  $\Delta S_{AB}$  solo nel caso di trasformazioni reversibili, tramite la VII

Queste affermazioni non tengono conto dell'espressione IV, ovvero sono ottenute semplicemente applicando il teorema di Carnot alle trasformazioni reversibili. Se si volesse riassumere le tre espressioni (IV, VI e VII) in un'unica formula si potrebbe pensare di scrivere:

$$\Delta S_{AB} = \int (1/T)\partial Q \leq 0 \quad (\text{errore !!!})$$

che è **sbagliata**. L'errore sta nel fatto che il differenziale  $dS = \partial Q/T$  è definito solo per per trasformazioni reversibili (ovvero quando  $Q = Q_{REV}$ ), per cui in generale vale:

$$\int dS = \int (1/T)\partial Q_{REV} \quad \text{ma} \quad \int dS \neq \int (1/T)\partial Q$$

infatti la prima uguaglianza è vera perché  $dS$  è un differenziale esatto (l'integrale non dipende dal percorso) mentre l'ultimo integrale dipende dal percorso, per cui  $dS$  non è definito.

Il modo corretto di trovare  $\Delta S_{AB}$  per una generica trasformazione consiste nell'analizzare due processi diversi: uno reversibile e uno irreversibile. Consideriamo quindi un ciclo tra gli stati A e B, dove all'andata ( $A \rightarrow B$ ) compiamo una trasformazione *irreversibile*, mentre al ritorno ( $B \rightarrow A$ ) si compie una trasformazione *reversibile*. L'integrale di Clausius sul ciclo vale:

$$\int_{\text{CICLO}} (1/T)\partial Q = \int_{A \rightarrow B} (1/T)\partial Q + \int_{B \rightarrow A} (1/T)\partial Q_{REV} \leq 0$$

siccome il secondo integrale riguarda una trasformazione reversibile, esso è pari a  $\Delta S_{BA}$ :

$$\int_{A \rightarrow B} (1/T)\partial Q + \Delta S_{BA} \leq 0 \quad \rightarrow \quad \int_{A \rightarrow B} (1/T)\partial Q - \Delta S_{AB} \leq 0$$

perché ovviamente  $\Delta S_{BA} = -\Delta S_{AB}$ . Si ottiene così:

$$\text{(VIII)} \quad \Delta S_{AB} \geq \int_{A \rightarrow B} (1/T)\partial Q$$

decisamente diversa dell'espressione errata trovata sopra (scritta in **rosso**). Questo risultato si può riassumere come segue:

**La variazione di entropia  $\Delta S_{AB}$  è in genere maggiore dell'integrale di Clausius.  
Le due grandezze coincidono solo per trasformazioni reversibili.  
Ciò significa che l'entropia di un sistema isolato può solo che aumentare.**

Il concetto di entropia permette di riassumere tutti gli enunciati del secondo principio della termodinamica in modo sintetico. Infatti, come vedremo nel prossimo capitolo, il costante aumento dell'entropia dei sistemi isolati è la "variabile nascosta" che mette in correlazione tutti gli enunciati visti fin'ora (Clausius, Kelvin e Carnot).

## Interpretazione dell'entropia

Abbiamo definito la variazione di entropia infinitesimale come:

$$\text{(VI)} \quad dS = \partial Q_{\text{REV}}/T$$

e visto che per calcolare  $\Delta S_{AB}$  occorre calcolare l'integrale di Clausius lungo una qualsiasi trasformazione *reversibile*. Nel caso del banale trasferimento di calore da una sorgente calda ad una fredda abbiamo visto che:

$$\Delta S_{\text{TOT}} = (Q / T_f) + (-Q / T_c) = \Delta S_f + \Delta S_c \quad (\text{dove } Q = |Q_c| = |Q_f|)$$

