

## L'ENTROPIA S

XXXIII ①

- Come abbiamo visto in precedenza, se un sistema si trova in un determinato stato termodinamico, allora ci sono alcune grandezze che caratterizzano lo stato e assumono valori ben definiti. Ad esempio, in uno dato stato, un sistema ha una ben definita TEMPERATURA e un ben definito VOLUME, una ben definita ENERGIA.

Queste grandezze vengono, perciò, dette FUNZIONI DI STATO. Esistono altre funzioni il cui valore dipende solamente dallo stato del sistema e che risultano molto utili per lo studio dei sistemi termodinamici. Fra queste, di particolare importanza è l'ENTROPIA.

- Per definire l'entropia  $S$ , consideriamo due stati A e B molto vicini. Ciò significa che tutti i parametri fisici che caratterizzano tali stati assumono valori molto vicini, cioè, ad esempio, la temperatura dei due stati differisce di una piccolissima quantità che possiamo indicare con  $dT$  infinitesimo. Si definisce differenza di entropia fra questi stati il valore

$$dS = \frac{dQ(\text{reversibile})}{T} \quad (1)$$

dove  $dQ$  rappresenta il calore (infinitesimo) assorbito dal sistema nel passare da A a B in una trasformazione REVERSIBILE.

La (1) ci permette, quindi, di trovare la variazione di entropia fra due stati A e B che non sono infinitesimamente vicini.

- Infatti, potremo pensare di andare da A a B con una trasformazione REVERSIBILE che passi attraverso ad una successione di stati di equilibrio infinitesimamente vicini l'uno all'altro. La variazione totale di entropia  $S(B) - S(A)$  sarà, perciò pari alla somma delle infinite variazioni elementari  $dS$  in ciascuna trasformazione elementare, cioè:

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (2)$$

Dalla (2) si deduce una importante conseguenza: poiché in una trasformazione ADIABATICA reversibile risulta  $dQ=0$  allora l'entropia resta costante in tale trasformazione ( $\Delta S=0$ ).

- In altre parole, tutti gli stati termodinamici che sono connessi da una trasformazione adiabatica reversibile hanno la stessa entropia. In particolare, nel caso di un gas perfetto, tutti i punti del piano  $P-V$  che giacciono sulle curve  $PV^\beta = \text{costante}$  sono punti che hanno la stessa entropia.

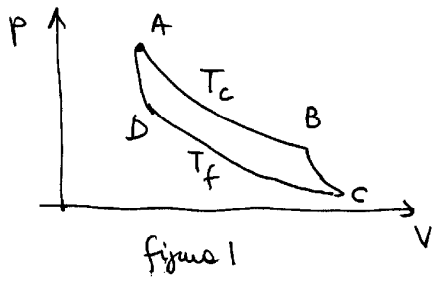
nella ~~suivante~~ (2) abbiamo emesso che l'integrale in  $\frac{dQ}{T}$  da A a B dipende solo dagli estremi A e B e non dipende dal percorso fatto nell'andare da A a B (purché la trasformazione sia reversibile). In particolare, per un ciclo reversibile ~~chiuso~~ ~~chiuso~~ che parte da uno stato A e torna nello stesso stato A, dovrà risultare che l'integrale di  $\frac{dQ}{T}$  nel ciclo sia nullo. Infatti dalle (2) discende immediatamente

$$\oint \frac{dQ}{T} = S(A) - S(A) = 0 \tag{3}$$

DIUNQUE LA VARIAZIONE DI ENTROPIA È NULLA IN UN CICLO REVERSIBILE.

Le proprietà (2) e (3) andrebbero effettivamente verificate, cioè si dovrebbe verificare che, data una qualunque trasformazione temperatura diversa reversibile che collega lo stato A con lo stato B,  $\int_A^B \frac{dQ}{T}$  non dipende dal percorso scelto nell'andare da A a B ma dipende solo dagli stati A e B oppure, alternativamente si dovrebbe dimostrare che, se si effettua una trasformazione reversibile che parte dallo stato A e torna in A,  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ .

La dimostrazione è piuttosto complessa e, quindi, per semplicità ometteremo qui la dimostrazione generale e ci limiteremo a far vedere che  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$  in un ciclo di CARNOT per il quale il calcolo dell'integrale si riduce ad un semplice calcolo. Nel ciclo di Carnot il sistema compie una trasformazione isoterma a temperatura  $T_c$  assorbendo il calore  $Q_c$ , quindi una trasformazione adiabatica senza scambio nessun calore, quindi una isoterma a temperatura  $T_f$  cedendo il calore  $Q_f$  e, quindi, assorbendo il calore  $-Q_f$ . Infine il sistema torna nello stato iniziale senza scambio calore (adiabatica)



Ora, dalla definizione precedente

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T} \tag{4}$$

ma nel tratto A-B, la temperatura è fissa e pari a  $T_c$ . Dunque  $T_c$  è una costante che può

essere portata fuori dall'integrale. Si ottiene, perciò,

$$S(B) - S(A) = \frac{1}{T_c} \int_A^B dQ = \frac{Q_c}{T_c} \quad (5) \quad \text{XXXIII } (3)$$

- dove abbiamo sfruttato il fatto che la somma dei calori infinitesimi erogati dal sistema nella trasformazione non è altro che il calore totale  $Q_c$  erogato nella trasformazione isoterma. La (5) ci dice che, in generale, la variazione di entropia in una trasformazione ISOTERMA è uguale al calore totale erogato diviso per la temperatura.

nel tratto BC (adiabatica)  $dQ=0 \Rightarrow S(C) - S(B) = 0$

nel tratto CD la trasformazione è ancora isoterma a temperatura  $T_f$  e, quindi, se indichiamo come usualmente con  $Q_f$  il calore ceduto alla sorgente fredda  $T_f$ , la variazione di entropia è

$$S(D) - S(C) = -\frac{Q_f}{T_f} \quad (6)$$

Infine, nel tratto adiabatico DA,  $dQ=0 \Rightarrow S(A) - S(D) = 0$

Sommando tutte le variazioni calcolate si ottiene:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^C \frac{dQ}{T} + \int_C^D \frac{dQ}{T} + \int_D^A \frac{dQ}{T} = \frac{Q_c}{T_c} + 0 + \frac{Q_f}{T_f} + 0 \quad (7)$$

ma nel ciclo di Carnot osservato  $\frac{Q_f}{T_f} = \frac{Q_c}{T_c}$ , dunque

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (8)$$

- che è proprio la relazione (3)

È importante sottolineare che la definizione di Entropia data in eq. (2) non definisce interamente l'entropia come avviene nel caso dell'energia. In particolare, l'entropia di un sistema risulta nota a meno di una costante arbitraria. Infatti, la (2) definisce solamente la differenza di entropia fra lo stato A e lo stato B. Supponiamo, dunque, che la funzione  $S$  soddisfi la relazione (2). È immediato verificare che anche la funzione  $S' = S + \text{costante}$  soddisfa ancora la relazione (2) cioè vale

$$S'(B) - S'(A) = S(B) - S(A)$$

infatti

$$\begin{aligned} S'(B) - S'(A) &= S(B) + \text{costante} - S(A) - \text{costante} \\ &= S(B) - S(A) \end{aligned}$$

dunque L'ENTROPIA E' DEFINITA AMENO DI UNA COSTANTE (9)  
 ARBITRARIA. Come nel caso dell'energia si può evitare questa  
 indeterminazione facendo una scelta arbitraria, cioè assumendo  
 che l'entropia di un dato stato 0 (scelta arbitrariamente)  
 sia nulla. In tal caso l'entropia  $S(A)$  di un qualunque  
 altro stato si potrà ottenere dalla (9) che diventa:

