9 Il Secondo Principio della Termodinamica

9.1 Enunciato di Kelvin-Planck

Il Primo Principio della Termodinamica stabilisce l'equivalenza tra calore e lavoro: l'uno può essere trasformato nell'altro e viceversa. In realtà, in Natura le due trasformazioni sembrano non essere ugualmente facili da effettuare.
La trasformazione di lavoro in calore, tramite processi dissipativi quali l'attrito, è particolarmente semplice ed efficiente. L'esperimento di Joule descritto nella Sezione 6.1 è un esempio significativo in cui, senza necessità di apparati sperimentali particolarmente complessi, è possibile convertire una certa quantità di lavoro totalmente in calore, ceduto a un unico sistema termodinamico.
La trasformazione inversa appare meno immediata. Abbiamo visto ad esempio nella Sezione 8.1, nel caso delle trasformazioni reversibili di un gas perfetto, che non è possibile estrarre calore da una sola sorgente termica e trasformarlo totalmente in lavoro. Una tipica macchina termica che produce lavoro sfrutta infatti almeno due sorgenti e cede, nel suo funzionamento, parte del calore assorbito dalla sorgente calda a una sorgente fredda. Questa parte di calore ceduta alla sorgente fredda non si trasforma in lavoro.
Effettivamente, molti fenomeni termodinamici appaiono avere una *direzione preferenziale* di svolgimento. Anche il calore stesso nel suo propagarsi, fluisce sempre spontaneamente dal corpo più caldo al corpo più freddo fino a raggiungere l'equilibrio termico. Per far fluire calore in senso opposto è necessario utilizzare una macchina frigorifera (come il frigorifero di Carnot descritto nella sezione 8.3), che per il suo funzionamento necessita di lavoro esterno.
Fin dai primi studi sulla natura del calore e sul funzionamento delle macchine termiche, si cercò di formalizzare e di chiarire concettualmente la natura di questi limiti, che si pongono sulle possibilità aperte dal Primo Principio. Questo ulteriore concetto non può essere derivato o dimostrato dal Primo Principio ma sarà un nuovo assioma, basato sull'osservazione della realtà sperimentale, che prende oggi il nome di Secondo Principio della Termodinamica.
Una prima possibile formulazione del Secondo Principio della Termodinamica si basa sull'estensione a tutti i possibili sistemi termodinamici e a tutte le possibili trasformazioni dell'impossibilità di trarre lavoro utile da una macchina monoterma, già vista per i gas perfetti.[12]

> **Secondo Principio della Termodinamica (enunciato di Kelvin-Planck)**
>
> È impossibile realizzare una trasformazione termodinamica ciclica che produca lavoro netto positivo estraendo calore da un unico termostato.

I termini impiegati nell'enunciato sono molto importanti:

- Il Secondo Principio si riferisce a una trasformazione **ciclica** cioè a una trasformazione che non ha nessun effetto netto sul sistema e dopo un ciclo ritorna ad avere la stessa energia interna e le stesse coordinate termodinamiche iniziali ($\Delta U = 0$). Al contrario, *è possibile* realizzare una trasformazione che produca lavoro da una sola sorgente se il sistema non ritorna nello stato iniziale: una singola espansione isoterma è una trasformazione di questo tipo.

- Si riferisce alla **produzione di lavoro**, cioè a trasformazioni termodinamiche che hanno un lavoro netto positivo ($\mathcal{L} > 0$). Trasformazioni in cui il lavoro è esercitato dall'esterno sul sistema ($\mathcal{L} < 0$), possono invece convertire tutto il lavoro fornito al sistema in calore.

[12] Una prima forma di questo enunciato risale al 1851 e fu data da William Thomson, noto anche come Lord Kelvin. *It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects.*
(W. Thomson, "On the Dynamical Theory of Heat, with numerical results deduced from Mr Joule's equivalent of a Thermal Unit, and M. Regnault's Observations on Steam" Transactions of the Royal Society of Edinburgh. XX: 261–268; 289–298 (1851))

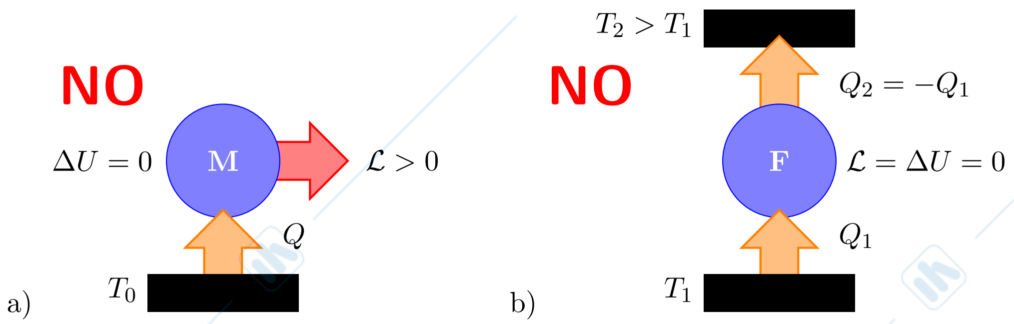


Figura 17: Rappresentazione schematica dei due enunciati del Secondo Principio della Termodinamica. a) Enunciato di Kelvin-Planck. È impossibile realizzare una macchina monoterma che produca lavoro netto positivo. b) Enunciato di Clausius. È impossibile realizzare una macchina frigorifera che funzioni senza apporto di lavoro esterno.

- È infine fondamentale la specificazione dell'**unico termostato**. Come già menzionato, ciò implica che per produrre lavoro utile una macchina termica deve lavorare fra più sorgenti di calore a temperatura diversa.

Più precisamente e in termini matematici questo enunciato del Secondo Principio implica che **in una macchina ciclica monoterma** (Figura 17a):

$$Q = \mathcal{L} \leq 0 \tag{9-1}$$

Per capire in quali casi valga l'uguaglianza nella relazione (9-1) è utile richiamare, adattandole ai cicli termodinamici, le definizioni di trasformazione reversibile e irreversibile. Abbiamo definito *reversibile* una trasformazione per cui è possibile riportare esattamente il sistema e l'ambiente nello stato iniziale, *irreversibile* una trasformazione per cui ciò non può avvenire. Se un ciclo termodinamico *reversibile* è percorso in senso opposto, semplicemente cambiano di segno tutte le quantità di calore e lavoro scambiato con l'ambiente, annullando così ogni effetto di un ciclo svolto nella direzione primaria.
Applicando la (9-1) a un **ciclo reversibile monotermo** percorso in un senso ($Q = \mathcal{L} \leq 0$) e anche allo stesso ciclo percorso in senso opposto[13] ($-Q = -\mathcal{L} \leq 0$), deve essere necessariamente:

$$Q = \mathcal{L} = 0 \tag{9-2}$$

In un ciclo *reversibile* la relazione (9-1) vale perciò con il segno di uguaglianza, mentre essa vale come disuguaglianza stretta per un ciclo *irreversibile*. Di fatto, come già menzionato, ogni trasformazione reale presenterà dei processi dissipativi ineliminabili, causa di irreversibilità. Quindi, il segno di uguaglianza vale solo idealmente, come limite.

[13] Il Secondo Principio vale per *qualsiasi* ciclo, qualunque sia il suo verso di percorrenza.

9.2 Enunciato di Clausius ed equivalenza all'enunciato di Kelvin-Planck

Un modo **alternativo** di enunciare il Secondo Principio della Termodinamica, dovuto originariamente a Rudolf Clausius[14] è il seguente:

> **Secondo Principio della Termodinamica (enunciato di Clausius)**
>
> È impossibile realizzare una trasformazione termodinamica che produca come unico risultato il passaggio di calore da una sorgente a temperatura più fredda a una sorgente a temperatura più calda.

