

I Principi della termodinamica

(Luca Alfinito, aprile 2012)

Considerazioni introduttive

Lo studio della termodinamica parte dal presupposto di considerare l'energia come proprietà di trasformazione. L'energia posseduta da un sistema deve essere intesa come la capacità del sistema stesso di produrre modifiche (variazioni, alterazioni) alla propria configurazione, e in generale all'intorno circostante e all'Universo. In questo senso la termodinamica (dal greco composto da *thermo*-(*θερμός*, "caldo") e da *-dynamis* (*δύναμις*, "forza") è la scienza che studia come ricavare trasformazioni *utili all'uomo* a partire dallo scambio di calore tra corpi. Non è un caso infatti che la termodinamica sia nata in concomitanza con la rivoluzione industriale, con i tentativi di realizzare le prime macchine termiche che appunto trasformassero il calore sviluppato dalla combustione (ad esempio del carbone) in un lavoro spendibile. Si pensi ad esempio alla locomotiva a vapore, con i suoi sbuffi neri di fumo provenienti da una camera di combustione per la produzione del vapore: ed era proprio il vapore prodotto a far muovere le ruote del treno, attraverso un ingegnoso meccanismo di trasmissione.

Mostreremo che il calore non deve essere inteso come proprietà intrinseca di un sistema, ma qualcosa che si manifesta come flusso di energia entrante o uscente dal sistema stesso. Calore *ricevuto* da un sistema porta ad un incremento dell'energia del sistema, mentre cedere calore comporta sempre perdere energia. Parimenti qualsiasi lavoro compiuto *sul sistema* ne aumenta l'energia disponibile, e al contrario sviluppare lavoro *sull'esterno* porta ad un decremento dell'energia totale del sistema stesso (ossia: se lavoriamo, ci stanchiamo).

Dobbiamo precisare che per sistema si intende un insieme definito di corpi, anche microscopici, che possano scambiare energia con l'ambiente in termini di calore o lavoro. Il **Primo principio** della Termodinamica ci dice allora che calore e lavoro sono modalità di cessione o di acquisto che concorrono al bilancio totale dell'energia del sistema.

È però necessario individuare quali siano le grandezze che possano definire univocamente lo *stato* di un sistema, ossia la sua configurazione. Tali grandezze si definiscono *funzioni di stato* quando assumono un valore che dipende solo dalla configurazione ed è quindi indipendente dalla storia pregressa. Intrinsecamente dal primo principio si può evincere che anche se l'energia totale può essere buona funzione di stato (come in effetti è), calore e lavoro singolarmente non lo sono perché lo stesso incremento di energia si può ottenere da differenti modalità di scambio (ad esempio cessione di calore, oppure perdita di energia sotto forma di lavoro).

Il **Secondo principio** della Termodinamica pone dei limiti all'equivalenza dei flussi di calore e lavoro quando si va a compiere un *ciclo* e il sistema ritorna allo stato di partenza: non è possibile realizzare un ciclo in cui tutto il calore in entrata viene convertito in lavoro senza uno *scarto* di calore uscente.

Se si introduce il concetto di rendimento inteso come lavoro sviluppabile da una quantità di calore in ingresso possiamo ricavare dal secondo principio della termodinamica due importanti risultati: i teoremi di Carnot e la disuguaglianza di Clausius, che pongono dei limiti dati dalla Natura, quindi assoluti, a tale rendimento.

1. Primo principio della termodinamica

Il primo principio dice banalmente che una variazione dell'energia di un sistema interagente con il mondo (=l'Universo) potrà essere scritta considerando tutti i possibili contributi da aggiungere o sottrarre, a seconda dei casi che sono quattro:

$$\Delta E = |Q|_{\text{mondo} \rightarrow \text{sistema}} - |Q|_{\text{sistema} \rightarrow \text{mondo}} + |L|_{\text{mondo} \rightarrow \text{sistema}} - |L|_{\text{sistema} \rightarrow \text{mondo}}$$

1-1

In cui:

