

Ricapitolando, nella lezione precedente abbiamo cominciato ad esaminare la questione delle trasformazioni *spontanee* di un sistema: trasformazioni normalmente *irreversibili* che partono da uno stato iniziale e proseguono in una data *direzione* fino al raggiungimento di uno stato finale di *equilibrio*.

Abbiamo visto che il criterio di *minima energia* (almeno se consideriamo un *sistema isolato*) non funziona, perché l'energia del sistema è una *costante*, quindi né può salire né può diminuire nel corso di una qualunque trasformazione. Se violassimo la *costanza* dell'energia di un sistema isolato, violeremmo automaticamente il primo principio della termodinamica.

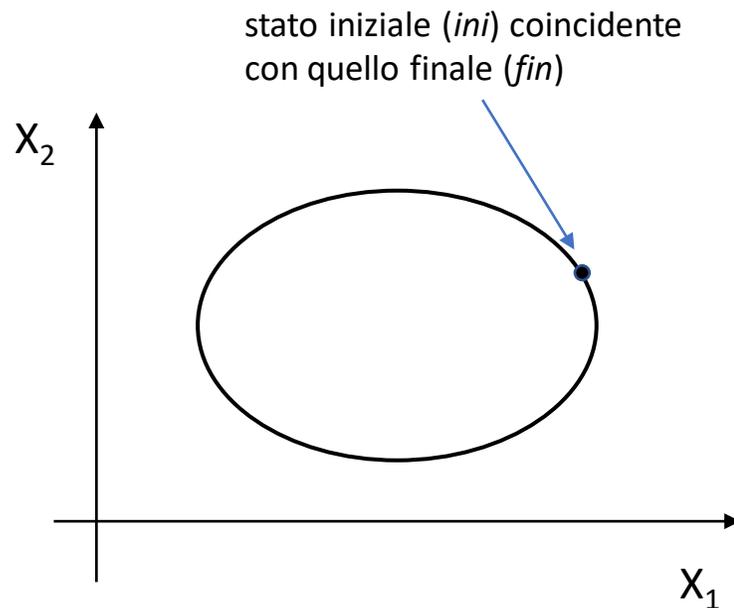
*Questo ci porta alla ricerca di un criterio che funzioni al nostro scopo.* Abbiamo visto che il criterio può essere codificato in varie forme equivalenti in quello che viene chiamato *secondo principio della termodinamica*. L'argomento può essere affrontato in modo classico oppure in modo statistico.

Seguendo la via *classica*, dovremmo adesso passare dagli enunciati di natura *verbale*, che abbiamo visto nella lezione precedente e che riassumono *qualitativamente* ciò che si osserva in pratica nei sistemi naturali o in quelli appositamente costruiti (macchine termodinamiche), a delle formulazioni matematiche che possano essere usate all'interno dell'apparato formale della termodinamica.

L'enunciato del secondo principio da cui partiamo, e che abbiamo visto la lezione scorsa, è quello che recita:

***il lavoro compiuto in condizioni di irreversibilità da una macchina termica reale (che funzioni secondo un dato ciclo termodinamico come, ad esempio, quello di Carnot) è sempre inferiore al lavoro prodotto da una corrispondente macchina ideale che funzioni in condizioni di reversibilità.***

Consideriamo una trasformazione ciclica **reversibile** di un dato sistema, descritta a mezzo di assegnate coordinate termodinamiche  $X_1$ ,  $X_2$  (figura a sinistra;  $X_1$  e  $X_2$  possono essere la temperatura, la pressione o il volume). Sappiamo che, per un ciclo siffatto:



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

Il simbolo  $\oint$  indica l'integrale di su un *percorso chiuso (ciclo)*

Se ricordate, abbiamo esplicitamente dimostrato questa equazione per il ciclo di Carnot, ma, come già detto, la stessa vale per qualunque ciclo, a patto che sia compiuto in modo **reversibile** (i calcoli quantitativi sul ciclo di Carnot li abbiamo in effetti potuti fare proprio perché assumevamo la reversibilità di tutte le trasformazioni, isoterme e adiabatiche, comprese nel ciclo).

