

# SULLE FORMULAZIONI DEL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

LUCA GRANIERI  
GRANIERILUCA@LIBERO.IT

Questo articolo trae spunto da una conferenza del Prof. Francesco Maddalena in occasione del convegno *Mathematical Pride* tenutosi a Bari il 21 Febbraio 2019. Materiali e video del convegno sono disponibili sulla pagina facebook *@mathematicalpride* o sul canale youtube *mathematicalpride*. Una versione ampliata e riveduta dei contenuti della conferenza è pubblicata in [3].

In effetti, i principi della termodinamica sono una vecchia conoscenza di qualunque studente. Talvolta si può avere l'impressione che tutto sia stato detto su questi affascinanti temi. Ma è davvero così? Oppure quanto abbiamo letto sui libri di testo o ci hanno raccontato a scuola non è la fine della storia?

## 1. PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA CLASSICA

In qualunque testo possiamo trovare enunciati i principi della termodinamica nei seguenti (o in qualche formulazione equivalente) termini

- **Principio zero.** Se un corpo  $A$  è in equilibrio termico con un corpo  $B$  che a sua volta è in equilibrio termico con un corpo  $C$ , allora  $A$  è in equilibrio termico con  $C$ .
- **Primo Principio.** Indicata con  $U$  l'energia interna di un sistema, detto  $Q$  il calore fornito al sistema e  $L$  il lavoro fatto dal sistema allora  $\Delta U = Q - L$ .
- **Secondo Principio.** Qualunque trasformazione in un sistema isolato non può diminuirne la sua entropia.

A questi principi se ne potrebbe aggiungere un quarto corrispondente all'impossibilità di raggiungere lo **zero assoluto**.

Già al primo sguardo questi enunciati rivelano quanto ci sia da *scavare*. Il fatto che si cominci a contare da zero denota anche il panorama storico in cui questi enunciati sono emersi, nonché le difficoltà matematiche associate. Solo con l'avanzare delle riflessioni si è riconosciuta la necessità di fondare il concetto di equilibrio termico e di temperatura. Il fatto che debba essere rispettata la *proprietà transitiva* per l'equilibrio termico serve proprio a giustificare l'uso dei *termometri* nel quantificare la *temperatura*. Anche il primo principio, che in fondo non è altro che l'estensione della *conservazione dell'energia* ai fenomeni termici rivela l'interesse per le *macchine termiche* nel quale è stato *partorito*, coinvolgendo il lavoro fatto dalla macchina sul mondo esterno piuttosto che il lavoro subito. Per il secondo principio esistono diverse formulazioni *equivalenti* (o in genere ritenute tali) che coinvolgono tutte l'impossibilità di realizzare qualcosa. Ma proprio nel ricercare una sistemazione per una materia così affascinante emerge pure la necessità di approfondirne gli oggetti, anche e soprattutto dal punto di vista matematico. Cos'è l'equilibrio? In cosa consiste davvero il secondo principio della termodinamica? E l'entropia?

## 2. IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Come detto, il secondo principio della termodinamica stabilisce *l'impossibilità* di qualcosa:

- **Formulazione di Clausius:** *In natura non esiste alcun sistema che impiega un fluido omogeneo, in grado di operare cicli in cui assorbe calore ad una temperatura ed emette la stessa quantità di calore ad una temperatura maggiore, senza compiere lavoro sull'ambiente.*
- **Formulazione di Kelvin-Planck:** *Non è possibile convertire tutto il calore assorbito in lavoro.*