Anche in questo enunciato le parole utilizzate sono molto importanti:

- L'enunciato si riferisce a una trasformazione che abbia un **unico risultato**, cioè il trasferimento di calore. Deve essere perciò una trasformazione termodinamica in cui non si produca nè si eserciti lavoro, e in cui il sistema termodinamico non vari (al netto) la sua energia interna.
- Il trasferimento di calore deve avvenire **dalla sorgente fredda alla sorgente calda**. È evidente che il passaggio contrario (dalla sorgente calda alla sorgente fredda) è possibile: anzi, è ciò che accade correntemente ogniqualvolta un corpo caldo è portato in contatto con un corpo più freddo (senza nessun contributo di lavoro).

L'enunciato di Clausius si applica in modo particolare alle macchine frigorifere cicliche, e sancisce l'impossibilità di realizzare un ciclo frigorifero che trasferisca calore da una sorgente fredda a una sorgente calda senza apporto di lavoro (Fig. 17b). Una macchina siffatta compirebbe infatti una trasformazione con $\mathcal{L} = 0$ e $\Delta U = 0$, dunque con $Q = \mathcal{L} + \Delta U = 0 = |Q_{ass}| - |Q_{ced}|$ o in altre parole $|Q_{ass}| = |Q_{ced}|$. Se esistesse, avrebbe quindi come unico risultato il trasferimento del calore $|Q_{ass}|$ dalla sorgente fredda alla sorgente calda, cosa che è esplicitamente negata dall'enunciato di Clausius.
I due enunciati del Secondo Principio della Termodinamica (di Clausius e di Kelvin-Planck) sono in realtà precisamente **equivalenti**. In altre parole, se si assume uno dei due come Principio si può dimostrare l'altro come un teorema, e viceversa. È semplice dimostrare che la negazione dell'uno implica la negazione dell'altro e viceversa (che è logicamente equivalente a dimostrare che l'uno è vero se e solo se è vero l'altro).

> *La negazione dell'enunciato di Kelvin-Planck implica la negazione dell'enunciato di Clausius.*

I) Supponiamo che non valga l'enunciato di Kelvin-Planck: *esiste* una macchina termica ciclica M, che produce lavoro da un solo termostato a temperatura T_2. Essa in un ciclo estrae una quantità di calore Q_2 dal termostato e lo trasforma in lavoro $\mathcal{L}_{\mathrm{M}} = Q_2 > 0$.

II) Affianchiamo a questa macchina termica una macchina frigorifera F (vedi Figura 18), ad esempio un frigorifero di Carnot, che in ogni ciclo assorbe un lavoro $\mathcal{L}_{\mathrm{F}} = -\mathcal{L}_{\mathrm{M}} < 0$ e trasferisce calore da un ulteriore termostato a temperatura $T_1 < T_2$ al termostato a temperatura T_2. Se essa estrae in un ciclo una quantità di calore $Q_1 > 0$ dalla sorgente a temperatura T_1, cederà alla sorgente a temperatura T_2 una quantità di calore $-Q_1 - \mathcal{L}_{\mathrm{M}} = -Q_1 - Q_2$.

III) Le due macchine sono fatte funzionare insieme, in modo che svolgano un ciclo nello stesso tempo.

IV) Consideriamo ora le due macchine come se fossero un'unica macchina F'. Questa macchina complessiva non assorbe lavoro dall'esterno ($\mathcal{L}_{\mathrm{F'}} = \mathcal{L}_{\mathrm{F}} + \mathcal{L}_{\mathrm{M}} = 0$) e trasferisce una quantità di calore Q_1 dalla sorgente a temperatura T_1 alla sorgente a temperatura $T_2 > T_1$. In pratica, abbiamo costruito una macchina frigorifera che nega l'enunciato di Clausius. È perciò dimostrato che se non vale l'enunciato di Kelvin-Planck, non può valere neppure l'enunciato di Clausius.

■

[14] R. Clausius, "Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie" Annalen der Physik 169, 481–506 (1854).

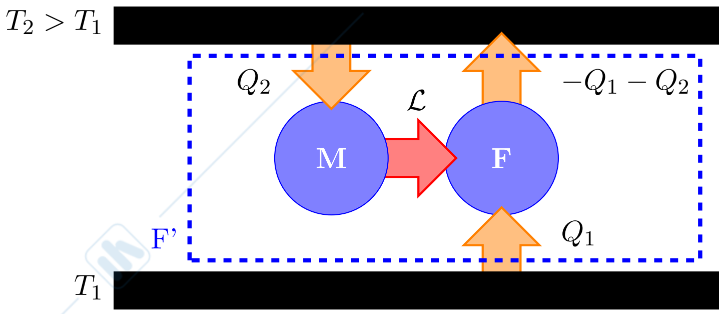


Figura 18: Se si permette l'esistenza di una macchina M che produca lavoro $\mathcal{L} > 0$ da un solo termostato, negando così l'enunciato di Kelvin-Planck, è possibile, affiancando una appropriata macchina frigorifera di Carnot F, costruire una macchina frigorifera complessiva F' che nega l'enunciato di Clausius.

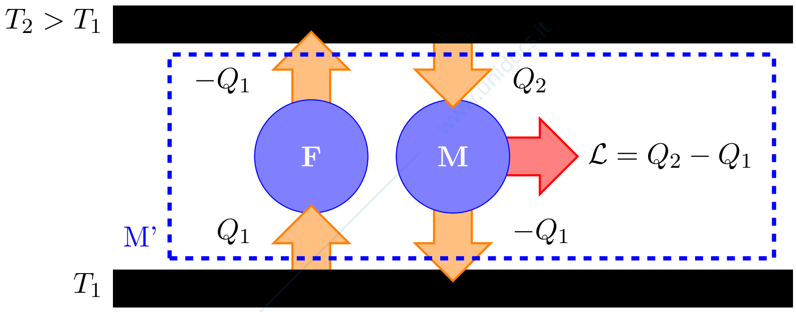


Figura 19: Se si permette l'esistenza di una macchina frigorifera F che funzioni senza lavoro esterno, negando così l'enunciato di Clausius, è possibile, affiancando una appropriata macchina termica di Carnot M, costruire una macchina complessiva M' monoterma che produce lavoro positivo, negando così l'enunciato di Kelvin-Planck.

> *La negazione dell'enunciato di Clausius implica la negazione dell'enunciato di Kelvin-Planck.*

I) Supponiamo che non valga l'enunciato di Clausius: *esiste* una macchina frigorifera F che in un ciclo di funzionamento assorbe una certa quantità calore $Q_1 > 0$ da una sorgente a temperatura T_1 e la cede identicamente a una sorgente a temperatura $T_2 > T_1$, senza necessità di lavoro esterno.

II) Affianchiamo a questa macchina frigorifera una macchina termica M, ad esempio una macchina termica di Carnot (vedi Figura 19, che in ogni ciclo assorbe una quantità di calore $Q_2 > 0$ dalla sorgente a temperatura T_2, produce un lavoro $\mathcal{L}_M > 0$ e scambia con la sorgente a temperatura T_1 esattamente una quantità di calore $-Q_1$ (il segno negativo indica il fatto che il calore è ceduto).

III) Le due macchine sono fatte funzionare insieme, in modo che svolgano un ciclo nello stesso tempo.

IV) Consideriamo ora le due macchine come se fossero un'unica macchina termica M'. Questa macchina scambia con la sorgente a temperatura T_1 una quantità di calore netta nulla: in ogni ciclo una quantità di calore Q_1 è assorbita da F e ceduta indietro da M. Tuttavia questa macchina M' interagisce con la sorgente a temperatura T_2 assorbendo una quantità di calore netta $Q_2 - Q_1$ e trasformandola in lavoro $\mathcal{L}_{M'} = \mathcal{L}_M = Q_2 - Q_1 > 0$.

