Capitolo 13

L'entropia

13.1 Il concetto di entropia

1. Siano *a*, *b*, e *c* (fig. 1) tre trasformazioni reversibili che portano dallo stato 1 allo stato 2, e sia *d* una trasformazione reversibile che riporta il sistema allo stato 1. Il fatto che, in base alla [C] di pag. 92 (teorema di Clausius), l'integrale $\oint \frac{dq}{T}$ sia uguale a zero sia nel ciclo $a+d$ che nel ciclo $b+d$ che nel ciclo $c+d$, significa chiaramente che lungo *a*, lungo *b*, lungo *c* e lungo un qualsiasi cammino reversibile tra lo stato 1 e lo stato 2, l'integrale della quantità $\frac{dq}{T}$ deve avere lo stesso valore.

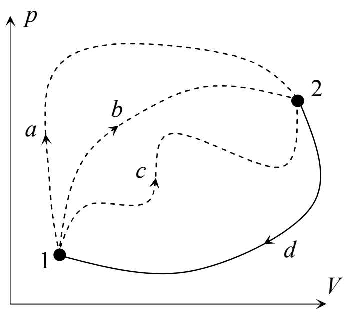

Fig. 1

Se allora facciamo coincidere, per definizione, tale integrale con l'incremento del valore di una variabile termodinamica, tale variabile sarà, come l'energia interna, una *funzione di stato*: le sue variazioni dipenderanno dallo stato iniziale e dallo stato finale, ma *non* dal particolare percorso tra i due stati.

2. L'introduzione di una siffatta funzione –denominata **entropia** – risulta in effetti di estremo interesse. La sua definizione è implicita in quanto già detto: quando un sistema evolve da uno stato termodinamico 1 a uno stato termodinamico 2, l'entropia S del sistema subisce l'incremento

$$[A] \qquad S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dq_R}{T}$$

dove dq_R è una quantità infinitesima di calore assorbito *reversibilmente* dal sistema considerato (se la quantità dq_R corrispondesse a calore sottratto al sistema, dovrebbe considerarsi negativa), e T è la temperatura Kelvin alla quale il calore dq_R viene scambiato (trattandosi di un processo reversibile, T è sia la temperatura del sistema che la temperatura del corpo con cui il sistema scambia calore). L'integrale che figura nella [A] deve essere sempre calcolato lungo un percorso reversibile (un *qualsiasi* percorso reversibile – perciò puramente immaginario – che porti il sistema dallo stato iniziale a quello finale: anche, eventualmente, un percorso che implichi scambi di calore con un numero infinito di sorgenti).

Chiaramente, la [A] non definisce l'entropia degli stati termodinamici 1 e 2, ma solo la relativa differenza. Se a uno stato di riferimento arbitrariamente scelto viene attribuito un valore arbitrario dell'entropia, per esempio il valore zero, l'entropia di ogni altro stato rimane automaticamente definita attraverso una relazione del tipo della [A]. L'entropia è quindi definita da tale relazione a meno di una costante additiva arbitraria, che corrisponde al valore di entropia assegnato allo stato di riferimento.

Le unità correntemente usate per l'entropia sono il joule a kelvin (J/K, unità internazionale) e la caloria a kelvin (cal/K).

3. Per un qualsivoglia sistema termodinamico, in base alla [A] il calore assorbito nel corso di una trasformazione reversibile dallo stato 1 allo stato 2 è

$$q_R = \int_1^2 dq_R = \int_1^2 T\,dS\,.$$

Pertanto, in un diagramma *T-S* (*diagramma di Gibbs*), l'area della figura compresa tra il grafico e l'asse delle entropie fornisce la misura del calore assorbito (positivo in corrispondenza ad aumenti dell'entropia, come lungo tutta la trasformazione mostrata in fig. 2, altrimenti negativo). Ne deriva che, in tale diagramma, l'area di un ciclo, presa col segno più nel caso di ciclo orario, altrimenti col segno meno, rappresenta il calore complessivamente assorbito (ed anche, per il primo principio, il lavoro compiuto) dal sistema che ha subito la trasformazione.

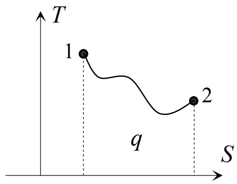

Fig. 2

13.2 Calcolo della variazione di entropia

1. Dalla definizione stessa di entropia discende che per una trasformazione reversibile isoterma di un qualsiasi sistema termodinamico è $\Delta S = q/T$ (dove q è il calore fornito al sistema e T è la sua temperatura durante la trasformazione), mentre per una reversibile adiabatica la variazione di entropia è zero (nella [A] la grandezza dq_R è zero lungo l'intera trasformazione). Si noti che nel caso di una trasformazione adiabatica non reversibile *non possiamo arrivare alla stessa conclusione*, dato che l'integrale della [A] andrebbe calcolato facendo riferimento non alla trasformazione effettiva, ma lungo una trasformazione reversibile che porti il sistema allo stesso stato finale (come vedremo, un'adiabatica irreversibile comporta *sempre* un aumento dell'entropia).