La nozione di entropia è intimamente correlata al secondo principio della termodinamica. Clausius nel 1862 propose la disuguaglianza  $\int \frac{dq}{\theta} \leq 0$  per cicli possibilmente irreversibili come formulazione del secondo Principio della Termodinamica, collegandolo alla nozione di entropia. In questa formulazione l'integrale è su un ciclo  $\alpha$  nel piano Volume-Temperatura  $(V, \theta)$  della forma differenziale  $\frac{dq}{\theta}$  con  $q$  il cosiddetto *riscaldamento* (heating). Nel caso dei gas ideali le relazioni costitutive conducono a

$$dq = \lambda dV + s d\theta$$

dove  $\lambda$  è il calore latente mentre  $s$  è il calore specifico. Per trasformazioni reversibili la forma differenziale  $\frac{dq}{\theta}$  è esatta e questo consente di definire una funzione di stato (potenziale)  $S$  detta entropia che dipende unicamente dalle configurazioni assunte e non dalle particolari trasformazioni (reversibili) coinvolte. Per trasformazioni adiabatiche (il riscaldamento è identicamente nullo) dalla disuguaglianza di Clausius si ricava che  $\Delta S \geq 0$ . Quest'ultima disuguaglianza consente la seguente formulazione

**Definizione 1** (Formulazione entropica del secondo principio della termodinamica). *In un sistema isolato, ovvero che non scambi calore con l'esterno (trasformazioni adiabatiche), l'entropia del sistema è crescente.*

Talvolta, considerando l'intero universo come un sistema isolato, si arriva addirittura ad affermare che (globalmente) l'entropia non può che aumentare.

## 3. FORMULAZIONI EQUIVALENTI?

Quasi tutti i libri di testo riportano l'equivalenza tra la formulazione di Kelvin-Planck, quella di Clausius o la disuguaglianza entropica come un dato di fatto. Dunque il secondo principio della termodinamica *sarebbe* una qualsiasi di queste formulazioni *interscambiabili* tra loro. E spesso si trovano anche dimostrazioni di come da una formulazione se ne possa ottenere l'altra. Ma si tratta di *vere dimostrazioni*? Il lettore non si allarmi. Sì, *sarebbero* anche delle dimostrazioni corrette. Ma in queste c'è molto di implicito e nascosto. Per illustrare la situazione facciamo riferimento all'importante lavoro di rassegna di J. Serrin [1].

L'articolo si apre con la citazione: *It does seem obvious that not all formulations of the second law can be exactly equivalent.* (P.W. Bridgman)

Il fatto è proprio che le formulazioni del secondo principio *sono* equivalenti se *l'universo si comporta in un certo modo*. Scrive Serrin: *To begin with, unless we assume the existence of special kinds of processes it is impossible to show any kind of equivalence.*

Ad esempio, in un mondo in cui il calore si conservi (come voleva la teoria del calorico) avremmo che *per ogni ciclo*  $\mathbb{Q} = 0$ . In questo tipo di mondo la formulazione

di Clausius è sempre falsa ma la formulazione di Kelvin-Planck potrebbe essere vera. D'altra parte, se considerassimo un mondo in cui non ci sono cicli che operano a temperature differenti, allora la formulazione di Clausius sarebbe vera ma quella di Kelvin-Planck potrebbe essere falsa.

Certo si tratta di situazioni alquanto artificiali e bizzarre ma le cose sono in realtà ben più complicate di così. Ad essere problematico è il concetto stesso di entropia. Scrive ancora Serrin:

*The generally held belief that any system has a useful and identifiable entropy, for example, is called into question, and a fortiori the notion that the universe has a welldefined entropy must be considered an article of faith rather than a scientific principle. Indeed, the general belief in entropy is based largely on argument by analogy. This argument, however, may be inappropriate, not only because entropy, even at the simplest level, is a subtle idea far from direct experience, but also because in complicated cases we can scarcely understand, let alone calculate it. To underline this point, I should note that one of the modern departments of thermodynamic research is concerned precisely with determining what sorts of thermodynamical systems actually admit a useful entropy function.*

La morale è comunque che dal punto di vista concettuale le diverse formulazioni del secondo principio sono in generale appunto *diverse*. Metterle in relazione tra loro richiede ipotesi ausiliari e una certa fatica. E per molti versi molti aspetti di queste relazioni non sono ancora del tutto chiariti.