V) La sorgente a temperatura T_1 non è rilevante nel ciclo: la macchina M' scambia calore netto solo con T_2, e produce lavoro positivo. In pratica, abbiamo costruito una macchina termica che nega l'enunciato di Kelvin-Planck: abbiamo dimostrato che se non vale l'enunciato di Clausius, non può valere neppure l'enunciato di Kelvin-Planck.

■

9.3 Teorema di Carnot

Il Secondo Principio della Termodinamica pone importanti limitazioni al rendimento ottenibile da una macchina termica. In particolare, si può dimostrare il **Teorema di Carnot**:

> *Tutte le macchine termiche reversibili che lavorano tra gli stessi due termostati hanno lo stesso rendimento. Il rendimento di una macchina termica irreversibile non può superare quello di una macchina reversibile di Carnot che lavora tra quelle stesse sorgenti.*

I) Consideriamo due macchine termiche, M e C, che lavorano tra gli stessi due termostati (a temperature T_1 e T_2, con $T_2 > T_1$). M è una macchina generica, di cui non si conosce se sia reversibile o irreversibile. C è una macchina reversibile di Carnot. Dimensioniamo la macchina di Carnot in modo che in un ciclo assorba dalla sorgente a temperatura T_2 la stessa quantità di calore Q_2 che è assorbita, sempre in un ciclo, dalla macchina M (Fig. 20).

II) La macchina M, in un ciclo, produce un lavoro $\mathcal{L}_{\mathrm{M}} > 0$ e cede alla sorgente a temperatura T_1 una quantità di calore $Q_{1,\mathrm{M}} = -Q_2 + \mathcal{L}_{\mathrm{M}} < 0$. Il suo rendimento è $\eta_{\mathrm{M}} = \mathcal{L}_{\mathrm{M}}/Q_2$. La macchina C in un ciclo produce un lavoro $\mathcal{L}_{\mathrm{C}} > 0$ e cede alla sorgente a temperatura T_1 una quantità di calore $Q_{1,\mathrm{C}} = -Q_2 + \mathcal{L}_{\mathrm{C}} < 0$. Il suo rendimento è $\eta_{\mathrm{C}} = \mathcal{L}_{\mathrm{C}}/Q_2$.

III) Invertiamo ora il funzionamento della macchina C, facendola diventare una macchina frigorifera (denominata $\bar{\mathrm{C}}$). Essendo C reversibile, invertendone il funzionamento tutte le quantità di calore e lavoro scambiato in un ciclo semplicemente cambiano segno. In un ciclo, perciò, sarà ceduta alla sorgente a temperatura T_2 una quantità di calore $-Q_2$, e assorbita dalla sorgente a temperatura T_1 una quantità di calore $Q_{1,\bar{\mathrm{C}}} = -Q_{1,\mathrm{C}}$. Il lavoro esercitato dall'esterno su $\bar{\mathrm{C}}$ sarà $\mathcal{L}_{\bar{\mathrm{C}}} = -\mathcal{L}_{\mathrm{C}}$.

IV) Consideriamo M e $\bar{\mathrm{C}}$ come un'unica macchina termodinamica. Il lavoro netto prodotto da questa macchina è $\mathcal{L}' = \mathcal{L}_{\bar{\mathrm{C}}} + \mathcal{L}_{\mathrm{M}} = \mathcal{L}_{\mathrm{M}} - \mathcal{L}_{\mathrm{C}}$, ma il calore netto scambiato con la sorgente T_2 è a questo punto nullo. La macchina complessiva è dunque una macchina monoterma e il Secondo Principio impone che $\mathcal{L}' \leq 0$.

V) Se $\mathcal{L}' \leq 0$ allora $\mathcal{L}_{\mathrm{M}} \leq \mathcal{L}_{\mathrm{C}}$. Dividendo quest'ultima disuguaglianza per Q_2 e tenendo presente le espressioni dei rendimenti delle due macchine si ottiene direttamente $\eta_M \leq \eta_C$.

VI) Consideriamo infine due macchine termiche reversibili diverse C_1 e C_2 e ripetiamo il ragionamento fatto nei passaggi precedenti, prima considerando C_1 come incognita e C_2 come reversibile e poi viceversa. Otterremmo dapprima $\eta_{\mathrm{C}_1} \leq \eta_{\mathrm{C}_2}$ e poi $\eta_{\mathrm{C}_2} \leq \eta_{\mathrm{C}_1}$. Consegue che $\eta_{\mathrm{C}_1} = \eta_{\mathrm{C}_2}$, cioè tutte le macchine reversibili che lavorano tra le stesse due sorgenti hanno lo stesso rendimento.

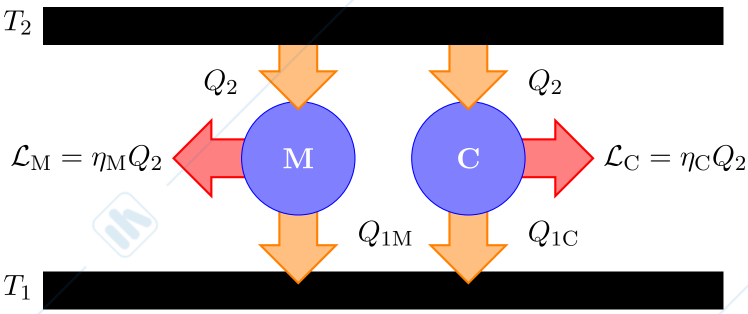
■

Ricordando ora l'espressione (8-8) del rendimento di una macchina termica di Carnot reversibile a gas perfetto che lavora tra due sorgenti a temperatura T_1 e T_2, possiamo affermare che tutte le macchine reversibili che lavorano tra T_1 e T_2 hanno *quel* rendimento, e che questo è un limite superiore al rendimento di qualunque altra macchina termica che lavori tra quelle stesse due sorgenti. Si può allora sintetizzare il Teorema di Carnot nella formula seguente:

$$\boxed{\eta_{\mathrm{M}} \leq \eta_{\mathrm{C}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}} \tag{9-3}$$

dove il segno di uguale vale se M è reversibile.
Dall'espressione del rendimento $\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ è possibile dedurre una interessante relazione tra le quantità di calore scambiato e le temperature dei termostati, valida per tutte le macchine di Carnot reversibili, siano esse macchine termiche o frigorifere. Scrivendo η_C in funzione di Q_1 e Q_2, intese come le quantità di calore scambiato dal sistema con i termostati a temperatura T_1 e T_2 (con il segno appropriato), si ha infatti:

$$\eta_C = \frac{\mathcal{L}}{Q_2} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \tag{9-4}$$



b!

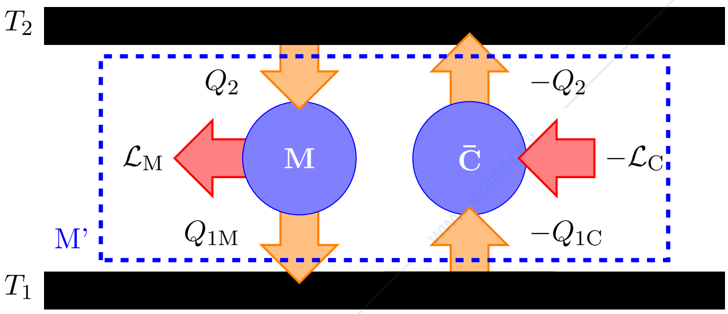


Figura 20: Dimostrazione del Teorema di Carnot. Si considerano due macchine termiche: una macchina generica M e una macchina di Carnot reversibile C che lavorano tra le stesse due sorgenti e scambiano con la sorgente a temperatura T_2 la stessa quantità di calore (disegno superiore). Se si inverte il funzionamento della macchina di Carnot reversibile si ottiene una macchina complessiva M' monoterma, che scambia calore netto non nullo con la sola sorgente a temperatura T_1 (disegno inferiore). Applicando su M' il vincolo del Secondo Principio della Termodinamica si mostra che $\eta_\mathrm{M} \leq \eta_\mathrm{C}$.

da cui, confrontando gli ultimi due termini dell'uguaglianza, si può dedurre:

$$-\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \tag{9-5}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \tag{9-6}$$

In virtù del teorema di Carnot, che generalizza la validità dell'espressione di η_C qui utilizzata, queste relazioni si possono applicare a una qualsiasi macchina termica reversibile che lavori tra T_1 e T_2. Inoltre, esse valgono anche per un qualsiasi ciclo frigorifero reversibile che lavori tra le stesse temperature: infatti, per la reversibilità, un tale ciclo semplicemente invertirebbe il segno di entrambi i contributi di calore, mantenendo valide la (9-5) e la (9-6).

