

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.

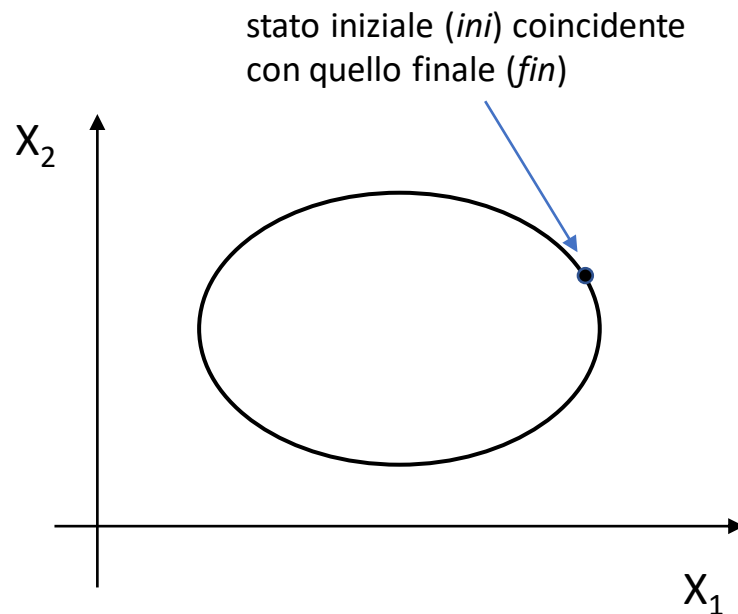
Questo ci porta alla ricerca di un criterio che funzioni al nostro scopo. Abbiamo visto che il criterio può essere codificato in varie forme equivalenti in quello che viene chiamato *secondo principio della termodinamica*. L'argomento può essere affrontato in modo classico oppure in modo statistico.

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 δL 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...)

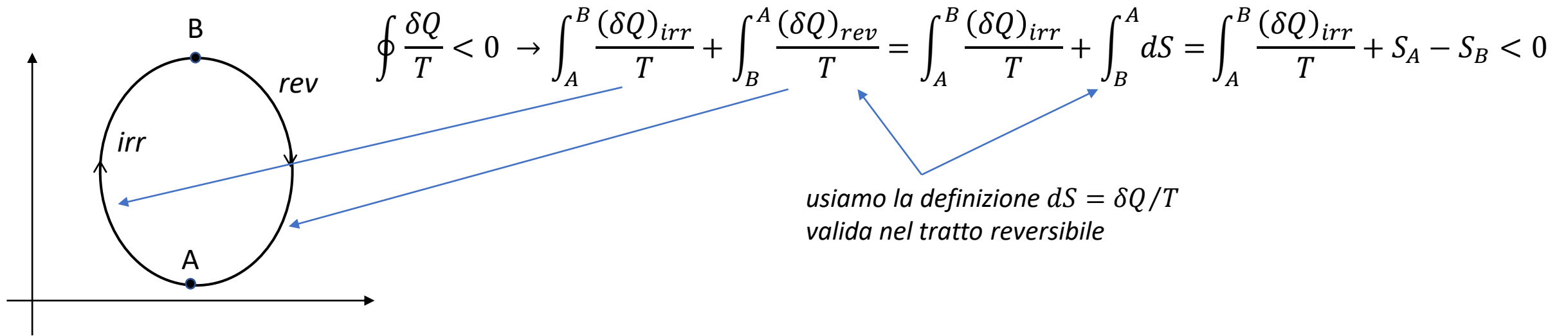
In definitiva, $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

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).