- ✓ $Q_{\text{mondo} \rightarrow \text{sistema}}$ è il calore che si trasferisce dal mondo al sistema (quindi acquistato dal sistema)
- ✓ $Q_{\text{sistema} \rightarrow \text{mondo}}$ è il calore che si trasferisce dal sistema al resto del mondo (quindi ceduto dal sistema)
- ✓ $L_{\text{mondo} \rightarrow \text{sistema}}$ è il lavoro compiuto dal resto del mondo sul sistema (quindi energia acquistata dal sistema)
- ✓ $L_{\text{sistema} \rightarrow \text{mondo}}$ è il lavoro compiuto dal sistema sul resto del mondo (quindi energia persa dal sistema)

Nota. In alcuni testi, più vicini alla trattazione di chi progettava macchine termiche ed era interessato a valutare calore acquistato e lavoro svolto, il primo principio è spesso presentato nella seguente formulazione:

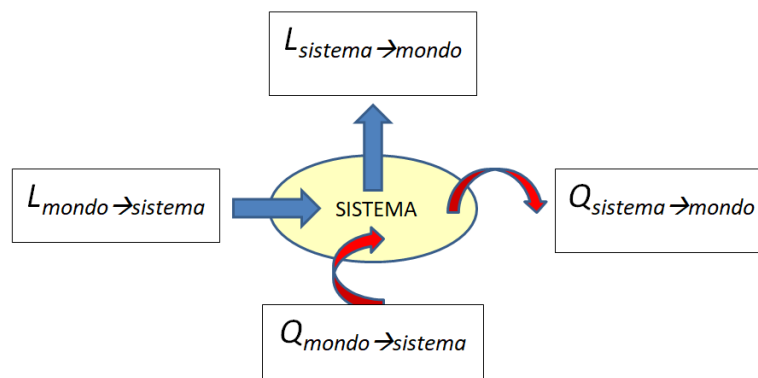
$$\Delta U = Q - L$$

1-2

Dove convenzionalmente U è l'energia interna di un sistema, Q è il **calore acquisito** dal sistema a seguito di un dato insieme di trasformazioni (è parte di energia aggiunta), L è il **lavoro compiuto** dal sistema (parte di energia persa).

Da questo principio si deducono alcune informazioni:

- a) Che dal momento che la stessa variazione dell'energia può essere ricavata da diverse combinazioni di calore acquistato/ceduto e lavoro compiuto/subito, singolarmente Q ed L non possono essere funzioni di stato.
- b) In aggiunta, se compio un *ciclo* di trasformazioni isolando il sistema dallo scambio di calore (ciclo adiabatico), il lavoro compiuto non può che essere nullo: se voglio che il mio sistema produca un lavoro da un ciclo di una macchina termica, dovrò necessariamente acquisire calore (ebbene sì, per fare un giretto in macchina ci vuole benzina da bruciare...)



Prima di passare al Secondo Principio è necessario fornire alcune definizioni preliminari.

In generale lo stato termodinamico di un sistema può essere definito da un certo numero di grandezze macroscopiche che ne caratterizzano le proprietà. Uno stato si definisce **di equilibrio** quando si conserva indefinitamente in assenza di azioni esterne.

Per **trasformazione** si intende una transizione del sistema da uno stato A ad un altro stato B: tale transizione può essere **reversibile** se esiste almeno un metodo per far tornare il sistema dallo stato finale a quello iniziale senza che in tutto il resto dell'Universo abbiano luogo mutamenti; altrimenti la trasformazione si definisce **irreversibile**.

Distinguiamo inoltre la reversibilità in senso ampio (reversibilità perfetta) se un sistema può essere fatto ritornare dallo stato finale B a quello iniziale A mediante un procedimento qualsiasi, senza pretendere che il sistema percorra la successione inversa di eventuali stati intermedi della trasformazione diretta A-B (ricordando che in generale durante una transizione lo stato di un sistema può non essere definito).

Consideriamo una trasformazione infinitamente lenta, costituita da una successione di stati di equilibrio o che differiscono infinitamente poco da stati di equilibrio. Tale trasformazione sarà detta **quasi statica**. Tutte le trasformazioni quasi statiche sono reversibili almeno in senso stretto, nel senso che è ripercorribile a ritroso la successione degli stati di equilibrio intermedi.

Si definisce **sorgente di calore** un corpo o un sistema di corpi che si trovano in equilibrio termodinamico e che posseggono una riserva di energia interna, che può essere trasmessa ad altri corpi, senza produrre lavoro. Tale cessione di energia interna prende il nome di **raffreddamento**.