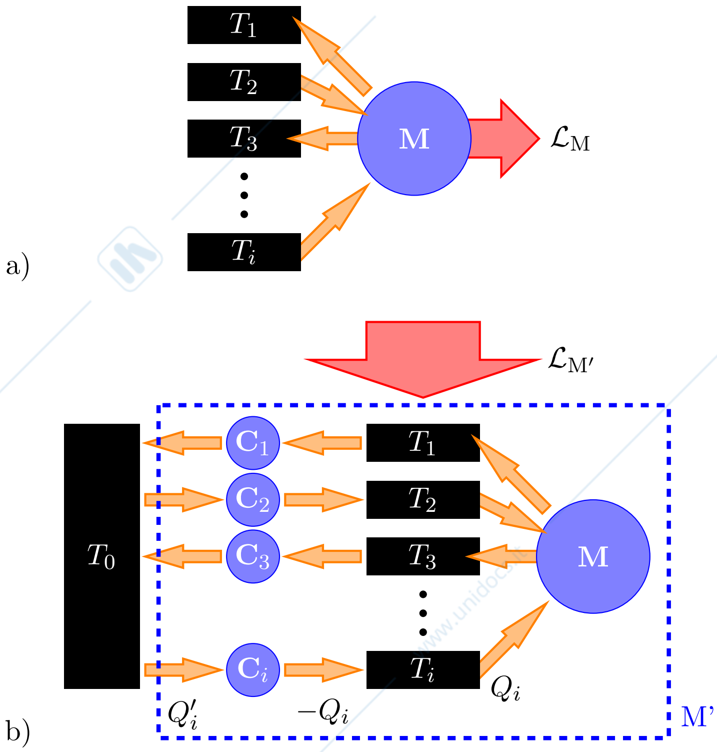


Figura 21: Dimostrazione del teorema di Clausius. a) Si consideri una macchina generica M che lavora tra N termostati, con temperature T_i. b) Si costruisca per ciascun termostato una macchina di Carnot C_i che scambi calore tra T_i e un ulteriore termostato comune alla temperatura T_0. La macchina complessiva M', costituita da M e da tutte le C_i, è una macchina monoterma e perciò il suo lavoro $\mathcal{L}_{\mathrm{M}'}$ è nullo o negativo. Valutando analiticamente i contributi di calore scambiati con il termostato T_0 si dimostra allora la disuguaglianza (9-7).

9.4 Teorema di Clausius

I risultati finora ricavati sono relativi, per la gran parte, ai cicli e alle macchine termodinamiche (termiche o frigorifere) che lavorano tra due soli termostati. Un risultato importante per estendere la trattazione ai cicli termodinamici che lavorano con un numero generico N di termostati è il **Teorema di Clausius**:

> *In un ciclo termodinamico che lavora tra N termostati scambiando con il termostato i-esimo, alla temperatura T_i, una quantità di calore Q_i, vale la relazione:*
>
> $$\sum_{i=1}^{N} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \tag{9-7}$$
>
> *L'uguaglianza vale per cicli composti da trasformazioni reversibili.*

I) Consideriamo, oltre agli N termostati, un ulteriore termostato alla temperatura T_0.

II) Aggiungiamo, per ogni termostato i-esimo, una macchina reversibile di Carnot C_i che lavora tra quest'ultimo e il termostato a temperatura T_0, ed è costruita in modo tale da scambiare in un ciclo con il termostato T_i esattamente una quantità di calore $-Q_i$. A seconda dei casi, ovvero a seconda dei segni del calore scambiato e a seconda se $T_i > T_0$ o viceversa, queste macchine di Carnot potranno essere termiche o frigorifere.

III) Applicando la (9-5) alla macchina i-esima C_i, che lavora tra T_i e T_0, si ottiene:

$$\frac{Q_i}{Q_i'} = \frac{T_i}{T_0} \tag{9-8}$$

È possibile allora ricavare il calore Q'_i scambiato dalla macchina i-esima con il termostato a temperatura T_0 come:

$$Q'_i = T_0 \frac{Q_i}{T_i} \tag{9-9}$$

IV) Si osserva che i vari termostati alle temperature T_i diventano inessenziali, cioè potremmo far funzionare le macchine C_i collegandole direttamente alla macchina M.

V) Consideriamo allora una macchina termodinamica complessiva M' che ingloba M e tutte le C_i. Essa risulta essere una macchina monoterma, che scambia con la sorgente a temperatura T_0 una quantità di calore totale:

$$Q_{0,tot} = \sum_{i=1}^{N} Q'_i = T_0 \sum_{i=1}^{N} \frac{Q_i}{T_i} \tag{9-10}$$

VI) Per il Secondo Principio della Termodinamica, nell'enunciato di Kelvin-Planck, per tale macchina monoterma:

$$0 \geq \mathcal{L} = Q_{0,tot} = T_0 \sum_{i=1}^{N} \frac{Q_i}{T_i} \tag{9-11}$$

da cui essendo $T_0 \neq 0$ è immediato ricavare la (9-7):

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

VII) Se il ciclo considerato, svolto dalla macchina M, è reversibile, è possibile invertire il ciclo e riscrivere la disuguaglianza scambiando il segno a tutte le quantità di calore, da cui consegue che per una macchina reversibile essa deve valere con il segno di uguale.

■

La disuguaglianza (9-7) è nota anche come **disuguaglianza di Clausius**. Se, nella trasformazione ciclica, la temperatura varia con continuità, si avranno infiniti termostati con cui si scambiano quantità di calore infinitesime δQ. Si può quindi generalizzare la (9-7) come:

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0} \tag{9-14}$$

L'integrale $\int \frac{\delta Q}{T}$ lungo una data trasformazione termodinamica è in generale denominato **integrale di Clausius**.

Riquadro 9-1

Sempre per il caso di una macchina reversibile si dà il seguente *corollario* al teorema di Clausius:

> *Sia M una macchina reversibile che lavora tra N termostati, scambiando una quantità di calore Q_i con il termostato i-esimo e scambiando in un ciclo il lavoro $\mathcal{L}_{\mathrm{M}}$. Lo stesso lavoro netto complessivo $\mathcal{L}_{\mathrm{M}}$ è prodotto da un insieme di N macchine di Carnot reversibili in cui la macchina i-esima lavora tra il termostato i-esimo, scambiando la quantità di calore Q_i, e un ulteriore termostato comune a tutte a temperatura T_0 arbitraria.*

Nella dimostrazione riportata sopra, abbiamo impiegato una macchina M e varie macchine di Carnot reversibili C_i che scambiavano con i termostati T_i delle quantità di calore $-Q_i$, e sfruttavano poi un ulteriore termostato comune a temperatura T_0 arbitraria. Considerando il lavoro complessivo svolto dall'insieme delle macchine di Carnot e dalla macchina M risultava $\mathcal{L} = 0$, nel caso in cui M fosse reversibile. In altre parole,

$$\mathcal{L}_{\mathrm{M}} + \sum_i \mathcal{L}_{\mathrm{C}_i} = 0 \;\rightarrow\; \sum_i \mathcal{L}_{\mathrm{C}_i} = -\mathcal{L}_{\mathrm{M}} \tag{9-12}$$

Consideriamo ora di invertire il funzionamento di tutte queste macchine di Carnot (chiamiamole $\bar{\mathrm{C}}_i$): essendo reversibili semplicemente si inverte il segno delle quantità di calore e di lavoro scambiate. Perciò, la macchina $\bar{\mathrm{C}}_i$ scambia con il termostato T_i proprio la quantità di calore Q_i e il lavoro complessivo è:

$$\sum_i \mathcal{L}_{\bar{\mathrm{C}}_i} = -\sum_i \mathcal{L}_{\mathrm{C}_i} = \mathcal{L}_{\mathrm{M}} \tag{9-13}$$

■

Questo corollario ci permette di identificare il ciclo di Carnot in un certo senso come un ciclo elementare. Gli altri cicli possono essere ricondotti a combinazioni di cicli di Carnot tra vari termostati.