Un modo interessante di procedere è quello di introdurre il concetto un po' più generale di *funzione di accumulazione*  $Q(\theta, P)$  che rappresenta il calore totale trasferito al sistema termodinamico durante il processo  $P$  alle temperature minori o uguali di  $\theta$ .

Questo concetto si è rivelato fondamentale per uno studio rigoroso della termodinamica. Le varie formulazioni del secondo principio si possono ad esempio riformulare in termini del comportamento della funzione di accumulazione. Si può anche introdurre una versione *generale* del secondo principio tramite la seguente

**Definizione 2** (Formulazione generale del Secondo Principio della Termodinamica). *La funzione accumulazione di un processo ciclico non-adiabatico non può essere sempre positiva.*

Pertanto l'unico modo per avere una funzione accumulazione positiva è il caso adiabatico in cui  $Q \equiv 0$ .

Le formulazioni di Clausius e Kelvin-Planck diventano entrambe casi particolari di questo principio. Infatti, se ci fosse un ciclo capace di trasformare tutto il calore assorbito in lavoro (Kelvin-Planck) la funzione di accumulazione sarebbe sempre positiva in quel ciclo. Lo stesso accadrebbe se fosse possibile trasferire calore da una temperatura più bassa ad una più alta. In tal caso, se la funzione di accumulazione diventa da qualche parte negativa ciò significa che del calore viene ceduto a temperatura più alta ma compensato da un lavoro negativo (Clausius).

Inoltre, questa formulazione generale è equivalente al seguente importante risultato

**Teorema 1** (Disuguaglianza di accumulazione). *Esiste un'unica scala assoluta di temperatura  $T$  (a meno di un fattore costante), con  $T > 0$ , tale che per ogni processo*

ciclico  $\alpha$  si abbia

$$(1) \quad \int_0^{+\infty} \frac{Q(T, \alpha)}{T^2} dT \leq 0.$$

Il fatto che la disuguaglianza di accumulazione implichi il secondo principio è immediato. Infatti, se per assurdo la funzione di accumulazione  $Q$  non-adiabatica (che per semplicità assumiamo perlomeno continua) fosse positiva allora per la (1) avremmo

$$\int_0^{+\infty} \frac{Q(T, \alpha)}{T^2} dT = 0 \Rightarrow Q(\cdot, \alpha) \equiv 0$$

giacché l'integrale di una funzione (continua) positiva è nullo se e soltanto se la funzione stessa è nulla. La trasformazione deve essere allora adiabatica producendo una contraddizione.

La (1) ha il merito di stabilire senza *ambiguità* una scala assoluta di temperatura nonché il comportamento della funzione di accumulazione. Si osservi che l'integrale nella (1) è in realtà in un intervallo  $[\theta_m, \theta_M]$ . Infatti, il ciclo  $\alpha$  opera tra una temperatura minima  $\theta_m$  ed una massima  $\theta_M$ . Allora dobbiamo considerare  $Q(T, \alpha) \equiv 0$  per  $T < \theta_m$ . D'altra parte, per temperature superiori a quella massima il calore è stato completamente assorbito ed emesso e quindi il valore della funzione accumulazione resta costante  $Q(T, \alpha) = Q$  per  $T > \theta_M$ . Abbiamo allora in generale che

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \frac{Q(T, \alpha)}{T^2} dT &= \int_0^{\theta_m} \frac{Q(T, \alpha)}{T^2} dT + \int_{\theta_m}^{\theta_M} \frac{Q(T, \alpha)}{T^2} dT + \\ &\int_{\theta_M}^{+\infty} \frac{Q(T, \alpha)}{T^2} dT = \int_{\theta_m}^{\theta_M} \frac{Q(T, \alpha)}{T^2} dT + Q \left[ -\frac{1}{T} \right]_{\theta_M}^{+\infty} = \\ &= \int_{\theta_m}^{\theta_M} \frac{Q(T, \alpha)}{T^2} dT + \frac{Q}{\theta_M}. \end{aligned}$$

Altra cosa non meno importante è che tale relazione può essere considerata come una generalizzazione della disuguaglianza di Clausius.