2. Consideriamo ora un gas perfetto, e supponiamo che lo stato iniziale e lo stato finale del gas abbiano in comune il valore della pressione. Il calcolo dell'incremento di entropia può in questo caso essere fatto (*qualunque sia stata la trasformazio-*

ne effettiva) lungo una trasformazione reversibile isobara, in corrispondenza della quale $\mathrm{d}q = nC_p\mathrm{d}T$. Pertanto

[B] $$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p\,\mathrm{d}T}{T} = nC_p \ln\frac{T_2}{T_1} = nC_p \ln\frac{V_2}{V_1}\,.$$

3. Se lo stato iniziale e quello finale di un gas perfetto hanno in comune il valore del volume, il calcolo dell'incremento di entropia può essere fatto (*qualunque sia stata la trasformazione effettiva*) lungo un'isocora reversibile, per la quale $\mathrm{d}q = nC_V\mathrm{d}T$:

[C] $$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_V\,\mathrm{d}T}{T} = nC_V \ln\frac{T_2}{T_1} = nC_V \ln\frac{p_2}{p_1}\,.$$

4. Se lo stato iniziale e quello finale di un gas perfetto hanno in comune il valore della temperatura, il calcolo dell'incremento di entropia può essere fatto (*qualunque sia stata la trasformazione effettiva*) lungo una isoterma reversibile, per la quale, tenuto conto della [C] di pag. 74,

[D] $$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}q}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 \mathrm{d}q = \frac{q}{T} = nR\ln\frac{V_2}{V_1}\,.$$

5. Un gas perfetto che si espande nel vuoto (*espansione libera*) in condizioni adiabatiche subisce chiaramente una trasformazione irreversibile. Essendo la temperatura finale uguale a quella iniziale (punto 5 di pag. 74), il calcolo dell'aumento di entropia può essere fatto facendo riferimento a un'espansione isoterma che porta il gas allo stesso volume finale (relazione [D]).

6. Consideriamo infine una generica trasformazione di un gas perfetto. Tenuto conto del primo principio della termodinamica possiamo scrivere

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}q}{T} = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}L + \mathrm{d}U}{T} = \int_1^2 \frac{p\,\mathrm{d}V}{T} + \int_1^2 \frac{nC_V\,\mathrm{d}T}{T}\,.$$

Ma, trattandosi di un gas perfetto, è $p/T = nR/V$, perciò

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR\,\mathrm{d}V}{V} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_V\,\mathrm{d}T}{T} = nR\ln\frac{V_2}{V_1} + nC_V\ln\frac{T_2}{T_1}$$

(si noti che il primo dei due addendi è la variazione di entropia in una isoterma reversibile che porta il gas al volume finale, la seconda è la variazione di entropia in un'isocora reversibile che porta il gas alla temperatura finale, e quindi in definitiva allo stato finale). Raccogliendo a fattor comune abbiamo allora

$$S_2 - S_1 = nC_V\left(\frac{R}{C_V}\ln\frac{V_2}{V_1} + \ln\frac{T_2}{T_1}\right),$$

ed essendo $\dfrac{R}{C_V} = \dfrac{C_p - C_V}{C_V} = \dfrac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1$ otteniamo

$$[E] \qquad S_2 - S_1 = n C_V \left(\ln \frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} + \ln \frac{T_2}{T_1}\right) = n C_V \ln \frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}},$$

ovvero (essendo $pV = nRT$)

$$[F] \qquad S_2 - S_1 = n C_V \ln \frac{p_2 V_2^{\gamma}}{p_1 V_1^{\gamma}} = n C_V \ln \frac{p_2^{1-\gamma} T_2^{\gamma}}{p_1^{1-\gamma} T_1^{\gamma}}.$$

È chiaro allora che nel diagramma p,V di un gas perfetto (fig. 3) i punti posti su una stessa curva adiabatica corrispondono a stati di uguale entropia (le curve adiabatiche sono anche isoentropiche), quelli posti al di sopra della curva rappresentano stati di entropia più grande, quelli posti al di sotto rappresentano stati di entropia più piccola.

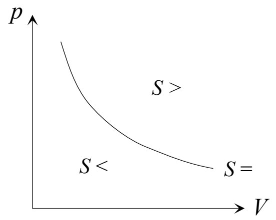

Fig. 3

7. Dalla [E] e dalla [F], considerato che in un'adiabatica reversibile è $S_2 - S_1 = 0$ (e dunque nella [E] e nella [F] l'argomento del logaritmo è 1), discendono le equazioni delle trasformazioni adiabatiche reversibili di un gas perfetto (**equazioni di Poisson**):

$$[G] \qquad TV^{\gamma-1} = \text{cost}, \qquad pV^{\gamma} = \text{cost}, \qquad p^{1-\gamma} T^{\gamma} = \text{cost}.$$