Riquadro 9-2

Il Teorema di Carnot stabilisce il limite superiore del rendimento per un ciclo termodinamico che lavora tra due sorgenti. Il Teorema di Clausius permette di estendere questo limite a un ciclo qualsiasi, come mostrato qui di seguito.
Consideriamo un ciclo reversibile arbitrario, che lavora tra N termostati, per cui dal teorema di Clausius $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$. I contributi di calore scambiato con questi termostati saranno in parte positivi e in parte negativi, cioè ad alcuni di questi termostati il calore è ceduto, mentre da altri il calore è assorbito.

$$0 = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = \sum_{ced} \frac{Q_i}{T_i} + \sum_{ass} \frac{Q_i}{T_i} = -\sum_{ced} \frac{|Q_i|}{T_i} + \sum_{ass} \frac{|Q_i|}{T_i}$$

perciò:

$$\sum_{ced} \frac{|Q_i|}{T_i} = \sum_{ass} \frac{|Q_i|}{T_i}$$

Consideriamo ora le due temperature estreme $T_{max} \geq T_i, T_{min} \leq T_i \quad \forall i$. È semplice osservare che:

$$\sum_{ced} \frac{|Q_i|}{T_{min}} > \sum_{ced} \frac{|Q_i|}{T_i} = \sum_{ass} \frac{|Q_i|}{T_i} > \sum_{ass} \frac{|Q_i|}{T_{max}}$$

$$\frac{1}{T_{min}} \sum_{ced} |Q_i| > \frac{1}{T_{max}} \sum_{ass} |Q_i|$$

$$\frac{|Q_{tot,ced}|}{T_{min}} > \frac{|Q_{tot,ass}|}{T_{max}} \Rightarrow \frac{|Q_{tot,ced}|}{|Q_{tot,ass}|} > \frac{T_{min}}{T_{max}}$$

essendo $|Q_{tot,ass}|$ e $|Q_{tot,ced}|$ il calore complessivamente assorbito e ceduto (in modulo) dal ciclo che stiamo considerando. Ne consegue:

$$\boxed{\eta_{ciclo} = \frac{|Q_{tot,ass}| - |Q_{tot,ced}|}{|Q_{tot,ass}|} = 1 - \frac{|Q_{tot,ced}|}{|Q_{tot,ass}|} < 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}}} \tag{9-15}$$

Il rendimento di un ciclo arbitrario che lavora tra N sorgenti è dunque sempre inferiore al rendimento di un ciclo di Carnot che lavora tra le due temperature estreme.

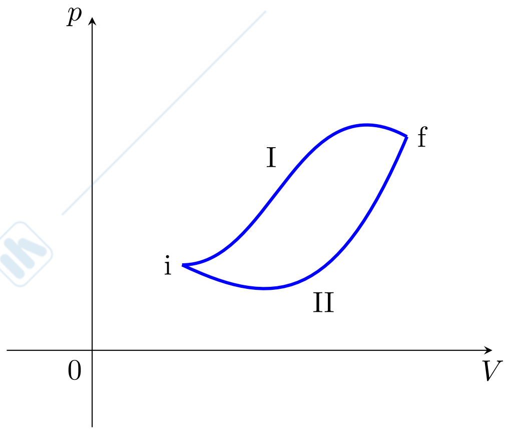


Figura 22: Due trasformazioni reversibili I e II congiungono gli stessi punti iniziale e finale (i e f). Si può mostrare che $\int_{\mathrm{I}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\mathrm{II}} \frac{\delta Q}{T}$.

10 Entropia

10.1 La definizione di entropia

Consideriamo due trasformazioni termodinamiche diverse (chiamiamole I e II), reversibili, che colleghino uno stesso punto iniziale i a uno stesso punto finale f. Consideriamo ora il ciclo composto dalla trasformazione I percorsa da i a f e dalla trasformazione II percorsa all'indietro, da f ad i. Essendo le trasformazioni reversibili, possiamo scrivere la (9-14) come un'uguaglianza:

$$ {}_{\mathrm{I}}\int_i^f \frac{\delta Q}{T} + {}_{\mathrm{II}}\int_f^i \frac{\delta Q}{T} = 0 \tag{10-1} $$

La trasformazione II è reversibile quindi ${}_{\mathrm{II}}\int_f^i \frac{\delta Q}{T} = {}_{\mathrm{II}}\int_i^f -\frac{\delta Q}{T}$. Perciò:

$$ {}_{\mathrm{I}}\int_i^f \frac{\delta Q}{T} = {}_{\mathrm{II}}\int_i^f \frac{\delta Q}{T} \tag{10-2} $$

Poiché I e II sono state scelte in modo del tutto arbitrario, ciò significa che l'*integrale di Clausius calcolato su una trasformazione reversibile dipende solo dai punti iniziale e finale*. Ne consegue che esiste una funzione primitiva S, che prende il nome di **entropia**, per cui:

Variazione di entropia

$$ {}_{rev}\int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f dS = S(f) - S(i) = \Delta S \tag{10-3} $$

S è funzione dello stato termodinamico del sistema ed è dunque a tutti gli effetti una sua coordinata termodinamica. S è una grandezza estensiva. La relazione (10-3) *definisce la variazione di entropia come l'integrale di Clausius lungo una trasformazione reversibile tra gli stati iniziale e finale.* L'unità di misura dell'entropia nel Sistema Internazionale è il J/K, come consegue dalla sua definizione.
Per trasformazioni reversibili infinitesime vale:

$$ \frac{\delta Q}{T} = dS \tag{10-4} $$

dove dS è differenziale esatto.

Per comprendere cosa cambia nel momento in cui si considerano trasformazioni irreversibili, consideriamo di nuovo due trasformazioni I e II che congiungono gli stati i ed f. Tuttavia, supponiamo qui che la trasformazione I sia irreversibile e la II sia reversibile. Se si considera il ciclo composto dalla I percorsa nel suo unico verso possibile da i a f e la II percorsa all'indietro, da f a i, la (9-14) si scrive ora come disuguaglianza stretta:

$$_{\mathrm{I}}\int_i^f \frac{\delta Q}{T} + {}_{\mathrm{II}}\int_f^i \frac{\delta Q}{T} < 0 \tag{10-5}$$

Per la trasformazione II possiamo comunque procedere come prima $_{\mathrm{II}}\int_f^i \frac{\delta Q}{T} = {}_{\mathrm{II}}\int_i^f -\frac{\delta Q}{T}$ ricavando questa volta:

$$_{\mathrm{I}}\int_i^f \frac{\delta Q}{T} < {}_{\mathrm{II}}\int_i^f \frac{\delta Q}{T} \tag{10-6}$$

L'integrale di Clausius lungo la trasformazione II, in quanto trasformazione reversibile, coincide con la variazione di entropia ΔS definita nella (10-3). Vista l'arbitrarietà di I possiamo concludere che per ogni trasformazione irreversibile che congiunge i a f:

$$_{irrev}\int_i^f \frac{\delta Q}{T} < \Delta S \tag{10-7}$$

cioè *l'integrale di Clausius lungo una trasformazione irreversibile è sempre minore della variazione di entropia tra gli stati iniziale e finale della trasformazione.*
Le considerazioni fin qui fatte ci danno indicazioni su come calcolare la variazione di entropia ΔS di un sistema termodinamico in una trasformazione arbitraria che congiunge uno stato i a uno stato f.