Per illustrare la situazione possiamo considerare un ciclo  $\alpha$  di Carnot. Se il calore  $Q^+$  è assorbito alla temperatura  $\theta_M$  mentre  $Q^-$  viene ceduto alla temperatura  $\theta_m$  allora la funzione di accumulazione, giacché nei tratti adiabatici non c'è scambio di calore, si mantiene costante

$$(2) \quad Q(T, \alpha) = \begin{cases} Q = Q^+ - Q^-, & T \geq \vartheta_{max} \\ -Q^- & \vartheta_{min} \leq T < \vartheta_{max} \\ 0 & T < \vartheta_{min} \end{cases}$$

Tenuto conto del calcolo fatto prima abbiamo che

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \frac{Q(T, \alpha)}{T^2} dT &= \int_{\theta_m}^{\theta_M} \frac{Q(T, \alpha)}{T^2} dT + \frac{Q}{\theta_M} = \frac{Q^-}{\theta_M} - \frac{Q^-}{\theta_m} + \frac{Q^+}{\theta_M} - \frac{Q^-}{\theta_M} = \\ &= \frac{Q^+}{\theta_M} - \frac{Q^-}{\theta_m}. \end{aligned}$$

In tal caso la (1) restituisce esattamente la disuguaglianza di Clausius.

Ma si tratta di un fatto piuttosto generale. Nel caso del gas ideale possiamo considerare un ciclo  $\alpha$ . Come detto il ciclo lavorerà tra una temperatura minima ed

una massima. Parametrizzando il nostro ciclo in  $[\theta_m, \theta_M]$  la funzione accumulazione assuma la seguente forma costitutiva

$$Q(\theta, \alpha) = \int_{\theta_m}^{\theta} q(\tau) d\tau = \int_0^{\theta} q(\tau) d\tau.$$

Dove parametrizzando il ciclo  $\alpha(\tau) := (x(\tau), y(\tau))$  abbiamo denotato

$$\int_{\alpha} \frac{dq}{\theta} = \int_{\theta_m}^{\theta_M} \left( \frac{\lambda(\alpha(\tau))}{y(\tau)} x'(\tau) + \frac{s(\alpha(\tau))}{y(\tau)} y'(\tau) \right) d\tau := \int_{\theta_m}^{\theta_M} \frac{q(\tau)}{\tau} d\tau.$$

Integrando per parti e utilizzando il Teorema Fondamentale del Calcolo Integrale nella (1) si ottiene

$$\begin{aligned} 0 &\geq \int_0^{+\infty} \frac{Q(T, \alpha)}{T^2} dT = \left[ -\frac{Q(T, \alpha)}{T} \right]_0^{+\infty} + \int_0^{+\infty} \frac{1}{T} \frac{d}{dT} Q(T, \alpha) dT = \\ &= \int_0^{+\infty} \frac{1}{T} \frac{d}{dT} \left( \int_0^T q(\tau) d\tau \right) dT = \int_0^{+\infty} \frac{q(T)}{T} dT = \int_{\alpha} \frac{dq}{\theta}. \end{aligned}$$

In effetti, data la difficoltà nel maneggiare i sistemi dinamici (irreversibili) il contenuto della seconda legge della termodinamica dovrebbe essere più propriamente la (1) piuttosto che coinvolgere il concetto di entropia.

#### RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] J. Serrin, Conceptual Analysis of the classical Second Law of Thermodynamics, Arch. Rational Mech Anal. 70 (1979), 355-371.
- [2] J. Serrin (a cura di), New Perspective in Thermodynamics, Springer, 2012.
- [3] L. Granieri (a cura di) Mathematical Pride I, LaDotta Editore, 2020.