Verrebbe quindi da pensare che l'entropia sia una sorta di "calore normalizzato sulla temperatura", ovvero: se cedo il calore  $Q$  ad una sorgente fredda  $T_f$  l'entropia della sorgente aumenta di molto (perché  $\Delta S_f = Q/T_f$ ). Se invece cedo lo stesso calore ad una sorgente calda  $T_c$ , allora l'entropia di tale sorgente aumenta di poco (perché  $\Delta S_c = Q/T_c$ ), dove ovviamente  $T_c > T_f$ . Purtroppo questa interpretazione dell'entropia vale solo in alcuni casi, ovvero **non** ha valenza generale. Infatti, se si considera una trasformazione adiabatica qualsiasi (reversibile o non reversibile) la VIII diventa:

$$\text{(IX)} \quad \Delta S_{AB} \geq 0 \quad (\text{perché } \partial Q = 0)$$

ovvero:

**L'entropia di un sistema isolato aumenta anche se non vi sono scambi di calore**

In generale quindi non è possibile pensare all'entropia come ad uno scambio di "calore per unità di temperatura", ma solo come ad una funzione di stato il cui valore tende sempre a crescere nel tempo, per qualsiasi sistema (con l'eccezione  $\Delta S_{AB}=0$  per processi reversibili).

Un modo di capire perché l'entropia tende ad aumentare consiste nel ricordare che in fisica gli stati di equilibrio sono spesso associati ai **minimi** di una funzione (vedasi il principio di minima azione, gli equilibri in un campo di energia potenziale, la meccanica lagrangiana ecc.). Ciò suggerisce che l'affermazione "l'entropia tende ad un valore massimo" è semplicemente conseguenza della convenzione scelta per il calore. Se avessimo definito positivo il calore *uscente* dal sistema (come avviene per il lavoro) allora l'entropia sarebbe una funzione *decreciente* invece che *crescente*, e gli stati di equilibrio di un sistema isolato sarebbero quelli che *minimizzano* l'entropia. Questo spiega perché, quando si parla di entropia, gli stati di equilibrio sono definiti in modo "opposto" rispetto alla meccanica classica. In altre parole, il secondo principio della termodinamica può essere espresso anche così:

**In assenza di vincoli interni, le coordinate termodinamiche (estensive) degli stati di equilibrio di un sistema termodinamico sono quelle che massimizzano l'entropia**

Perciò, se i punti di equilibrio sono identificati dalle coordinate  $X_1, X_2 \dots X_N$  (ad esempio:  $P, V, T$  per un gas ideale), dire che l'equilibrio massimizza la funzione  $S(X_1 \dots X_N)$  significa che:

$$\delta S / \delta X_i = 0 \quad (\text{per qualsiasi } i = 1 \dots N)$$

In altre parole i sistemi isolati tendono *spontaneamente* allo stato di massima entropia. Ciò ribadisce ancora una volta come gli enunciati di Clausius, Kelvin e Carnot siano semplicemente formulazioni alternative della definizione di *processo termodinamico spontaneo*, che solitamente è proprio quello che rende massima la funzione  $S(X_1 \dots X_N)$ .

## Esempi

Vediamo alcuni esempi di calcolo dell'entropia per dei semplici sistemi termodinamici. Prima di iniziare osserviamo che applicando il primo principio della termodinamica alla definizione di entropia si ottiene:

$$dS = \partial Q_{REV} / T \quad \rightarrow \quad dS = (dU + \partial W_{REV}) / T$$

Per cui, se è nota l'espressione dell'energia interna  $U$ , vale che:

$$(X) \quad S(B) = \int_{A \rightarrow B} (dU + \delta W_{\text{REV}}) / T + S(A)$$

perciò, se si assume lo stato A come stato di riferimento (in modo simile a come si fa con l'energia potenziale), il simbolo **S(A)** rappresenta semplicemente una **costante arbitraria**. Questo risultato permette di calcolare l'entropia di molti sistemi notevoli.

## Corpo solido

Se si ignora il lavoro dovuto alla dilatazione termica, integrando l'espressione X si ha:

$$dU = m \cdot c \cdot dT \quad \rightarrow \quad \Delta S = m \cdot c \cdot \ln(T/T_0) = m \cdot c \cdot \ln(T) + \text{costante}$$

dove la costante vale  $m \cdot c \cdot \ln(T_0)$ , ovvero dipende dalla temperatura iniziale  $T_0$  scelta come riferimento. Perciò, quando un corpo solido viene scaldato ( $T > T_0$ ), la sua entropia aumenta.