- Se la trasformazione è *reversibile*, si può calcolare ΔS come integrale di Clausius direttamente su quella trasformazione.
- Se la trasformazione è *reversibile*, ma l'integrale è difficoltoso, si può calcolare ΔS come integrale di Clausius su una trasformazione reversibile *diversa*, purché congiunga gli stessi stati iniziali e finale.
- Se la trasformazione è *irreversibile*, *non è corretto* calcolare ΔS come integrale di Clausius su quella trasformazione. Occorre considerare una trasformazione reversibile che congiunga gli stati iniziale e finale e sviluppare su di essa l'integrale di Clausius.

10.2 Principio di aumento dell'entropia

Per comprendere il significato e le implicazioni della definizione di entropia data nella sezione precedente è interessante considerare il caso di una trasformazione termodinamica T generica, tra uno stato i e uno stato f, svolta da un **sistema isolato**.
Unendo le relazioni (10-3) e (10-7) in modo da scrivere una relazione valida per trasformazioni reversibili e irreversibili, si ottiene:

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} \leq \Delta S \tag{10-8}$$

Tuttavia, essendo il sistema isolato, esso non scambia calore con l'esterno e δQ è identicamente nullo nell'integrale di Clausius. Perciò, per una qualunque trasformazione termodinamica di un sistema isolato, la variazione di entropia del sistema è:

$$\Delta S \geq 0 \tag{10-9}$$

In particolare la (10-9) vale come uguaglianza del caso di trasformazioni reversibili.
Questa osservazione potrebbe sembrare a prima vista di interesse marginale, perché i sistemi termodinamici rilevanti nelle applicazioni spesso non sono isolati. Essa assume invece un significato

fondamentale se si considera che, in ultima analisi, l'*universo termodinamico è un sistema isolato*. Esso infatti, per definizione, non ha nessun altro corpo con cui può interagire, giacché li include tutti in sè. La disuguaglianza (10-9) ha quindi valenza universale, per ogni trasformazione termodinamica, se si considera l'entropia S_U dell'intero universo termodinamico. Essa permette in realtà di scrivere una **formulazione quantitativa** del Secondo Principio della Termodinamica, equivalente agli enunciati di Kelvin-Planck e Clausius.

Secondo Principio della Termodinamica (Principio di aumento dell'entropia)

L'entropia dell'universo non può mai diminuire. Per qualsiasi trasformazione termodinamica:

$$\Delta S_U \geq 0 \tag{10-10}$$

valendo l'uguaglianza nel caso di trasformazioni reversibili.

Si può mostrare in modo semplice l'equivalenza del Principio di aumento dell'entropia con l'enunciato di Kelvin-Planck; ricordiamo che affinché due enunciati siano equivalenti, deve essere possibile ricavare il secondo dal primo e viceversa. Che la (10-10) si possa derivare dell'enunciato di Kelvin-Planck è evidente da come è stata ricavata: essa è infatti una conseguenza diretta della definizione di entropia e della disuguaglianza di Clausius. Assumendo invece la (10-10) come principio, e avendo data la definizione di entropia come nella (10-3), l'enunciato di Kelvin-Planck può essere ricavato come segue. Consideriamo una macchina ciclica monoterma che scambia calore con un termostato a temperatura T_0, e valutiamo la variazione di entropia dell'universo su un ciclo di funzionamento.

$$\Delta S_U = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente} \tag{10-11}$$

Il sistema termodinamico, cioè la macchina, percorrendo un ciclo completo non varia il suo stato (tornando allo stato iniziale) e non varia neppure la sua entropia (l'entropia è funzione di stato!) perciò $\Delta S_{sistema} = 0$. La variazione di entropia rilevante, che contribuisce alla variazione di entropia dell'universo, è solamente $\Delta S_{ambiente}$ ovvero la variazione di entropia dell'unico termostato. La variazione di entropia del termostato si calcola valutando l'integrale di Clausius lungo una ipotetica trasformazione reversibile che congiunga gli stessi stati iniziale e finale. Sarà una trasformazione necessariamente isoterma a temperatura T_0 (il termostato per definizione non varia la sua temperatura!) per cui:

$$\Delta S_{ambiente} = \int \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{1}{T_0} \int \delta Q = \frac{Q_T}{T_0} \tag{10-12}$$

dove Q_T è il calore scambiato dal termostato (considerato positivo se assorbito dal termostato, negativo se ceduto dal termostato al sistema). Dal punto di vista del sistema la stessa quantità di calore è scambiata con il segno opposto $Q = -Q_T$. Applicando ora la (10-10) e ricordando che per una macchina ciclica $Q = \mathcal{L}$ risulta:

$$0 \leq \Delta S_U = \Delta S_{ambiente} = \frac{Q_T}{T_0} = -\frac{Q}{T_0} = -\frac{\mathcal{L}}{T_0} \tag{10-13}$$

da cui consegue:

$$\mathcal{L} \leq 0$$

ovvero l'enunciato di Kelvin-Planck.
Come discusso, la (10-10) è valida *per ogni* trasformazione. È importante però ricordarsi, per una sua corretta applicazione, che essa è relativa solo all'entropia dell'*intero universo*: in una generica trasformazione l'entropia dell'ambiente o del sistema *può aumentare come diminuire*. È il bilancio dell'entropia tra il sistema e l'ambiente che è sempre nullo o positivo.

10.3 Significato dell'entropia

L'entropia è una grandezza fisica non direttamente misurabile (non esiste uno strumento che la possa misurare in modo diretto), né particolarmente suggerita dall'esperienza; tuttavia, la sua definizione consente una migliore comprensione dei fenomeni termodinamici. Ne sottolineiamo qui alcuni aspetti.

Entropia e irreversibilità

Consideriamo di nuovo un ciclo composto da due trasformazioni: una prima trasformazione, generica, da un punto i a un punto f, e una seconda trasformazione, reversibile, che riporta il sistema nello stato iniziale. Se consideriamo il ciclo nel suo complesso si ha:

$$0 \leq \Delta S_U = \Delta S^{\mathrm{I}}_{ambiente} + \Delta S^{\mathrm{I}}_{sistema} + \Delta S^{\mathrm{II}}_{ambiente} + \Delta S^{\mathrm{II}}_{sistema} \tag{10-14}$$

dove gli apici I e II indicano rispettivamente la prima trasformazione e la seconda trasformazione. Poichè la seconda trasformazione riporta il sistema nello stato iniziale e l'entropia è una funzione di stato, abbiamo naturalmente:

$$\Delta S^{\mathrm{I}}_{sistema} + \Delta S^{\mathrm{II}}_{sistema} = S_{sistema}(f) - S_{sistema}(i) - (S_{sistema}(i) - S_{sistema}(f)) = 0 \tag{10-15}$$

da cui:

$$0 \leq \Delta S_U = \Delta S^{\mathrm{I}}_{ambiente} + \Delta S^{\mathrm{II}}_{ambiente} = \Delta S_{ambiente} \tag{10-16}$$

Se la I è reversibile deve valere l'uguaglianza e quindi anche $\Delta S^{\mathrm{I}}_{ambiente} + \Delta S^{\mathrm{II}}_{ambiente} = 0$. In altre parole, la trasformazione II non solo riporta il sistema nel suo stato iniziale, ma può riportare anche l'ambiente nel suo stato iniziale. Se invece la prima trasformazione è irreversibile, la seconda trasformazione può riportare il sistema nello stato iniziale, ma non può fare la stessa cosa sull'ambiente, che aumenta al netto la sua entropia. Si comprende meglio, a questo punto, la definizione di trasformazione irreversibile come una trasformazione che **lascia una traccia nell'ambiente**, che non può essere cancellata. Questa traccia è quantificata dall'aumento di entropia dell'ambiente.