2. Secondo principio della termodinamica

È ora possibile presentare il Secondo principio della Termodinamica, che si presta a numerose formulazioni equivalenti.

Formulazione di William Thomson, Lord Kelvin (1851)

La definizione formulata da William Thomson, Lord Kelvin nel 1851 recita: *“è impossibile realizzare un ciclo di trasformazioni il cui unico risultato sia la produzione di lavoro a spese del raffreddamento di una sorgente di calore”*. Si sottolinea la precisazione del fatto che la macchina termica in questione deve essere ciclica come ipotesi di lavoro del principio.

Marx Karl Ernst Ludwig Planck concretizzò la natura del lavoro prodotto, enunciando la formulazione equivalente *“è impossibile costruire una macchina termica ciclica il cui unico risultato sia il sollevamento di un carico a spese del raffreddamento di una sorgente di calore”*.

A fronte delle due enunciazioni precedenti potremo definire una **trasformazione di Thomson-Planck** una trasformazione ciclica immaginaria il cui unico risultato sia la produzione di lavoro a spese del raffreddamento di una sorgente di calore. Allora il II principio si traduce nell'asserzione che *“la trasformazione di Thomson-Planck è impossibile”*.

Formulazione di Rudolf Julius Emanuel Clausius (1850)

Nel 1850 **Rudolf Clausius** ha enunciato tale principio in forma differente: *“date due sorgenti non si può trasferire calore dalla sorgente con minore contenuto di energia interna a quella maggiormente energetica senza che intervengano variazioni in nessun altro corpo (dette **trasformazioni di compensazione**)”*.

Denominando una trasformazione di questo tipo come **trasformazione di Clausius**, il Secondo principio si traduce nell’asserzione che *“la trasformazione di Clausius è impossibile”*.

Vediamo allora perché l’enunciazione di Thomson-Planck e quella di Clausius sono equivalenti.

Dimostrazione.

1) TP → C

Supponiamo per assurdo che la trasformazione di Clausius sia possibile. Prendiamo una macchina termica ciclica costituita realizzata da sorgenti che forniscono calore e da sorgenti che prelevano calore. Affinché la variazione di energia alla fine del ciclo sia nulla, tale macchina produrrà lavoro pari alla differenza tra i calori entranti ed i calori uscenti dal sistema (si vede ponendo $\Delta E=0$ nella 1-1):

$$L = \sum_{\text{mondo} \rightarrow \text{sistema}} Q_i - \sum_{\text{sistema} \rightarrow \text{mondo}} |Q_j|$$

Se potessimo inserire nel ciclo una o più trasformazioni di Clausius per prelevare il calore ceduto alle sorgenti fredde e restituirlo a quelle calde senza impiegare lavoro avremmo ottenuto una trasformazione ciclica il cui unico risultato è quello di convertire completamente in lavoro il calore apportato al sistema, senza che debba essere spesa una quota di “scarto” da cedere alle sorgenti fredde, in termini di calore. Ciò è in contraddizione con la formulazione di Thompson-Planck.

2) C → TP

Supponiamo per assurdo che la trasformazione di Thomson-Planck sia possibile. Allora la nostra macchina termica potrà convertire completamente in lavoro il calore fornito stavolta da una sorgente. Utilizziamo tale lavoro per scaldare una sorgente più calda, ad esempio per attrito: abbiamo così effettuato un passaggio di calore da una sorgente “fredda” ad una più “calda” senza produrre nessun altro cambiamento, in contraddizione con l’enunciazione di Clausius.

Abbiamo dunque capito che **“è impossibile realizzare un ciclo il cui risultato sia trasformare il calore acquisito dal sistema proveniente da una sorgente unicamente in lavoro”**. In parole povere: se utilizzo una sorgente, dovrò aspettarmi sempre uno scarto di calore, che il sistema deve riversare su una seconda sorgente, “più fredda della prima”. Il fatto che non si possa riconvertire tutto il calore in energia attraverso un ciclo porta a pensare quali siano i limiti fisici di conversione, quindi per prima cosa a definire il rendimento come la quota parte di calore fornito al sistema convertita effettivamente in lavoro:

$$\eta = \frac{L_{\text{sistema} \rightarrow \text{mondo}}}{Q_{\text{mondo} \rightarrow \text{sistema}}}$$

2-1

A questo proposito, il teorema di Carnot preciserà che i rendimenti di macchine ideali per cicli anch'essi ideali dipendono solo dalle temperature delle due sorgenti, l'una che cede l'altra che riceve calore.