La stessa uguaglianza ci è servita per identificare in  $\delta Q/T$  il differenziale di una funzione di stato (*l'entropia*) e, ribadisco perchè è importante, la scrittura:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

**è valida esclusivamente nel caso di una trasformazione *reversibile*.**

Ora, dal primo principio segue:  $dU = \delta Q + \delta L \rightarrow \delta Q = dU - \delta L \rightarrow \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{-\delta L}{T}$

Integrando su tutto il ciclo, abbiamo:  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 = \oint \frac{dU}{T} + \oint \frac{-\delta L}{T}$

Quanto vale l'integrale, su tutto il ciclo, di  $dU/T$ ?

L'integrale su  $dU$  sarebbe certamente *nullo* poiché  $U$  è una funzione di stato, ma qui abbiamo  $dU/T$ , con  $T$  in generale *variabile* lungo il ciclo. Però...

... però sappiamo che  $U$  è una funzione di  $S$  e  $V$ ,  $U(S, V)$ , e sappiamo anche che  $T$  deve essere una funzione di  $U$ ,  $S$  e  $V$ , infatti a suo tempo avevamo derivato l'espressione  $T = (\partial U / \partial S)_V$  (tornare indietro nelle lezioni per ritrovare questa equazione) che mette appunto in gioco le variabili  $U$ ,  $S$  e  $V$  nella definizione di  $T$ :  $T(S, U, V)$ .

D'altra parte, poiché esiste una funzione  $U(S, V)$ , *invertendola* possiamo ottenere  $S(U, V)$ , e perciò deve anche essere

$$T[S(U, V), U, V] \equiv T(U, V)$$

Ora, l'espressione differenziale  $dU/T$  può essere più generalmente scritta come  $f(U, V)dU$ , dove la  $f$  è una *qualche* funzione di  $U$  e  $V$ :  $f(U, V) = 1/T(U, V)$ . La forma specifica di  $f$  dipende dal particolare ciclo considerato.

Allora possiamo scrivere  $\oint \frac{dU}{T} = \oint f(U, V)dU = F(U, V) \Big|_{ini}^{fin}$  ←

non si confonda la  $F$  con la funzione di Helmholtz  $F=U-TS$  che avevamo a suo tempo ottenuto. Qui la  $F$  è solo la *primitiva* di  $f$

dove la funzione  $F$  è definita come la *primitiva* di  $f$ :  $f = \left( \frac{\partial F}{\partial U} \right)_V$

Questa funzione  $F$  deve essere valutata negli estremi iniziale e finale del ciclo (che sono *coincidenti*), ma  $U$  è una funzione di stato e  $V$  è una variabile di stato, per cui

$$U_{fin} = U_{ini}, V_{fin} = V_{ini} \rightarrow F(U_{fin}, V_{fin}) = F(U_{ini}, V_{ini}) \rightarrow \oint \frac{dU}{T} = 0$$

Tutto questo sarà forse stato un po' *faticoso* dal punto di vista matematico, ma non preoccupatevi più di tanto... nel caso i vari passaggi risultassero un po' oscuri, *fidatevi* che, su un ciclo, l'integrale di  $dU/T$  vale esattamente zero!

Torniamo a noi, e scriviamo adesso:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 = \oint \frac{dU}{T} + \oint \frac{-\delta L}{T} = \oint \frac{-\delta L}{T}$$

*Benissimo* (da qui in poi, il percorso sarà tutto in *discesa*...), cos'è  $-\delta L$ ? Questo è il lavoro fatto *dal* sistema: ricordate il *primo principio* e la convenzione sui segni: il lavoro  $\delta L$  fatto *sul* sistema è positivo perché incrementa l'energia del sistema medesimo; se è il sistema a fare lavoro sull'ambiente esterno, la sua energia deve diminuire e il lavoro ha perciò segno negativo ( $-\delta L$ ).

Tutto questo è stato derivato imponendo la condizione di reversibilità, per cui scriviamo meglio:

$$0 = \oint \frac{(-\delta L)_{rev}}{T}$$

Cosa succede se consideriamo un ciclo irreversibile? È esattamente a questo punto che entra in gioco il *secondo principio*... Sappiamo che il lavoro prodotto dal sistema in condizioni di *reversibilità* è *maggiore* di quello ottenuto in condizioni di *irreversibilità*, cioè:

$$(-\delta L)_{rev} > (-\delta L)_{irr}$$



$$0 = \oint \frac{(-\delta L)_{rev}}{T} > \oint \frac{(-\delta L)_{irr}}{T} \quad \longrightarrow \quad \oint \frac{(-\delta L)_{irr}}{T} < 0$$

Ma:  $\oint \frac{(-\delta L)_{irr}}{T} = \oint \frac{(\delta Q)_{irr}}{T} - \oint \frac{dU}{T} = \oint \frac{(\delta Q)_{irr}}{T} < 0$

dal primo principio

come prima,  $\oint \frac{dU}{T} = 0$

(riflettere sul perché... anche se adesso il ciclo è irreversibile...)