Per un gas reale avremmo trovato per l'aumento dell'entropia e per le equazioni delle adiabatiche reversibili espressioni analoghe, salvo la sostituzione di p con $p + \dfrac{n^2 A}{V^2}$, e la sostituzione di V con $V - nB$. [1]

8. *Variazioni dell'entropia di una sorgente*. Quando una sorgente scambia calore, la sua temperatura non varia, e la sua energia interna subisce un incremento pari al calore ricevuto (il lavoro compiuto è infatti zero per definizione, cfr. pag. 78): perciò, lo stato termodinamico della sorgente, definibile per esempio attraverso le due variabili di stato temperatura ed energia interna, varia in modo non dipendente dalle particolari modalità del processo di scambio, ma solo dalla quantità di calore scambiata. Per tale motivo, *l'aumento dell'entropia di una sorgente può essere sempre calcolato semplicemente come rapporto tra il calore assorbito dalla sorgente e la sua temperatura*, indipendentemente dal fatto che gli scambi termici avvengano reversibilmente o irreversibilmente. Un discorso analogo può essere riferito ai cambiamenti di stato isotermi, ad esempio a un liquido che solidifica – o a un solido che fonde – sotto pressione costante).

9. *Variazioni di entropia nel riscaldamento di liquidi e solidi*. Per il calcolo dell'aumento di entropia di un corpo di massa m e calore specifico c possiamo imma-

[1] Strettamente parlando, la relazione di Mayer ($C_p - C_V = R$), utilizzata al punto 6 per giungere alla [E], *non è valida* per un gas reale. L'errore però che si commette utilizzandola per i gas reali è di solito del tutto irrilevante.

ginare un processo reversibile in cui il corpo considerato raggiunge la temperatura finale ricevendo quantità di calore infinitamente piccole ($dq_R = mc\,dT$) da un numero infinito di sorgenti a temperatura via via più elevata, con le quali il corpo si trova in ogni istante in equilibrio termico. L'incremento di entropia è quindi

$$[H] \qquad \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{mc\,dT}{T} = mc \ln \frac{T_f}{T_i}$$

positivo in caso di riscaldamento, negativo in caso di raffreddamento.

13.3 Entropia e secondo principio

1. Sia il teorema di Carnot che i postulati di Clausius e Kelvin-Plank possono essere ricollegati a un principio più generale che rappresenta a sua volta una possibile espressione del secondo principio della termodinamica: il **principio di aumento dell'entropia**. A norma di tale principio, *in una trasformazione tra stati termodinamici di equilibrio l'entropia di un sistema termicamente isolato, che per definizione resterebbe uguale nel caso ideale di trasformazione reversibile, aumenta invece sempre nel caso reale di trasformazione irreversibile*[2]. Ciò naturalmente non esclude che l'entropia di una parte del sistema possa risultare diminuita: è l'entropia *complessiva* del sistema che non può diminuire[3].

2. Alcuni Autori ritengono opportuno enunciare il principio di aumento dell'entropia in una forma meno restrittiva (forma *debole* del principio), secondo la quale nelle trasformazioni adiabatiche irreversibili non risulterebbe necessariamente $\Delta S > 0$, ma più in generale $\Delta S \geq 0$. Si osservi peraltro che il fondamento del principio di aumento dell'entropia è l'evidenza sperimentale, e che nessun esempio di trasformazione irreversibile senza aumento complessivo dell'entropia dei sistemi coinvolti è stato a tutt'oggi mai osservato o anche solo immaginato[4].

3. La validità del principio di aumento dell'entropia è immediatamente verificabile in alcuni casi concreti (il che ovviamente non basta a dimostrarne la validità generale).

Primo esempio: conversione (irreversibile) di energia cinetica macroscopica in energia termica (energia cinetica del moto di agitazione termica). Quando un'automobile frena e si arresta, la sua energia cinetica va a zero mentre i freni prima si

---

[2] Con questa formulazione si fa espressamente riferimento a trasformazioni *di tipo termodinamico*. L'estensione del concetto di entropia e delle relative proprietà ai processi biologici è ancora lontana da una soddisfacente sistemazione teorica.

[3] Il principio può essere applicato anche ai processi che procedono a partire da stati termodinamici di non equilibrio (ai quali il concetto di entropia può essere esteso in base alla correlazione matematica tra entropia e probabilità termodinamica, cfr. punto 2 di pag. 91): in tal modo vale anche per sistemi *del tutto* isolati (nessuna interazione, né termica né di altra natura, con l'ambiente esterno) i quali, proprio perché non soggetti ad alcun tipo di influsso, non potrebbero evidentemente evolvere a partire da stati di equilibrio. Il sistema isolato per eccellenza è l'intero universo fisico.