3. Ciclo e teorema di Carnot

Il ciclo di Carnot deve essere innanzitutto pensato come una successione lentissima di stati all'equilibrio: in questo senso parleremo di trasformazione quasi-statica.

1. Il sistema (ipotizziamo un gas), inizialmente in contatto con una sorgente "calda", viene fatto dilatare in modo infinitamente lento: il sistema acquista calore dalla sorgente calda e compie un lavoro contro la pressione esterna. La presenza della sorgente calda a contatto garantisce che la temperatura, misurata da un termometro interno al sistema, sia costante (trasformazione **isoterma**);
2. Successivamente il sistema viene isolato e sottoposto ad un'ulteriore dilatazione quasi-statica: sperimentalmente un termometro posto a contatto e in equilibrio con il sistema vede ridurre progressivamente la temperatura. Nessun scambio di calore viene compiuto in questa fase (trasformazione **adiabatica**), e il sistema compie lavoro;
3. Viene stabilito il contatto con una sorgente "fredda", che ha la stessa temperatura a cui si trova il sistema alla fine della trasformazione precedente. Contestualmente viene incrementata progressivamente la pressione esterna facendo comprimere il sistema, preservandone però la temperatura grazie alla presenza della sorgente a contatto (trasformazione **isoterma**): il sistema subisce quindi un lavoro e si presuppone che ceda calore alla sorgente fredda.
4. La trasformazione n. 3 viene arrestata in uno stato in cui risulta possibile, compiendo un'altra compressione in modo però **adiabatico**, far tornare la temperatura allo stato di partenza (pari a quella della sorgente "calda"). In questo caso il sistema subisce lavoro ma non acquista né cede calore.

Denominando con i pedici le quantità di calore e lavoro in funzione delle quattro trasformazioni, indicheremo:

Fase	Tipo	Calore <i>acquistato</i>	Lavoro <i>compiuto</i>
1	Isoterma	Q_1	L_1
2	Adiabatica	0	L_2
3	Isoterma	$- Q_3 $	$- L_3 $
4	Adiabatica	0	$- L_4 $

In virtù del primo principio la variazione di energia, nulla alla fine di un ciclo, è pari a:

$$\Delta E = Q_1 - |Q_3| - |L_1| - |L_2| + |L_3| + |L_4| = 0 \Leftrightarrow L_1 + L_2 - |L_3| - |L_4| = Q_1 - |Q_3|$$

3-1

Naturalmente per porre a zero l'uguaglianza stiamo assumendo che l'energia sia una funzione di stato, cioè che non abbia memoria delle trasformazioni compiute dal sistema.

Nell'intento di ripetere i proponenti di chi studiava come trasformare in lavoro il calore prelevato da una sorgente calda (come il vapore), definiamo adesso il rendimento di questa macchina termica di Carnot come lavoro totale compiuto fratto il solo calore ricevuto dalla sorgente calda:

$$\eta = \frac{L_1 + L_2 - |L_3| - |L_4|}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_3|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_3|}{Q_1}$$

3-2

Possiamo anche rinominare Q_1 come il calore che proviene dalla sorgente calda (H=hot), mentre Q_2 come quello ceduto alla seconda sorgente, che di conseguenza chiameremo fredda (C=cold).

$$\eta = \frac{Q_H - |Q_C|}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_H}$$

3-3

Dalla relazione precedente segue immediatamente:

$$|Q_C| = (1 - \eta)Q_H$$

3-4

Andiamo allora ad enunciare il Primo Teorema di Carnot che asserisce: **“il rendimento di una macchina termica operante secondo il ciclo descritto (ideale) dipende solo dalle temperature delle sorgenti calda e fredda”**.

Si dimostra per assurdo, partendo dal presupposto che l'asserto non sia vero: vogliamo dimostrare che assumere che i due rendimenti sono differenti porta a un conflitto con quanto stabilito dal secondo principio. In pratica, assumere come valido il secondo principio porta necessariamente ad escludere che i due rendimenti siano differenti.