Direzione di svolgimento dei fenomeni naturali

Consideriamo il passaggio di una quantità di calore Q tra due termostati a temperatura differente, rispettivamente T_1 e $T_2 > T_1$. La variazione di entropia complessiva è data dalla somma della variazione di entropia dei due termostati:

$$\Delta S_U = \Delta S_1 + \Delta S_2 \tag{10-17}$$

Il processo è chiaramente irreversibile, perché non avviene attraversando stati di equilibrio successivi. Per il calcolo della variazione di entropia di ciascun termostato dobbiamo, almeno concettualmente, riferirci a un processo equivalente reversibile su cui calcolare l'integrale di Clausius. Ad esempio, possiamo immaginare un termostato a temperatura T_x che scambia calore con un altro sistema, la cui temperatura differisce da T_x per un infinitesimo. La temperatura T_x rimane in ogni caso costante nel processo, dato che il termostato non cambia mai la sua temperatura. La variazione di entropia di un termostato che scambia una quantità di calore Q è perciò:

$$\Delta S_x = \int \frac{\delta Q}{T_x} = \frac{1}{T_x} \int \delta Q = \frac{Q}{T_x} \tag{10-18}$$

dove il segno di Q deve essere valutato rispetto al termostato: positivo se il termostato riceve calore, negativo se il termostato lo cede. Applicando la (10-18) a ciascun termostato, se il termostato a temperatura T_2 cede calore e il termostato a temperatura T_1 ne acquista, otteniamo:

$$\Delta S_1 = +\frac{|Q|}{T_1} \quad \Delta S_2 = -\frac{|Q|}{T_2}$$
$$\Delta S_U = \Delta S_1 + \Delta S_2 = +\frac{|Q|}{T_1} - \frac{|Q|}{T_2} = |Q| \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} > 0 \tag{10-19}$$

L'entropia dell'universo aumenta e infatti è questo il processo che avviene spontaneamente. Se ipotizziamo *per assurdo* che accada il contrario, cioè che sia il termostato T_2 ad acquistare calore e il termostato T_1 a cederlo, avremmo invece:

$$\Delta S_1 = -\frac{|Q|}{T_1} \quad \Delta S_2 = +\frac{|Q|}{T_2}$$

$$\Delta S_U = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{|Q|}{T_1} + \frac{|Q|}{T_2} = |Q|\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} < 0 \quad \textbf{impossibile} \tag{10-20}$$

Una diminuzione dell'entropia dell'universo sarebbe infatti in contraddizione con il Secondo Principio della Termodinamica, così come espresso nel Principio di aumento dell'entropia. La variazione di entropia definisce dunque in modo quantitativo la direzione preferenziale di svolgimento dei fenomeni naturali: i processi fisici evolvono sempre nella direzione di aumento dell'entropia complessiva.

Energia inutilizzabile

Consideriamo una macchina di Carnot *irreversibile*, operante tra due termostati a temperatura T_1 e T_2, per cui $\Delta S_U > 0$. Nello svolgimento di un ciclo, essa avrà assorbito una quantità di calore Q_2 dal termostato T_2, svolto un lavoro $\mathcal{L}_{irrev}$, e ceduto al termostato T_1 una quantità di calore $Q_1 = \mathcal{L}_{irrev} - Q_2$. Come già analizzato, la variazione di entropia dell'universo su un ciclo coincide con la variazione di entropia dell'ambiente, ovvero dei termostati. Ricordando che il calore scambiato dal termostato è pari al calore scambiato dal sistema ma con segno opposto, si ha:

$$\Delta S_U = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = -\frac{\mathcal{L}_{irrev} - Q_2}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} =$$

$$= -\frac{\mathcal{L}_{irrev}}{T_1} + \frac{Q_2}{T_1}\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \tag{10-21}$$

Ricordando ora il rendimento di un ciclo di Carnot reversibile è $\eta_{rev} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ e che, per la definizione di rendimento $\mathcal{L}_{rev} = \eta_{rev} Q_2 = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) Q_2$, possiamo ricavare:

$$\Delta S_U = -\frac{\mathcal{L}_{irrev}}{T_1} + \frac{\mathcal{L}_{rev}}{T_1} \tag{10-22}$$

$$\Delta \mathcal{L} = \mathcal{L}_{rev} - \mathcal{L}_{irrev} = T_1 \, \Delta S_U \tag{10-23}$$

In pratica, la variazione di entropia dell'universo, moltiplicata per la temperatura del termostato più freddo, indica la quantità di *lavoro inutilizzabile*, che è stata persa a causa dell'irreversibilità del ciclo utilizzato. La relazione (10-23), qui dimostrata per una macchina di Carnot, si può generalizzare a una trasformazione termodinamica irreversibile arbitraria in cui il sistema interagisce con N termostati (vedi Riquadro 10-1). T_1 è in tal caso la temperatura del termostato più freddo tra quelli utilizzati.
L'aumento di entropia dell'universo, in un ciclo termico, indica dunque le inefficienze, rispetto a un caso ideale, nella conversione di calore in lavoro. Poichè questo aumento di entropia non è più rimediabile con alcun'altra trasformazione (l'entropia dell'universo non può essere mai diminuita), l'energia che non è stata convertita in lavoro in quel ciclo si è come *degradata* ed è, da questo punto di vista, "perduta" per sempre.

Riquadro 10-1

Consideriamo una macchina irreversibile che lavora tra N termostati (scambiando con il termostato i-esimo la quantità di calore Q_i) e che produce in un ciclo la variazione di entropia dell'universo $\Delta S_U \geq 0$. Paragoniamo il lavoro $\mathcal{L}_{irr}$ svolto da questa macchina in un ciclo con il lavoro $\mathcal{L}_{rev}$ svolto da una macchina reversibile che lavori tra gli stessi termostati.
La variazione di entropia dell'universo in un ciclo è pari alla variazione di entropia dell'ambiente, ovvero dei termostati:

$$\Delta S_U = -\sum \frac{Q_i}{T_i}$$

(ricordiamo che il calore scambiato dal punto di vista del termostato ha il segno opposto rispetto a quello scambiato dal punto di vista della macchina).
D'altro canto, il lavoro della macchina irreversibile in un ciclo è pari, per il Primo Principio, al calore totale scambiato dalla macchina:

$$\mathcal{L}_{irr} = \sum Q_i$$

Si può dimostrare (vedi Riquadro 9-1) che una qualsiasi macchina reversibile che lavora tra n termostati compie lo stesso lavoro di N macchine di Carnot $\bar{C}_i$ che lavorano tra questi termostati e un termostato comune a temperatura arbitraria T_0. Per calcolare $\mathcal{L}_{rev}$ possiamo perciò riferirci a questa situazione, e più in particolare al caso in cui il termostato comune ha *la stessa temperatura* T_0 *della sorgente più fredda già a disposizione*, per cui $T_0 \leq T_i \ \ \forall i$. Consideriamo anche che la macchina di Carnot $\bar{C}_i$ scambi con il termostato T_i la stessa quantità di calore Q_i scambiata dalla macchina irreversibile.
Per tali macchine di Carnot, con $i \neq 0$, si ha allora:

$$\mathcal{L}_{\bar{C}_i} = Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right)$$

per cui:

$$\mathcal{L}_{rev} = \sum \mathcal{L}_{\bar{C}_i} = \sum Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) = \sum Q_i - T_0 \sum \frac{Q_i}{T_i} = \mathcal{L}_{irr} + T_0 \Delta S_U$$

$$\Delta\mathcal{L} = \mathcal{L}_{rev} - \mathcal{L}_{irr} = T_0 \Delta S_U$$

Abbiamo dunque dimostrato la formula (10-23) per un ciclo irreversibile qualsiasi. È immediato estenderne la validità non solo a un ciclo, ma anche a una *singola trasformazione* irreversibile. Infatti, considerando un ciclo composto da tale trasformazione irreversibile e da un'altra reversibile qualsiasi che riporti il sistema nello stato iniziale, è chiaro che la parte reversibile non produce nessun contributo di ΔS_U, e quindi l'intera $\Delta\mathcal{L} = \mathcal{L}_{rev} - \mathcal{L}_{irr}$ è da attribuire alla parte irreversibile.