[4] Della trasformazione più restrittiva sono state anche proposte dimostrazioni teoriche (vedi ad es. Zemanski, *Calore e termodinamica*, Zanichelli).

riscaldano, poi recuperano la temperatura e lo stato termodinamico iniziale cedendo calore (una quantità di calore q equivalente a quella che originariamente era l'energia cinetica della macchina) all'atmosfera, dove l'energia cinetica del moto di agitazione termica subisce un incremento q. L'entropia della macchina resta in definitiva invariata, quella invece dell'atmosfera (che equipariamo a una sorgente termica a temperatura T) aumenta di q/T. La trasformazione inversa consisterebbe nella scomparsa di una quantità q di energia termica nell'atmosfera, e nella comparsa di una equivalente quantità di energia cinetica macroscopica (macchina in movimento), con una diminuzione dell'entropia dell'universo pari a q/T (lo stato termodinamico della macchina non è cambiato). Tale trasformazione, *permessa dal primo principio* della termodinamica in quanto conserva la quantità complessiva di energia, è invece vietata dal principio di aumento dell'entropia: in effetti, nulla di simile è stato mai osservato.

4. Secondo esempio: spostamento (irreversibile) per conduzione di una quantità di calore q da una sorgente calda a temperatura T_C a una sorgente fredda a temperatura T_F. L'entropia della sorgente fredda aumenta di q/T_F, l'entropia della sorgente calda diminuisce di q/T_C. Essendo $T_C > T_F$, complessivamente l'entropia delle sorgenti aumenta. Lo spostamento di calore in senso inverso, che comporterebbe una diminuzione dell'entropia, non si verifica mai.

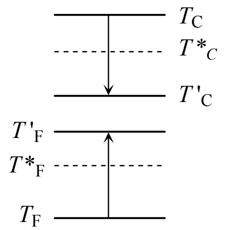

Fig. 4

5. Terzo esempio: spostamento (irreversibile) per conduzione di una quantità di calore q da un corpo caldo C a un corpo freddo F (entrambi di capacità termica finita). Siano T_C e T_F (fig. 4) le rispettive temperature iniziali, siano T'_C e T'_F le temperature finali (sarà chiaramente $T'_C \geq T'_F$, a seconda della durata dell'operazione). Una valutazione della variazione dell'entropia complessiva dei due corpi si può fare sostituendo alla trasformazione reale, irreversibile, la trasformazione reversibile che consiste nel passaggio di quantità infinitesime dq di calore da ciascun corpo a una sorgente che si trova alla stessa temperatura del corpo, fino al raggiungimento della temperatura finale. Se il corpo caldo cedesse tutto il calore alla temperatura iniziale T_C, la sua entropia diminuirebbe di q/T_C; se lo cedesse tutto alla temperatura finale T'_C, la sua entropia diminuirebbe di q/T'_C. In realtà il calore q viene ceduto dal corpo caldo a temperature che variano tra il valore iniziale e il valore finale, quindi la diminuzione di entropia avrà sicuramente un valore intermedio tra i due considerati, valore che potremo scrivere come q/T^*_C, dove T^*_C è una temperatura che con i dati del problema resta indeterminata, ma è certamente compresa tra T_C e T'_C. Analogamente, l'aumento di entropia del corpo freddo può essere espresso come q/T^*_F, dove T^*_F è una temperatura il cui valore è compreso tra quello iniziale T_F e quello finale T'_F, ed è quindi certamente inferiore a quello della temperatura T'_C. Dunque, $q/T^*_F > q/T^*_C$, il che significa che

l'aumento di entropia del corpo freddo è più grande della diminuzione di entropia del corpo caldo: l'entropia complessiva è aumentata.

Se, posti a contatto due corpi a diversa temperatura, termicamente isolati da ogni altro corpo, si verificasse uno spostamento di calore da quello freddo a quello caldo, l'entropia del sistema dei due corpi diminuirebbe: ma ciò non accade mai.

6. Come gli esempi sopra considerati mostrano, *il secondo principio assegna una ben precisa «direzione» ai processi termodinamici reali*, escludendo la possibilità che si svolgano nella direzione opposta: più precisamente, si può dimostrare che, a norma del secondo principio, i processi termodinamici portano sempre verso stati complessivamente caratterizzati da *maggior disordine, maggiore probabilità, minore informazione*. Questa «evoluzione unidirezionale» corrisponde a ciò che si verificherebbe nel caso una scatola contenente palline bianche e nere, ordinatamente disposte a strati alterni (uno strato di palline bianche, poi uno strato di palline nere, e così via), venisse sottoposta a una serie di scosse capaci di modificare la distribuzione delle palline spostandole da uno strato a un altro: dallo stato ordinato originario la situazione evolverebbe verso stati caratterizzati da sempre maggior disordine, mentre il grado di informazione sul colore che può avere una pallina presa a caso in un determinato strato diminuirebbe sempre più (la probabilità di trovare in quello strato una pallina bianca tenderebbe ad essere uguale alla probabilità di trovarvi una pallina nera). Che, al susseguirsi delle scosse, il sistema possa a un certo punto recuperare per puro caso l'assetto originario non è, strettamente parlando, impossibile, ma è palesemente da escludere in termini di probabilità.