## Gas perfetto

Per un gas perfetto valgono le [3]:

$$dU = n \cdot c_v \cdot dT \quad \delta W_{\text{REV}} = P \cdot dV = (nRT)/V \cdot dV$$

da cui, sostituendo nell'espressione X:

$$\Delta S = n \cdot c_v \cdot \ln(T) + nR \cdot \ln(V) + \text{costante}$$

dove in questo caso la costante è funzione dei valori iniziali di riferimento ( $T_0, V_0$ ). Quest'espressione ci dice anche che in generale l'entropia di un gas aumenta quando esso viene scaldato ( $T > T_0$ ), o quando si espande ( $V > V_0$ ). Notiamo inoltre che, sia nel caso di una trasformazione isoterma, sia nel caso di un'espansione libera (cioè in assenza di forze interne  $\rightarrow \delta W = 0$ ) e adiabatica ( $\delta Q = 0$ ), si ha semplicemente:

$$\Delta S = nR \cdot \ln(V/V_0) = nR \cdot \ln(V) + \text{costante}$$

perché in questo caso l'energia interna non cambia ( $dU = 0$ ), quindi T è costante.

## Gas reale

Approssimando un gas reale con la formula di Van der Waals [3] si ha:

$$(P + an^2/V^2) \cdot (V - nb) = nRT$$

da cui (la provenienza del termine  $an^2/V^2$  esula dalla presente trattazione):

$$dU = n \cdot c_v \cdot dT + an^2/V^2 \cdot dV$$

$$\Theta W_{REV} = P \cdot dV = (nRT/(V - nb) - an^2/V^2) \cdot dV$$

ovvero:

$$dS = (dU + \Theta W_{REV}) / T = (n \cdot c_v \cdot dT)/T + (nR/(V - nb)) \cdot dV$$

integrando si ottiene:

$$\Delta S = n \cdot c_v \cdot \ln(T) + nR \cdot \ln(V - nb) + \text{costante}$$

anche in questo caso la costante dipende dallo stato  $(T_0, V_0)$  scelto come riferimento, e l'entropia aumenta più o meno allo stesso modo di un gas ideale.

## Sbarretta lontana dall'equilibrio

Proviamo ora a calcolare l'entropia di un sistema termodinamico lontano dall'equilibrio. Nella fattispecie consideriamo una sbarretta metallica di lunghezza  $L$  con la temperatura  $T_1$  (meno calda) all'estremità sinistra e la temperatura  $T_2$  (più calda) all'estremità destra, ovvero un gradiente di temperatura lineare di questo tipo:

$$T(x) = T_1 + k \cdot x \quad \text{dove} \quad k = (T_2 - T_1) / L \quad \text{e} \quad x \text{ in } [0, L]$$

Se consideriamo un elemento infinitesimo  $dm$  della sbarretta, tale che la sua temperatura sia costante, possiamo usare la formula dell'entropia di un corpo solido (trascurando il lavoro della dilatazione termica) che passa dalla temperatura iniziale  $T_0$  alla temperatura finale  $T$ :

$$dS = m \cdot c \cdot \ln(T) + \text{costante} = dm \cdot c \cdot \ln(T/T_0)$$

tale formula assume la temperatura  $T_0$  come stato iniziale di riferimento. Prima di proseguire

dobbiamo quindi scegliere tale stato di riferimento: è sensato scegliere quello che il sistema assumerà all'equilibrio, ovvero la temperatura media:

$$T_{\text{REF}} = (T_2 + T_1) / 2$$

in questo caso però ogni elemento  $dm$  passa dallo stato *iniziale*  $T(x)$  allo stato *finale*  $T_{\text{REF}}$ , per cui la formula precedente diventa:

$$dS = dm \cdot c \cdot \ln(T_{\text{FINALE}}/T_{\text{INIZIALE}}) = dm \cdot c \cdot \ln(T_{\text{REF}}/T(x)) = - dm \cdot c \cdot \ln(T(x)/T_{\text{REF}})$$

La comparsa del segno meno ci dice che se  $T(x) > T_{\text{REF}}$  allora il logaritmo è positivo, per cui  $dS$  è negativo. Ciò è corretto, perché  $T(x) > T_{\text{REF}}$  significa che l'elemento  $dm$  in questione si raffredderà nel passare dallo stato iniziale a quello finale, per cui la sua entropia diminuisce ( $dS < 0$ ). È importante osservare che nel caso del corpo solido si aveva un segno positivo (vedi sopra). Non si tratta di una contraddizione ma solamente di un cambio di sistema di riferimento: se si assume come riferimento lo stato iniziale si ottiene  $dS = dm \cdot c \cdot \ln(T_f/T_i)$ , se invece si sceglie come riferimento lo stato finale, allora si avrà  $dS = dm \cdot c \cdot \ln(T_i/T_f)$ .