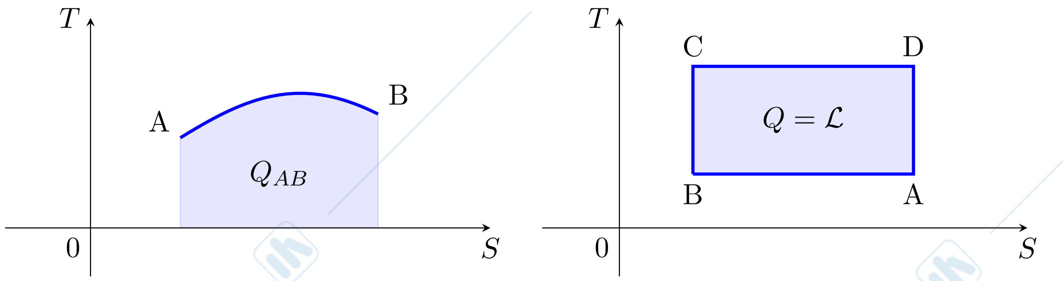


Figura 23: A sinistra, esempio di trasformazione termodinamica reversibile, da uno stato A a uno stato B, rappresentata sul piano TS: l'area sottesa alla curva rappresenta il calore scambiato durante la trasformazione. A destra, ciclo di Carnot rappresentato sul piano TS: le trasformazioni AB e CD sono isoterme, le trasformazioni BC e DA sono adiabatiche (isoentropiche).

10.4 Entropia dei sistemi idrostatici

Come già discusso, l'entropia S è funzione di stato di un sistema termodinamico e può dunque essere assunta come coordinata termodinamica del sistema. Nel caso dei **sistemi idrostatici**, che necessitano di sole due coordinate termodinamiche per definire univocamente il loro stato, se si specifica l'entropia è necessaria una sola altra grandezza (p, T, V...) per completare l'informazione sullo stato. L'impiego della coppia (T, S) è particolarmente comune per indicare lo stato dei sistemi idrostatici e presenta alcuni vantaggi pratici nella rappresentazione grafica delle trasformazioni (vedi Figura 23).
Per trasformazioni infinitesime la variazione di entropia è data dalla (10-4) da cui si ricava immediatamente:

$$\delta Q|_{rev} = T\,dS \tag{10-24}$$

Integrando su una trasformazione reversibile si ottiene:

$$Q_{rev} = \int_{rev} \delta Q = \int_{rev} T\,dS \tag{10-25}$$

L'area sottesa a una curva che rappresenta una trasformazione reversibile nel piano TS è perciò pari al *calore scambiato* durante una trasformazione. Si noti la complementarietà con il piano pV, in cui l'area è equivalente al lavoro $\mathcal{L}$ sviluppato. Nel caso di un ciclo reversibile, l'area racchiusa nella curva che lo descrive è pari al calore netto scambiato lungo tutto il ciclo, che per il Primo Principio della Termodinamica è anche pari al lavoro netto prodotto dal ciclo ($\mathcal{L} = Q$). Per quanto riguarda le trasformazioni irreversibili, invece, come nel caso del piano pV, non è possibile una rappresentazione rigorosa sul grafico perchè lo stato del sistema può non essere ben definito durante la trasformazione.
Se la trasformazione è adiabatica, $\delta Q = 0$ per definizione lungo tutta la trasformazione, quindi $\Delta S = 0$; tale trasformazione è detta infatti anche *isoentropica* e si può rappresentare sul piano TS con un segmento orizzontale. Se la trasformazione è isoterma invece $T = cost.$ e quindi $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T}$ (abbiamo già sfruttato questa relazione per le trasformazioni subite dei termostati); essa si può per definizione rappresentare sul piano TS con un segmento verticale. Il ciclo di Carnot, che è composto da due trasformazioni isoterme e da due trasformazioni isobare, si rappresenta semplicemente sul piano TS con un rettangolo (Figura 23).
È possibile ricavare una espressione analitica per la variazione di entropia tra lo stato iniziale e finale anche per altri tipi di trasformazioni, sfruttando sempre la definizione generale (10-3), se è nota l'espressione analitica della quantità di calore scambiata lungo la trasformazione. Ad esempio, per le trasformazioni notevoli dei *gas perfetti* valgono le espressioni riportate in Tabella 4.
In ogni caso, è utile ricordare che la variazione di entropia dipende solamente dagli stati iniziale e finale e *non* dalla particolare trasformazione eseguita. Perciò, data una *qualsiasi* trasformazione, anche irreversibile, da uno stato i a uno stato f, è possibile calcolare la variazione di entropia del sistema sfruttando una trasformazione o una combinazione di trasformazioni reversibili che congiungano gli stessi stati iniziale e finale, e su cui sia facile eseguire il calcolo analitico.

Adiabatica	$\delta Q = 0$	$\Delta S = 0$
Isocora	$\delta Q = nc_V\,dT$	$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = nc_V \ln\frac{T_f}{T_i} = nc_V \ln\frac{p_f}{p_i}$
Isobara	$\delta Q = nc_p\,dT$	$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = nc_p \ln\frac{T_f}{T_i} = nc_p \ln\frac{V_f}{V_i}$
Isoterma	$\delta Q = \delta\mathcal{L} = p\,dV$	$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = nR \ln\frac{V_f}{V_i} = nR \ln\frac{p_i}{p_f}$

Tabella 4: Espressioni della variazione di entropia ΔS di un gas perfetto che compie alcune trasformazioni reversibili notevoli, calcolate a partire dall'espressione di δQ lungo quella trasformazione.

Consideriamo un **gas perfetto** che passi da uno stato (p_i, V_i, T_i) a uno stato (p_f, V_f, T_f). È possibile, ad esempio, congiungere i due punti con la successione di una trasformazione isocora, che porta la pressione del sistema da p_i a p_f, e di una trasformazione isobara, che porta il volume del sistema dal V_i a V_f. Oppure, è possibile congiungere i ad f tramite la successione di una trasformazione isoterma che porti il volume V_i a V_f e poi una isocora che porti la temperatura da T_i a T_f. Oppure ancora, da una isoterma che raggiunga la pressione p_f seguita da una isobara che porti la temperatura da T_i a T_f. Scrivendo analiticamente la somma delle variazioni di entropia delle coppie di trasformazioni considerate si può giungere alle seguenti espressioni:

$$\Delta S = nc_V \ln\frac{p_f}{p_i} + nc_p \ln\frac{V_f}{V_i} = \tag{10-26}$$

$$= nR \ln\frac{V_f}{V_i} + nc_V \ln\frac{T_f}{T_i} = \tag{10-27}$$

$$= nR \ln\frac{p_i}{p_f} + nc_p \ln\frac{T_f}{T_i} \tag{10-28}$$

Esse hanno validità generale per un gas perfetto che compia una trasformazione arbitraria, reversibile o irreversibile, da uno stato i a uno stato f.