7. Si vede subito che il teorema di Carnot è una particolare conseguenza del principio di aumento dell'entropia: cosicché, se il primo dovesse dimostrarsi errato, anche il secondo risulterebbe invalidato. In un ciclo di Carnot, in effetti, l'aumento di entropia del sistema evolvente è zero (trasformazione ciclica), quello delle sorgenti è $\frac{q_u}{T_u} - \frac{q_e}{T_e}$. Dovendo la variazione complessiva essere zero per cicli reversibili, e maggiore o uguale a zero (forma debole del principio di aumento dell'entropia) per cicli irreversibili, si ricava $q_u/q_e = T_u/T_e$ per qualsiasi ciclo di Carnot, e $q_u/q_e \geq T_u/T_e$ per un ciclo irreversibile. Il rendimento $1 - q_u/q_e$ è quindi uguale a $1 - T_u/T_e$ per tutti i cicli di Carnot, ed è minore o tutt'al più uguale per i cicli irreversibili. Chiaramente, nella forma forte il principio di aumento dell'entropia impone invece che il rendimento di un ciclo irreversibile a due sorgenti sia *sempre inferiore* a quello di un ciclo di Carnot tra le stesse temperature.

8. Dal principio di aumento dell'entropia possono dedursi anche il postulato di Clausius e il postulato di Kelvin-Planck: cosicché, se tali postulati dovessero dimostrarsi errati anche il principio di aumento dell'entropia resterebbe invalidato. Supponiamo che in un ciclo frigorifero la quantità di calore q fornita al sistema dalla sorgente fredda (a temperatura T_F) possa essere identica alla quantità di calore ceduta dal sistema alla sorgente calda (a temperatura T_C): l'entropia del sistema evol-

vente rimarrebbe invariata, quella complessiva delle sorgenti risulterebbe diminuita (l'aumento sarebbe $\frac{q}{T_C} - \frac{q}{T_F}$, negativo), e in definitiva risulterebbe diminuita l'entropia dell'universo: perciò, tale processo non è possibile (postulato di Clausius). Se poi un sistema termodinamico potesse subire una trasformazione ciclica assorbendo calore a una data temperatura e trasformandolo integralmente in lavoro, oppure potesse trasformare in lavoro una parte del calore assorbito e restituirne la parte residua alla *stessa* temperatura (alla stessa sorgente o ad un'altra), ad ogni ciclo l'entropia del sistema evolvente resterebbe invariata e quella della sorgente (delle sorgenti) diminuirebbe. Dato che l'entropia dell'universo risulterebbe diminuita, tale processo non è possibile (postulato di Kelvin-Planck).

13.4 Entropia e probabilità

1. Si definisce **microstato dinamico** (nel seguito semplicemente «microstato») l'insieme dalle coordinate di posizione e di velocità delle particelle costitutive del sistema: tre coordinate di posizione, x, y, z, e tre di velocità, v_x, v_y, v_z, per ogni particella. Ad ogni microstato di un sistema corrisponde chiaramente un ben preciso stato termodinamico del sistema stesso, viceversa uno stesso stato termodinamico può derivare da un grande numero di microstati diversi: il fatto, ad esempio, che, in un sistema di molecole uguali, sia la molecola A piuttosto che la molecola B a trovarsi in una certa posizione con una certa velocità, determina un diverso microstato ma non un diverso stato termodinamico. Si chiama **probabilità termodinamica** di uno stato termodinamico il numero di diversi microstati che possono dar luogo a tale stato.

2. Si dimostra che l'entropia di uno stato termodinamico di equilibrio (ma il discorso può essere esteso agli stati di non equilibrio) è espressa dalla relazione

[A] $\quad S = k \ln P + C$

dove $k = R/N_0 = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K (costante di Boltzmann, rapporto tra la costante dei gas e il numero di Avogadro), C è una costante arbitraria, e P è la probabilità termodinamica dello stato considerato. Un aumento di entropia corrisponde quindi sempre al passaggio a uno stato termodinamico che, potendo essere determinato da un maggior numero di combinazioni di posizione e/o velocità delle particelle, ha maggiori probabilità di verificarsi. Con ciò diminuisce la probabilità che le coordinate di posizione e/o velocità di una particolare particella assumano valori compresi entro un certo intervallo prefissato: aumenta, in altre parole, l'incertezza (e diminuisce l'informazione) sui valori delle coordinate di posizione e/o velocità. Si considerino al riguardo i seguenti esempi.