Supponiamo allora di utilizzare due macchine di Carnot aventi a comune le sorgenti calda e fredda, rispettivamente alle temperature T_H e T_C ; supponiamo per assurdo che le due macchine siano caratterizzate da due rendimenti differenti $\eta^{(1)}$ ed $\eta^{(2)}$ avendo scelto l'ordine di numerazione delle macchine in modo che il primo rendimento sia maggiore del secondo.

1. Facciamo operare la prima macchina in senso diretto, operando un certo numero m di cicli tali da produrre un certo lavoro $L^{(1)}$, prelevare il calore $Q_H^{(1)}$ e cedere il calore $Q_C^{(1)}$.
2. A questo punto utilizziamo parte del lavoro prodotto per l'utilizzo della seconda macchina, azionata in senso inverso, che riceverà dopo un certo numero n di cicli una quantità $Q_C^{(2)}$ dalla sorgente fredda (il ciclo è inverso) e cederà una quantità $Q_H^{(2)}$ da quella calda.

Macchina	Calore sottratto alla sorgente calda e ceduto al sistema	Calore sottratto alla sorgente fredda e ceduto al sistema	Lavoro totale compiuto dal sistema
1	$m Q_H^{(1)} $	$-m Q_C^{(1)} $	$\eta^{(1)}m Q_H^{(1)} $
2	$-n Q_H^{(2)} $	$n Q_C^{(2)} $	$-\eta^{(2)}n Q_H^{(2)} $

Il bilancio dei cicli combinati viene così riassunto.

- ✓ Il lavoro totale prodotto complessivamente dalla macchina combinata 1+2 è:

$$L^{(1)} + L^{(2)} = mQ_H^{(1)} - m|Q_C^{(1)}| + nQ_C^{(2)} - n|Q_H^{(2)}| = \eta^{(1)}mQ_H^{(1)} - \eta^{(2)}nQ_H^{(2)}$$

- ✓ Il calore ceduto dalla sorgente calda è: $mQ_H^{(1)} - n|Q_H^{(2)}|$
- ✓ Il calore ceduto dalla sorgente fredda è: $nQ_C^{(2)} - m|Q_C^{(1)}|$

Scegliamo il numero dei cicli delle due macchine in modo che in totale il calore ceduto dalla sorgente calda sia nullo: $mQ_H^{(1)} = n|Q_H^{(2)}|$. Questo risultato ovviamente si può sempre approssimare con qualsiasi grado di precisione prefissata, aumentando il numero di cicli. Allora il bilancio dei cicli combinati sarà:

- ✓ Il lavoro totale prodotto dalla macchina è: $L = [\eta^{(1)} - \eta^{(2)}]mQ_H^{(1)}$
- ✓ Il calore ceduto dalla sorgente calda: 0
- ✓ Il calore ceduto dalla sorgente fredda è (per differenza di termini, con $\Delta E=0$): $[\eta^{(1)} - \eta^{(2)}]mQ_H^{(1)}$

Se i coefficienti di rendimento fossero diversi questo significherebbe che, in contraddizione con l'enunciazione di Thomson-Planck, è stato compiuto un lavoro positivo a spese di una quantità di calore prelevata da un'unica sorgente, il che completa la dimostrazione per assurdo. L'unica possibilità per mantenere coerenza è allora che il lavoro totale si annulli, cosa che può verificarsi solo se si considerano uguali i due rendimenti. Abbiamo dunque dimostrato che il rendimento del ciclo di Carnot ideale dipende esclusivamente dalle caratteristiche termiche delle due sorgenti, quindi in ultima analisi solo dalle temperature delle stesse.

Mostriamo adesso la dipendenza esatta del rendimento di una macchina ideale di Carnot dalle temperature. Da questo deriva la possibilità di concepire una scala assoluta delle temperature, come risultò chiaro a Lord Kelvin, che ha prestato il proprio nome all'unità di misura di temperatura.