Vale quindi:

$$dS = - dm \cdot c \cdot \ln(T(x)/T_{\text{REF}}) = - dm \cdot c \cdot \ln((T_1 + k \cdot x)/T_{\text{REF}})$$

scrivendo poi  $dm = \rho \cdot dx = (M/L) \cdot dx$  (con  $\rho = M/L$  densità lineare di massa) si ottiene:

$$dS = - (cM/L) \cdot \ln((T_1 + k \cdot x)/T_{\text{REF}}) dx$$

dove conviene fare il cambio di variabile:

$$y = (T_1 + k \cdot x)/T_{\text{REF}} \quad \text{da cui} \quad dy = k/T_{\text{REF}} \cdot dx \quad \rightarrow \quad dx = T_{\text{REF}}/k \cdot dy$$

per cui (per  $x = 0 \rightarrow y = T_1/T_{\text{REF}}$  e per  $x = L \rightarrow y = T_2/T_{\text{REF}}$ ). Integrando su tutta la sbarretta ( $x$  in  $[0, L]$ ) si trova la variazione  $\Delta S$  rispetto allo stato scelto come riferimento ( $T_{\text{REF}}$ ). Risolvendo l'integrale per parti si ha:

$$\Delta S_{\text{REF}} = - (cM/L) \int_{T_1/T_{\text{REF}}}^{T_2/T_{\text{REF}}} \ln(y) T_{\text{REF}}/k dy = - (cMT_{\text{REF}}/Lk) [y(\ln(y) - 1)]_{T_1/T_{\text{REF}}}^{T_2/T_{\text{REF}}}$$

dove per definizione di  $k$  vale  $Lk = (T_2 - T_1)$ . Se poniamo per comodità



$$A = - (cMT_{REF}/Lk) = - cMT_{REF}/(T_2 - T_1)$$

si ottiene:

$$\begin{aligned}\Delta S_{REF} &= A [T_2/T_{REF}(\ln(T_2/T_{REF}) - 1) - T_1/T_{REF}(\ln(T_1/T_{REF}) - 1)] \\ &= (A/T_{REF})[T_2\ln(T_2/T_{REF}) - T_2 - T_1\ln(T_1/T_{REF}) + T_1] \\ &= (A/T_{REF})[T_2\ln(T_2/T_{REF}) - T_1\ln(T_1/T_{REF}) + (T_2 - T_1)]\end{aligned}$$

e quindi

$$\Delta S_{REF} = - [cM/(T_2 - T_1)] \cdot [T_2\ln(T_2/T_{REF}) - T_1\ln(T_1/T_{REF}) + (T_2 - T_1)]$$

Siccome  $T_2 > T_1$  segue che l'espressione tra parentesi quadra è positiva, per cui l'entropia  $\Delta S_{REF}$  rispetto allo stato scelto come riferimento (equilibrio termico) è negativa. Perciò la variazione di entropia  $\Delta S$  del processo inverso (da gradiente ad equilibrio) è positiva, com'era logico aspettarsi (processo spontaneo che massimizza l'entropia).

## Approccio formale

La definizione di entropia come funzione delle variabili interne, ovvero  $S(X_1 \dots X_N)$ , permette di risolvere un generico problema termodinamico in base alla sola conoscenza dei vincoli. Come già visto (vedi sopra) sappiamo che i vincoli del sistema determinano **quali** sono le variabili interne rilevanti per massimizzare l'entropia.