a) Espansione adiabatica libera di un gas perfetto. Dato che la temperatura resta invariata sarà $S_2 - S_1 = nR \ln(V_2/V_1)$, maggiore di zero perché $V_2 > V_1$. Se, ad esempio, supponiamo che il volume risulti triplicato, $S_2 - S_1 = nR \ln(3V/V) = nR \ln 3$. Il fatto che l'entropia del gas sia aumentata sta ad indicare che la probabilità termodi-

namica dello stato di equilibrio finale è maggiore di quella dello stato iniziale. In effetti, nulla è cambiato per quanto riguarda il numero delle possibili distribuzioni di velocità tra le molecole: la probabilità che la velocità di una particella abbia valori compresi tra un certo minimo e un certo massimo resta la stessa. È invece aumentato il numero dei possibili microstati di posizione (e quindi l'incertezza sulla posizione di una data molecola). Per valutare in modo quantitativo tale circostanza, fissiamo dapprima la nostra attenzione su una singola molecola, che chiamiamo molecola A, e supponiamo di poter ritenere nota la sua posizione quando è nota la posizione di un cubetto di volume V_0 convenientemente piccolo che la contiene. Prima dell'espansione del gas le posizioni possibili per il cubetto, e quindi per la molecola in esso contenuta, sono V/V_0[5], dopo l'espansione del gas sono $3V/V_0$: l'informazione sulla posizione della molecola è tre volte più piccola perché è tre volte più piccola la probabilità che le coordinate di posizione abbiano valori compresi tra un dato minimo e un dato massimo (la differenza tra massimo e minimo corrisponde al lato del cubetto). Consideriamo poi, assieme alla molecola A, la molecola B. Inizialmente le possibili posizioni per il sistema delle due molecole sono $(V/V_0)^2$, dato che ad ognuna delle V/V_0 possibili posizioni di A ne corrispondono altrettante per B; dopo l'espansione le possibili posizioni sono $(3V/V_0)^2$, il numero dei possibili microstati è quindi aumentato per un fattore 3^2. Per un sistema di N molecole il numero delle possibili combinazioni di posizione è inizialmente $(V/V_0)^N$, dato che a ognuna delle V/V_0 possibili posizioni della molecola A ne corrispondono altrettante per ognuna delle altre molecole: con la triplicazione del volume il numero delle possibili combinazioni diventa $(3V/V_0)^N$, cresce quindi per un fattore 3^N. Ciò corrisponde a quanto stabilisce la relazione [A] per il caso qui considerato: è infatti $\Delta S = k \ln(P_2/P_1)$, dove $k = R/N_0$ e $P_2/P_1 = 3^N$ (con $N = nN_0$). Risulta quindi
$\Delta S = nN_0(R/N_0)\ln 3$, in pieno accordo col risultato ottenuto in precedenza[6].

b) Riscaldamento di un gas monoatomico a volume costante. Se supponiamo che la temperatura assoluta raddoppi, sarà $S_2 - S_1 = nC_V \ln(T_2/T_1) = (3nR/2)\ln 2$. Ma è anche $\Delta S = k\ln(P_2/P_1) = R/N_0 \ln(P_2/P_1)$. Risulta quindi $P_2/P_1 = 2^{3N/2}$.

c) Spostamento di una quantità di calore $q = 10$ J da una sorgente termica a temperatura 300 K a una sorgente a temperatura 290 K. Risulta $S_2 - S_1 = [(10/290) - (10/300)]$ J/K $= 8{,}45\times10^{-2}$ J/K. Essendo anche $\Delta S = k\ln(P_2/P_1)$ si deduce che è

---

[5] Non occorre tener conto della presenza di tutte le altre molecole: ci stiamo riferendo a un gas perfetto, le molecole hanno volume zero.

[6] Per un gas reale occorrerebbe tener conto del volume delle molecole. Nel modello di Van der Waals, ciò si può fare riducendo lo spazio accessibile alle molecole di una quantità nB (B è il covolume, cioè il volume che una mole di gas occuperebbe sotto una pressione infinitamente grande), e per il resto procedendo come per un gas perfetto. Con la triplicazione del volume il numero delle posizioni possibili per una singola molecola passerebbe allora da $(V-nB)/V_0$ a $(3V-nB)/V_0$, e per N molecole crescerebbe per un fattore $[(3V-nB)/(V-nB)]^N$. In effetti, se il volume viene triplicato e la temperatura viene mantenuta al valore iniziale l'aumento di entropia di un gas di Van der Waals è
$\Delta S = nR\ln[(3V-nB)/(V-nB)]$, in accordo col risultato appena ottenuto e con la [A].

$\ln P_2/P_1 = (8{,}45\times10^{-2})\,/\,(1{,}38\times10^{-23}) = 6{,}12\times10^{21}$, e quindi $P_2/P_1 = e^{6{,}12\times10^{21}}$.

d) Liquefazione di 1 g di ghiaccio sotto pressione costante. Essendo il calore di fusione del ghiaccio 344 J/g, risulta ΔS = 344 J / 273 K = 1,22 J/K, e al tempo stesso $\Delta S = k\ln(P_2/P_1)$. Pertanto $P_2/P_1 = e^{1{,}22\,/\,(1{,}38\times10^{-23})} = e^{8{,}84\times10^{22}}$. Come si vede (e come era da aspettarsi), lo stato liquido è estremamente più disordinato dello stato solido: nel caso qui considerato, i microstati possibili per il liquido sono circa $e^{10^{23}}$ volte più numerosi che per il solido.