Abbiamo visto che il rendimento, funzione delle temperature di sorgente, può essere espresso:

$$\frac{Q_H - |Q_C|}{Q_H} = \eta = \eta(T_H, T_C)$$

3-5

Risulta comodo isolare questa dipendenza in una funzione del tipo:

$$\frac{Q_H}{|Q_C|} = \phi(T_H, T_C)$$

3-6

In tal modo:

$$\eta = \eta(T_H, T_C) = 1 - \frac{1}{\phi(T_H, T_C)}$$

3-7

Analogamente, se immaginiamo un nuovo ciclo tra la sorgente a T_C e una nuova sorgente ancora più fredda, individuata dalla temperatura T_{CC} , possiamo scrivere:

$$\frac{Q_C}{|Q_{CC}|} = \phi(T_C, T_{CC})$$

3-8

Se d'altro canto consideriamo prima un ciclo con le sorgenti C, CC poi un secondo con le sorgenti H, C si ottiene che il risultato può essere considerato come un ciclo con le sorgenti H, CC quindi:

$$\phi(T_H, T_{CC}) = \frac{Q_H}{|Q_{CC}|} = \frac{Q_H}{|Q_C|} \frac{Q_C}{|Q_{CC}|} = \phi(T_H, T_C) \phi(T_C, T_{CC})$$

3-9

Che deve valere per qualsiasi valore di T_C . Parimenti, portando a sinistra il primo fattore del prodotto:

$$\frac{\phi(T_H, T_{CC})}{\phi(T_C, T_{CC})} = \phi(T_H, T_C)$$

3-10

Poiché l'elemento a destra non dipende da T_C , anche il rapporto a sinistra deve essere indipendente da tale valore! Dunque se ne selezioniamo uno *arbitrariamente* sia numeratore che denominatore diventano funzioni di una sola variabile:

$$\phi(T_H, T_{CC} = \text{fissato}) = \Theta(T_H)$$

$$\phi(T_C, T_{CC} = \text{fissato}) = \Theta(T_C)$$

In tal modo:

$$\frac{Q_H}{|Q_C|} = \phi(T_H, T_C) = \frac{\phi(T_H, T_{CC})}{\phi(T_C, T_{CC})} = \frac{\Theta(T_H)}{\Theta(T_C)}$$

3-11

La funzione Θ può essere chiamata la temperatura assoluta. Riprendendo il risultato del rendimento funzione delle quantità di calore trasferite dalle sorgenti:

$$1 - \frac{|Q_C|}{Q_H} = \frac{Q_H - |Q_C|}{Q_H} = \eta = 1 - \frac{1}{\phi(T_H, T_C)} = 1 - \frac{\Theta(T_C)}{\Theta(T_H)}$$

3-12

D'ora in poi possiamo per semplicità di notazione indicare la temperatura assoluta con T . In tal modo:

$$\frac{Q_C}{Q_H} = -\frac{|Q_C|}{Q_H} = -\frac{T_C}{T_H}$$

3-13

Dunque rimescolando i termini si ricava che per un ciclo ideale di Carnot si realizza la condizione:

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_H}{T_H} = 0$$

3-14

4. Disuguaglianza di Clausius

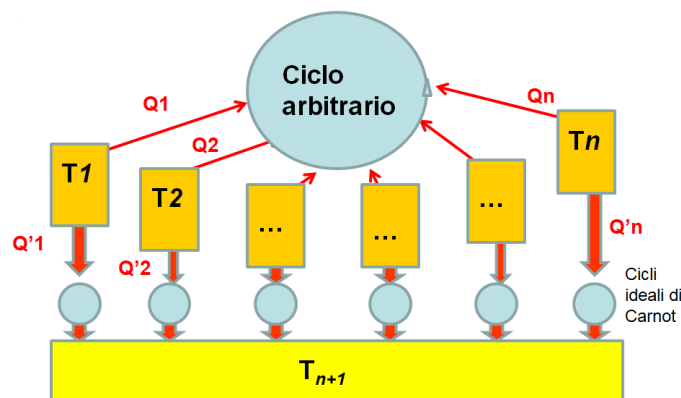
L'equazione 3-14 appena ricavata rappresenta il caso limite per un ciclo ideale. Vediamo adesso che nel caso di un ciclo *reale* che coinvolga n sorgenti con il corrispettivo numero di calori scambiati vale la relazione, nota come disuguaglianza di Clausius:

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

4-1

In questa formula e nello sviluppo delle dimostrazioni successive è stata utilizzata la notazione che non esplicita il segno del calore ceduto o acquistato dai sistemi, eliminando di conseguenza il valore assoluto e interpretando le varie grandezze come quantità algebriche. In tal modo sarà possibile scrivere le equazioni in una forma simmetrica, in modo che il segno sia definito intrinsecamente per le varie quantità.