Consideriamo ad esempio un "pistone" contenente due gas diversi, separati da una parete fissata, impermeabile e diatermica, e indichiamo con  $X_A$  e  $X_B$  le variabili interne dei due gas. Tali vincoli impediscono variazioni di massa e volume, mentre l'assenza di un vincolo "termico" (parete adiabatica) permette lo scambio di calore. Non essendo possibile compiere lavoro, per il primo principio della termodinamica l'unica variabile interna rilevante per la massimizzazione dell'entropia è l'energia interna, ovvero  $S(X_1 \dots X_N) = S(U)$ . Inoltre, l'assenza di un "vincolo energetico" (parete adiabatica) rende significativa la conservazione dell'energia. Si ha perciò:

$$U_{TOT} = U_A + U_B \quad \text{e} \quad S_{MAX} = S_{TOT}(U_A) \mid_{EQUILIBRIO}$$

infatti, poiché vale  $U_B = U_{TOT} - U_A$ , la grandezza  $U_A$  determina lo stato di entrambi i sistemi, per cui può essere scelta come unica variabile indipendente.

Per definizione di massimo di una funzione abbiamo quindi:

$$\delta S_{\text{TOT}} = \delta(S_A + S_B) = \delta(S_A(U_A) + S_B(U_B)) = 0$$

ovvero

$$\delta S_{\text{TOT}} = (\delta(S_A)/\delta U_A) \cdot \delta U_A + (\delta(S_B)/\delta U_B) \cdot \delta U_B = 0$$

ma la legge di conservazione dell'energia si può scrivere  $\delta U_A = -\delta U_B$ , per cui:

$$\delta S_{\text{TOT}} = \delta U_A \cdot [(\delta(S_A)/\delta U_A) - (\delta(S_B)/\delta U_B)] = 0$$

quindi la condizione di equilibrio viene raggiunta quando:

$$\text{(XI)} \quad \delta(S_A)/\delta U_A = \delta(S_B)/\delta U_B \quad (\text{nessun vincolo energetico} \rightarrow U_{\text{TOT}} = U_A + U_B)$$

cioè quando la derivata parziale di  $S_A(U_A)$  rispetto a  $\delta U_A$  è uguale alla derivata parziale di  $S_B(U_B)$  rispetto a  $\delta U_B$ . Analogamente, se si rimuovessero anche gli altri vincoli si otterrebbe:

$$\delta(S_A)/\delta V_A = \delta(S_B)/\delta V_B \quad (\text{parete mobile} \rightarrow V_{\text{TOT}} = V_A + V_B)$$

$$\delta(S_A)/\delta N_A = \delta(S_B)/\delta N_B \quad (\text{parete permeabile} \rightarrow N_{\text{TOT}} = N_A + N_B)$$

Queste equazioni, assieme alla XI, permettono di risolvere un generico problema termodinamico, ragionando semplicemente dal punto di vista della modifica dei vincoli.

## Secondo principio della termodinamica

Possiamo finalmente tirare le somme e confrontare i risultati ottenuti. Siamo partiti dalle definizioni storiche del secondo principio della termodinamica (Clausius e Kelvin) e scoperto che sono equivalenti tra loro. Da queste definizioni segue il teorema di Carnot e viceversa, ovvero: se vale il teorema di Carnot, allora devono valere anche gli enunciati di Clausius e Kelvin. Abbiamo cioè espresso il secondo principio della termodinamica in tre modi diversi:

**Clausius in breve:** il passaggio di calore da caldo a freddo è "innaturale"

**Kelvin in breve:** la conversione di lavoro in calore è "inefficiente"

**Carnot in breve:** una qualunque macchina reale ha rendimento minore di  $1 - (T_f/T_c)$

Abbiamo poi visto che se il teorema di Carnot viene applicato ad una generica macchina ciclica, sia essa reversibile o irreversibile, vale la:

$$(IV) \quad \int (1/T) \delta Q \leq 0$$

Siccome è vero anche il contrario (cioè: se IV è verificata  $\rightarrow$  vale il teorema di Carnot), l'espressione IV è semplicemente un altro modo di esprimere il secondo principio. Ma la IV ci ha permesso di definire una nuova funzione di stato, detta entropia, tale che  $\Delta S \geq 0$  per qualsiasi trasformazione. Perciò, se poniamo la condizione  $\Delta S \geq 0$  valida *per principio*, si ottiene l'espressione IV e in cascata tutti gli enunciati visti sopra. In altre parole, tutti gli enunciati del secondo principio della termodinamica possono essere dedotti semplicemente definendo una funzione entropia  $S(X_1 \dots X_N)$  e poi postulando che:

**In un sistema isolato l'entropia non può mai diminuire, ma cresce sempre.  
Al più rimane costante in caso di trasformazioni reversibili.**

Questo spiega perché spesso il secondo principio della termodinamica viene enunciato dicendo semplicemente che l'entropia di un sistema isolato può solo che aumentare. Postulare questo principio è infatti equivalente ad assumere vero l'enunciato di Clausius, di Kelvin o il teorema di Carnot. La definizione qui sopra è preferibile solo perché più elegante e sintetica: è molto più facile derivare risultati interessanti sapendo che esiste una grandezza  $S$  che viene massimizzata all'equilibrio, piuttosto che ricordare tutte le formulazioni e implicazioni degli enunciati di Clausius, Kelvin o Carnot.

## Entropia come variabile di stato

Come suggerito dall'approccio formale, in genere è possibile esprimere l'entropia di un sistema in funzione delle sue variabili interne, ovvero:

$$(XII) \quad S = S(X_1 \dots X_N)$$

Ad esempio, nel caso di un gas ideale con numero di moli fissato, si ha  $S = S(P, V, T)$  dove - a seconda dei vincoli imposti sul sistema - la funzione  $S$  può dipendere solo da alcune di queste variabili. Lo stato un gas ideale è completamente determinato da due di queste variabili (esempio:  $PV$ ) perché le variabili mancanti (esempio:  $TS$ ) possono essere determinate dalla legge dei gas perfetti e "invertendo" opportunamente la XII. Ciò significa che, per un gas

ideale, possiamo scegliere le variabili indipendenti in modo arbitrario. Si potrebbe allora decidere di descrivere un processo termodinamico tracciando gli stati del sistema sul piano ST (cioè entropia e temperatura), anziché il piano PV di Clapeyron.

In questo caso, se consideriamo un ciclo reversibile, il **diagramma entropico** del processo è qualcosa del genere:

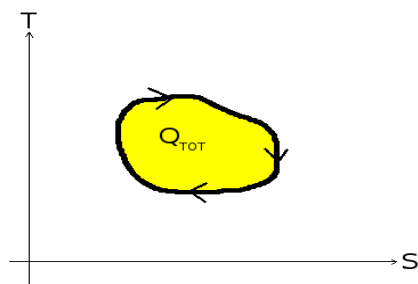


Figura 1: esempio di diagramma entropico

ricordando che per definizione si ha:

$$(VI) \quad dS = \partial Q_{REV}/T$$

si ottiene che l'area della figura racchiusa dal diagramma entropico è il **calore** totale scambiato dal sistema con l'ambiente durante il ciclo, infatti:

$$\int TdS = \int T(\partial Q_{REV}/T) = \int \partial Q_{REV} = Q_{TOT}$$

in modo analogo a quanto avviene sul piano PV, dove l'area racchiusa dal grafico rappresentava il *lavoro* compiuto durante un ciclo.

## Entropia del ciclo di Carnot

In termodinamica è ben noto il ciclo di Carnot, ovvero il ciclo di lavoro di una macchina ideale posta tra due sorgenti. Ad ogni ciclo le due sorgenti scambiano le quantità di calore  $Q_c$  e  $Q_f$ , e la macchina torna allo stato iniziale ( $\Delta U = 0$ ), ovvero  $W = Q_c - Q_f$  [3]:

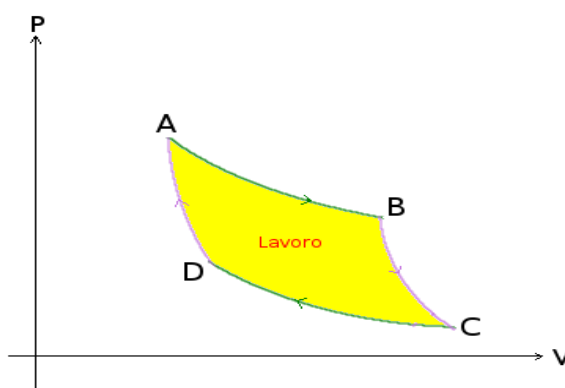


Figura 2: ciclo di una macchina di Carnot ideale

Durante il tratto  $A \rightarrow B$  (isoterma  $T_c$ ) il gas riceve il calore  $Q_c > 0$  dalla sorgente calda, compiendo il lavoro  $W_{AB} = Q_c$  (espansione del gas). L'entropia del sistema quindi aumenta della quantità  $\Delta S_{AB} = Q_c / T_c$ . Durante il tratto  $B \rightarrow C$  successivo (adiabatica) il sistema si espande spontaneamente, compiendo lavoro a scapito della sua energia interna ( $\Delta U = W$ ) e quindi si raffredda, passando dalla temperatura  $T_c$  alla temperatura  $T_f$ . Durante questo processo l'entropia non cambia, perché il gas si espande in modo reversibile. Nei processi di ritorno ( $C \rightarrow D$  e  $D \rightarrow A$ ) accade esattamente l'opposto. Tracciando i quattro processi sul diagramma entropico si trova:

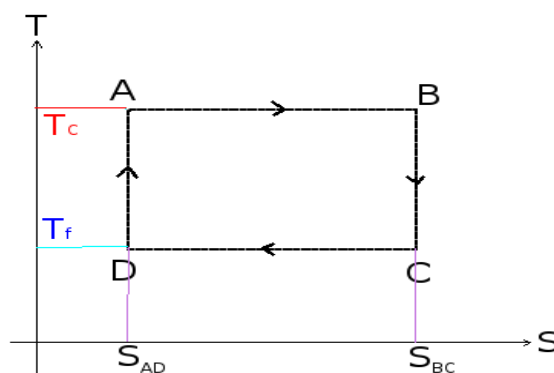


Figura 3: diagramma entropico di una macchina di Carnot ideale

Proviamo a spiegare l'andamento dell'entropia in modo intuitivo, ricordando che l'entropia termodinamica può essere visto come un caso particolare dell'entropia di Shannon [5].

Durante la prima isoterma ( $A \rightarrow B$ ) il gas si espande (più volume  $\rightarrow$  aumento dell'informazione sulle posizioni spaziali delle molecole) a temperatura costante (stesso numero di configurazioni per le velocità possibili), per cui l'informazione necessaria a descrivere il sistema aumenta della quantità  $\Delta S_{AB}$ . Durante la prima adiabatica ( $B \rightarrow C$ ) il gas si espande con meno vigore mentre si raffredda (senza scambiare calore). Perciò c'è un modesto aumento

dell'informazione sulla posizione spaziale delle molecole (aumento di volume), ma anche una diminuzione dell'informazione associata alla velocità (diminuzione di temperatura): siccome l'entropia resta costante, significa che queste due variazioni si compensano a vicenda. Durante la seconda isoterma (C → D) il gas viene compresso dall'ambiente e l'entropia diminuisce della quantità  $\Delta S_{CD}$ . Infine, durante l'ultima adiabatica (D → A) l'entropia resta costante, esattamente come nel caso precedente. Siccome alla fine del ciclo il sistema torna allo stato iniziale, l'aumento di entropia  $\Delta S_{AB}$  è esattamente uguale (a parte il segno) alla diminuzione di entropia  $\Delta S_{CD}$ , ovvero:

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{CD} = 0$$

com'era plausibile attendersi la variazione di entropia totale a fine di un ciclo è nulla, poiché tutte le trasformazioni in gioco sono reversibili (per costruzione).

## Bibliografia

- [1] Silvestrini, Mencuccini, *Fisica I Meccanica Termodinamica*, Liguori editore, 1990
- [2] Mazzoldi, Saggion, Voci, *Problemi di Fisica Generale*, Libreria Cortina, 1992
- [3] Stefano Adriani, *Primo principio della Termodinamica*, 2022  
<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>
- [4] Nino Zanghì, *Manualetto di Termodinamica*, Università di Genova
- [5] Stefano Adriani, *Informazione e Termodinamica*, 2022  
<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>