13.5 Applicazioni

1. In base al principio di aumento dell'entropia, siamo talvolta in grado di escludere che una certa trasformazione possa verificarsi. Ad esempio, è immediato trovare che, in assenza di scambi termici, non è possibile fare in modo che diminuiscano tanto il volume che la pressione di un gas perfetto: l'entropia del gas subirebbe infatti in tal caso l'incremento $\Delta S = nC_V \ln\dfrac{p_2V_2^\gamma}{p_1V_1^\gamma}$, negativo per il fatto che l'argomento del logaritmo è minore di 1. Ma tale diminuzione dell'entropia di un sistema che non scambia calore è in contrasto con il principio di aumento dell'entropia, perciò non è possibile.

Altro esempio: a dieci moli di gas perfetto monoatomico, confinate entro un contenitore di volume costante in contatto termico con una sorgente a 300 K, sono state fornite 12000 cal. Ci si chiede: è verosimile che la pressione del gas risulti triplicata? Risposta: in tale processo l'entropia della sorgente è diminuita di (12000 / 300) cal/K = 40 cal/K. Se la pressione del gas fosse effettivamente triplicata l'entropia del gas subirebbe l'incremento $\Delta S_g = nC_V\ln 3$ = (10 mol) × (3 cal/mol·K) × 1,10 = 33,0 cal/K. Così, l'entropia dell'universo risulterebbe diminuita: il che ci autorizza a concludere che il dato relativo all'aumento della pressione è senz'altro errato.

2. Si è visto che per un qualsiasi ciclo di Carnot tra le temperature T_e e T_u il rendimento è $\eta_C = 1 - \dfrac{T_u}{T_e}$. Vogliamo ora dimostrare che per un qualsiasi altro ciclo tra le stesse temperature estreme il rendimento non potrà in nessun caso essere superiore.

Risulterà infatti in ogni caso $\sum \dfrac{q}{T} \le 0$ (teorema di Clausius). Separando il calore q_e scambiato in entrata dal calore q_u scambiato in uscita, la relazione precedente diventa

$$\text{[A]}\qquad \sum\frac{q_e}{T_e} - \sum\frac{q_u}{T_u} \le 0\,.$$

Se ora alle varie temperature di entrata sostituiamo la più grande di esse ($T_{\max}$) il valore della prima delle due sommatorie risulta certamente diminuito. Analogamente, se nella seconda sommatoria sostituiamo alle temperature di uscita la più piccola ($T_{\min}$), il valore della sommatoria risulta certamente maggiorato. Per qualsiasi ciclo che non sia un ciclo di Carnot (fig. 5) risulta dunque

$$\sum \frac{q_\mathrm{e}}{T_{\max}} - \sum \frac{q_\mathrm{u}}{T_{\min}} < 0$$

che significa $\dfrac{\sum q_\mathrm{u}}{\sum q_\mathrm{e}} > \dfrac{T_{\min}}{T_{\max}}$, e quindi

$$\text{[B]} \qquad \eta = 1 - \frac{\sum q_\mathrm{u}}{\sum q_\mathrm{e}} < 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} = \eta_\mathrm{C}.$$

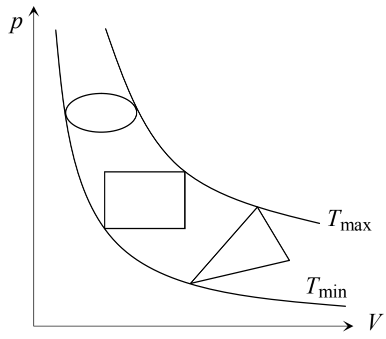

Fig. 5 – *La figura considera tre cicli reversibili di un gas perfetto: per tali cicli il rendimento è sicuramente inferiore a quello di un ciclo di Carnot tra le temperature massima e minima.*

Dato che abbiamo tenuto conto di *tutti* gli scambi termici, nella [B] la grandezza a primo membro rappresenta il rendimento *apparente* del ciclo considerato, coincidente, come sappiamo (punto 6 di pag.) col rendimento effettivo solo quando il calore entra sempre e solo a temperature diverse dalle temperature di uscita. Si osservi però che, se ciò non si verifica, nella [A] è possibile effettuare la differenza tra i termini che contengono temperature di entrata e di uscita uguali: in tal modo si giunge in generale ancora alla [B], solo che questa volta la grandezza a primo membro rappresenta il rendimento effettivo (quello apparente sarà minore).