Per dimostrare questa disuguaglianza (considerando il caso discreto), ipotizziamo un esperimento con sistema termodinamico soggetto ad un ciclo reale con n sorgenti coinvolte. Sia Q_i il calore ceduto dalla sorgente i -esima al sistema durante il ciclo. Se il valore di Q_i è positivo, il calore passa effettivamente al sistema (ovviamente tali sorgenti saranno rappresentate da serbatoi termici sufficientemente grandi affinché le proprie temperature interne restino costanti durante lo scambio). Terminato il ciclo si isola il sistema e si utilizza una nuova sorgente, la $n+1$ a temperatura T_{n+1} , per compiere cicli di Carnot ideali singolarmente con ciascuna delle n sorgenti. Non importa l'ordine di esecuzione di tali cicli né il verso di trasferimento del calore per ogni ciclo.



Dal teorema di Carnot e dalla definizione di temperatura assoluta abbiamo per ogni ciclo di Carnot, considerando il segno intrinsecamente:

$$\frac{Q_{n+1 \rightarrow i}}{T_{n+1}} + \frac{Q_i'}{T_i} = 0$$

4-2

Sommando sulle sorgenti i si trova la quantità di calore totale ceduta (se positiva) o acquistata (se negativa) dalla sorgente ausiliaria (il segno dei vari termini essendo implicito e ancora stabilito dal tipo di scambio):

$$Q_{n+1} = \sum_i^n Q_{n+1 \rightarrow i} = -T_{n+1} \cdot \sum_i \frac{Q_i'}{T_i}$$

4-3

Consideriamo adesso l'unione dei cicli di Carnot con il ciclo di partenza ed eseguiamo il bilancio:

- ✓ Il calore ceduto dalla sorgente ausiliaria è: Q_{n+1}
- ✓ Il calore ceduto dalla sorgente i -esima è: $(Q_i + Q_i')$
- ✓ Il lavoro totale compiuto dal sistema (=somma dei calori ceduti) è: $L = Q_{n+1} + \sum_i (Q_i + Q_i')$

Scegliamo ora i valori delle quantità Q_i' affinché per ogni ciclo di Carnot si abbia $Q_i + Q_i' = 0$. Questo significa realizzare un ciclo in conseguenza del quale:

- ✓ Il calore complessivo ceduto è: $Q_{n+1} = -T_{n+1} \cdot \sum_i \frac{Q_i'}{T_i} = T_{n+1} \cdot \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$
- ✓ Il lavoro totale compiuto dal sistema è: Q_{n+1}

Ancora in virtù del secondo principio (formulazione di Thomson-Planck), tale lavoro non può essere positivo. Quindi si deve avere, essendo sicuramente positiva la temperatura assoluta T_{n+1} :

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

4-4

Dove il cerchio sulla sommatoria serve a ricordare che quanto scritto vale per un ciclo. Tale disuguaglianza può essere generalizzata al caso di scambi infinitamente piccoli di calore con infinite sorgenti, ciascuna alla propria temperatura. In tal caso la sommatoria discreta diventa un integrale:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

4-5

In questa formulazione definitiva non è nemmeno necessario introdurre le sorgenti di calore con le quali il sistema S scambia calore: si può direttamente pensare ad uno scambio di calore tra il sistema e l'ambiente. Allora la con T si indicherà la temperatura di questo ambiente e potrà variare nello spazio e nel tempo; il simbolo δQ rappresenta invece una quantità di calore infinitamente piccola (non è un differenziale esatto!) fornita al sistema da una o più zone.

5. Entropia

La disuguaglianza di Clausius costituisce il presupposto per la costruzione di una nuova funzione di fondamentale importanza: l'entropia.