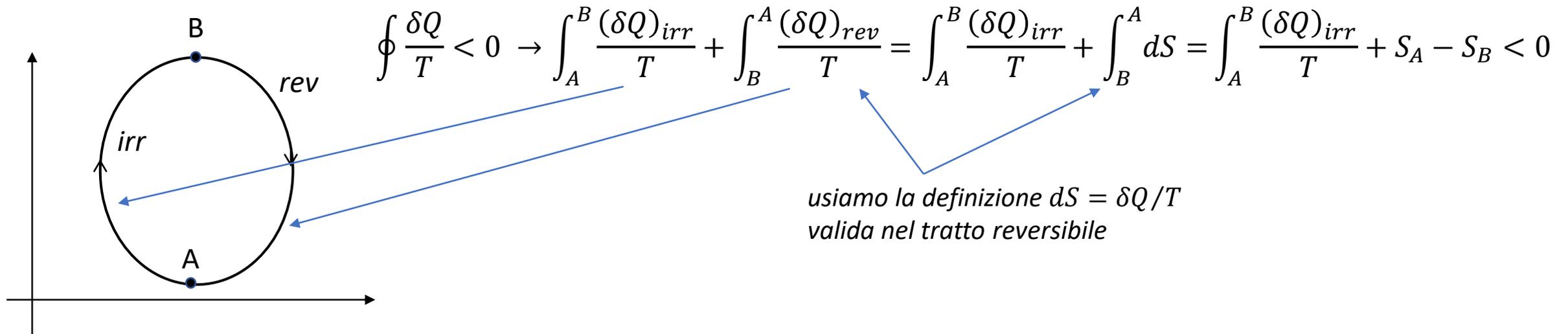
In definitiva,  $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

dove il segno di *uguaglianza* vale per cicli reversibili e quello di *disuguaglianza* per cicli irreversibili.

**Disuguaglianza di Clausius**

L'espressione  $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$  si chiama **disuguaglianza di Clausius**, ed è trattata nella sezione 1.2.3 delle dispense.

Consideriamo adesso un ciclo che, complessivamente, sia compiuto in modo *irreversibile*, che sia separabile in due *stadi*: percorrendolo in *senso orario*, un primo stadio (da A a B) sia percorso in modo *irreversibile*; un secondo stadio (da B ad A) sia invece compiuto in modo *reversibile*. Essendo il ciclo irreversibile (una sua parte lo è), vale la disuguaglianza



Dalla disuguaglianza  $\int_A^B \frac{(\delta Q)_{irr}}{T} + S_A - S_B < 0$  consegue direttamente  $\Delta S = S_B - S_A > \int_A^B \frac{(\delta Q)_{irr}}{T}$

Ricordiamo che tutto il discorso è stato impostato per un sistema *isolato*, cioè per un sistema che, per definizione, non ha scambi di energia con l'ambiente esterno, né in forma di calore, né in forma di lavoro. Questo vuol dire che  $(\delta Q)_{irr}$ , che dovrebbe appunto rappresentare il calore scambiato con l'ambiente in ogni punto del percorso, deve essere nullo. Ma allora:

$$\Delta S = S_B - S_A > \int_A^B \frac{(\delta Q)_{irr}}{T} = 0 \rightarrow \Delta S > 0$$

Dunque, ***la variazione di entropia del sistema nel passare in modo irreversibile da uno stato A a uno stato B è positiva.***

Complessivamente, una *trasformazione spontanea* (quindi *irreversibile*) in un *sistema isolato*, causa un aumento dell'entropia. Questa è la forma che assume il secondo principio in termini di questa grandezza.

Abbiamo dunque un ***principio di massimo***: in un *sistema termodinamico isolato*, le trasformazioni avvengono nella ***direzione che conduce a un aumento di entropia***. Il sistema raggiunge l'equilibrio quando l'entropia è massima (se *massima* non fosse, il sistema continuerebbe a evolvere aumentando ancora la propria entropia).