3. L'unico caso in cui la precedente conclusione (rendimento inferiore a quello di un ciclo di Carnot tra la temperatura massima e la minima) cade in difetto è quello di un ciclo reversibile costituito da due isoterme più due politropiche dello stesso tipo (e quindi con uguale calore molare): in questo caso, in qualsiasi intervallo di temperatura, finito o infinitesimo, compreso tra la temperatura massima e la temperatura minima viene scambiato esattamente tanto calore in entrata quanto in uscita, il che significa che una stessa quantità infinitesima di calore viene scambiata nei due sensi con ciascuna delle infinite sorgenti coinvolte: perciò a primo membro della [A] (che dovrà essere scritta col segno di uguale, trattandosi di un ciclo reversibile) figura in definitiva solo il calore scambiato lungo le due isoterme. Il rendimento effettivo del ciclo risulterà pertanto in tal caso identico a quello di un ciclo di Carnot tra le due temperature estreme.

4. Se applichiamo il principio di aumento dell'entropia a un ciclo di una macchina frigorifera (fig. 6), otteniamo $\frac{q_C}{T_C} - \frac{q_F}{T_F} \geq 0$ (l'aumento di entropia del sistema che subisce il ciclo è zero, l'aumento di entropia delle sorgenti è a primo membro della disuguaglianza). Il segno di uguaglianza si riferisce a un ciclo reversibile, che in questo caso è un ciclo inverso di Carnot. Ne deriva $q_C \geq q_F \frac{T_C}{T_F}$, e quindi (togliendo q_F a primo e secondo membro)

$q_C - q_F \geq q_F \left(\frac{T_C}{T_F} - 1\right)$. Ma $q_C - q_F = L$. Dunque, il

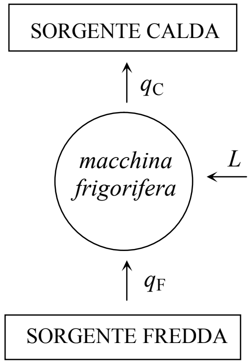

Fig. 6

secondo principio della termodinamica stabilisce che per sottrarre a una sorgente fredda un quantitativo q_F di calore, una macchina frigorifera che scambia calore con due sorgenti deve compiere un lavoro

[C] $$L \geq q_F \left(\frac{T_C}{T_F} - 1\right)$$

il che equivale a dire che l'efficienza q_F/L della macchina non può essere superiore a $\frac{T_F}{T_C - T_F}$. Procedendo poi in modo analogo a quanto fatto al precedente punto 4, si trova che *tra tutte le macchine frigorifere che lavorano tra una stessa temperatura minima e una stessa temperatura massima, la massima efficienza spetta alle macchine inverse di Carnot*, che come sappiamo hanno tutte efficienza

[D] $$\varepsilon_C = \frac{T_{min}}{T_{max} - T_{min}}.$$

Chiaramente, in analogia con quanto più sopra trovato a proposito del rendimento dei cicli termici, i cicli frigoriferi costituiti da due isoterme e due politropiche dello stesso tipo hanno tutti, a parità di temperature estreme, la stessa efficienza dei cicli frigoriferi di Carnot.

5. Come sappiamo, il teorema di Clausius stabilisce che in corrispondenza a un qualsivoglia ciclo reversibile di un generico sistema termodinamico risulta:

[A] $$\oint \frac{dq}{T} = 0$$

dove dq, a numeratore della frazione, è il calore assorbito dal sistema (negativo se ceduto anziché assorbito) alla temperatura assoluta T indicata a denominatore. Da tale teorema discende l'esistenza della funzione di stato entropia.

Consideriamo ora una qualsiasi macchina termica o frigorifera: ad ogni ciclo, l’entropia del sistema evolvente riprende − in quanto funzione di stato − lo stesso valore; per il principio di aumento dell’entropia, l’entropia delle sorgenti deve allora restare la stessa in caso di ciclo reversibile, deve invece aumentare in caso di ciclo irreversibile. Se allora consideriamo che l’aumento di entropia delle sorgenti non è altro che l’**integrale di Clausius** (l’integrale che figura nella [A]) preso col segno meno, risulta chiaro che, in un ciclo irreversibile, l’opposto di tale integrale è sempre positivo, e quindi l’integrale è sempre negativo. Con riferimento a una generica macchina termica o frigorifera potremo dunque scrivere il teorema di Clausius nella forma più generale:

$$\text{[B]} \qquad \oint \frac{\mathrm{d}q}{T} \leq 0$$

dove è inteso che il segno di uguale vale solo per macchine reversibili. La relazione [B] viene a volte denominata **disuguaglianza di Clausius**[7].

Quesiti e problemi a pag. 181

[7] Alcuni Autori preferiscono parlare di «disuguaglianza di Clausius» con riferimento a una qualsiasi trasformazione in cui il sistema evolvente scambi calore esclusivamente con sorgenti termiche: l’incremento $S_2 - S_1$ dell’entropia del sistema è allora in generale diverso da zero, e per l’incremento complessivo (sistema + sorgenti) deve necessariamente essere $S_2 - S_1 - \int_1^2 \frac{\mathrm{d}q}{T} \geq 0$, col che la disuguaglianza [B] diventa $\int_1^2 \frac{\mathrm{d}q}{T} \leq S_2 - S_1$.