Supponiamo che un sistema compia un ciclo in modo quasi-statico: la disuguaglianza di Clausius è ancora valida. Dal momento che un ciclo quasi-statico è reversibile in senso stretto, tale ciclo potrà essere percorso in senso inverso e per questo resterà applicabile la disuguaglianza di Clausius. Avremo dunque, per le due situazioni:

$$\checkmark \text{ Ciclo diretto: } 0 \geq \oint_{qu.st.} \frac{\delta Q^{(dir)}}{T}$$

$$\checkmark \text{ Ciclo inverso: } 0 \geq \oint_{qu.st.} \frac{\delta Q^{(inv)}}{T} = -\oint_{qu.st.} \frac{\delta Q^{(dir)}}{T}$$

Segue immediatamente che:

$$\oint_{qu.st.} \frac{\delta Q^{(dir)}}{T} = 0$$

5-1

Supponiamo una serie di trasformazioni dallo stato A allo stato B caratterizzate da percorsi quasi-statici. Nella fattispecie consideriamo di utilizzare due qualsiasi percorsi quasi-statici differenti rispettivamente per passare da A a B e per tornare da B ad A . Scriveremo:

$$0 = \int_{qu.st.A \rightarrow B,1} \frac{\delta Q}{T} + \int_{qu.st.B \rightarrow A,2} \frac{\delta Q}{T}$$

5-2

A questo punto è elementare definire l'entropia come una grandezza funzione di stato tale che:

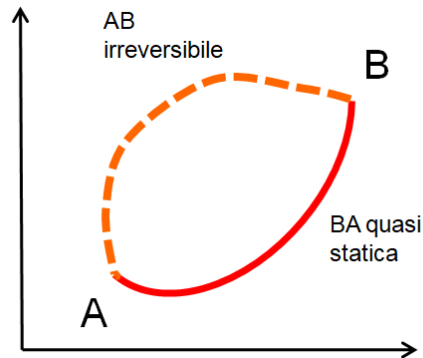
$$S_B - S_A = \int_{qu.st.A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T}$$

5-3

Vediamo che così definita l'entropia è funzione di stato, quindi indipendente dalla storia del sistema ma solo dalla configurazione attuale dello stesso.

Come ultimo risultato mostriamo che l'entropia di un sistema adiabaticamente isolato non può decrescere per trasformazioni irreversibili: essa aumenta o resta costante.

Tale legge si dimostra considerando un sistema che passa da uno stato di equilibrio A ad uno stato B mediante una trasformazione irreversibile. Si fa ritornare il sistema allo stato iniziale attraverso una trasformazione quasi-statica. Avendo compiuto un ciclo si può quindi applicare la disuguaglianza di Clausius:



$$\int_{irr.A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} + \int_{qu.st.B \rightarrow A} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

5-4

Utilizzando la definizione di entropia:

$$\int_{irr.A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} + S_A - S_B \leq 0$$

5-5

Pertanto si deve avere:

$$\int_{irr.A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} \leq S_B - S_A$$

5-6

Se come da premessa il sistema è adiabaticamente isolato non può per definizione scambiare calore, pertanto l'elemento a sinistra dell'uguale si annulla dimostrando così la legge di aumento dell'entropia:

$$S_B \geq S_A$$

5-7

Perciò nel caso di trasformazioni irreversibili di un sistema isolato l'entropia non può mai diminuire. E poiché in natura assistiamo ad una grande varietà di trasformazioni irreversibili si potrebbe concludere con una certa leggerezza che nell'Universo, inteso come sistema isolato per eccellenza, l'entropia è destinata ad aumentare.

Osservazione: questa conclusione cela in sé molte assunzioni intrinseche. La prima è quella di poter definire una "scatola chiusa", appunto l'Universo, intesa come la totalità dei sistemi esistenti che quindi non può

scambiare calore con null'altro al di fuori di tali sistemi (sarebbe difficile infatti immaginare qualcosa di altro dal tutto). Secondariamente, che il concetto di irreversibilità sia assoluto, quando invece ad un'attenta valutazione emerge che dobbiamo limitarci a parlare di fenomeni statistici: anche una scimmia con tempo infinito a disposizione e un editor di testo potrebbe scrivere la Divina Commedia... In questo senso gioca un ruolo fondamentale il contributo di Boltzmann, che in sostanza ci dice che una volta aperta una boccetta di profumo e fuoriuscita l'essenza, una configurazione in cui tutte le molecole aromatiche si trovino nuovamente dentro la bottiglia non è affatto impossibile, ma solo altamente improbabile. Ma questa è un'altra storia.

Referenze

D.V. Sivuchin, "Corso di fisica generale – libro II. Termodinamica e fisica molecolare" Edizioni Estere Mir, I ed. 1986