$$S(A) - S(0) = \int_0^A \frac{dQ}{T} \quad (9)$$

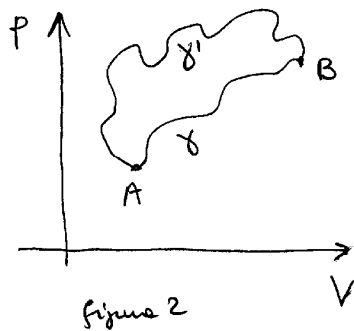
ma  $S(0)$  per ipotesi è nullo e, perciò, la (9) diventa

$$S(A) = \int_0^A \frac{dQ}{T} \quad (10)$$

Dunque, l'entropia dello stato A si calcola facendo una  
trasformazione reversibile che va dallo stato 0 (entropia di  
 entropia nulla) allo stato A e calcolando l'integrale in eq. (10).

## GAS PERFETTO

Adesso vediamo di trovare la differenza di entropie  
 fra uno stato A ed uno stato B di un gas perfetto. Per  
 far questo dobbiamo considerare una qualunque trasformazione  
 reversibile che connette i due stati (ad esempio la curva  $\gamma$  o la curva  $\gamma'$ ).



Il risultato, naturalmente, non  
 dovrà dipendere da quale curva  
 viene seguita ( $\gamma$  o  $\gamma'$ ).

Dal 1° principio della termodinamica  
 sappiamo che, se si passa da uno stato  
 ad uno stato infinitesimamente  
 vicino risulta

$$dQ = dU + p dV \quad (11)$$

ma, per un gas perfetto  $U = n C_v T$ , dunque se si passa da uno  
 stato a temperatura  $T$  ad uno a temperatura  $T + dT$ , la  
 variazione infinitesima di energia è

$$dU = U(T + dT) - U(T) = n C_v dT \quad (12)$$

inoltre, per un gas perfetto vale la relazione

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (13)$$

Sostituendo queste espressioni nella (11) e  
 conto che  $dS = \frac{dQ}{T}$  si ottiene:

tenendo XXIII 5

$$dS = \frac{dQ}{T} = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (14)$$

Ma allora, la differenza di entropia fra A e B è

$$S(B) - S(A) = \int_A^B dS = \int_A^B nC_v \frac{dT}{T} + \int_A^B nR \frac{dV}{V} \quad (15)$$

ris due integrali in eq. (15) si fanno facilmente. In particolare,  
 poiché  $\int \frac{dT}{T} = \ln(T)$  e  $\int \frac{dV}{V} = \ln(V)$  si ottiene

$$\begin{aligned} S(B) - S(A) &= nC_v \ln T \Big|_{T_A}^{T_B} + nR \ln(V) \Big|_{V_A}^{V_B} = \\ &= nC_v \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (16) \end{aligned}$$

La (16) rappresenta l'espressione generale della differenza  
 di entropia fra due stati di un gas perfetto.

Come si è visto, per calcolare l'integrale in  $\frac{dQ}{T}$  da A a B  
 non abbiamo fatto nessuna ipotesi circa la trasformazione  
 per andare da A a B. Dunque il risultato (16) vale sia che ci si  
 sposti lungo la curva  $\gamma$  in fig. 2 sia che ci si sposti lungo la  
 curva  $\gamma'$ . Questo rappresenta, quindi, una ulteriore conferma  
 del fatto che l'entropia è una funzione di stato.

Realizziamo, ora, alcuni casi:

#### 1 - TRASFORMAZIONE ADIABATICA REVERSIBILE

Se gli stati A e B sono collegabili con una trasformazione  
 adiabatica reversibile, allora i calori scambiati sono nulli  
 ( $dQ=0$ ) dunque  $S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dS}{T} = 0$ . Ma allora, per la (16)  
 deve valere

$$nC_v \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} = 0$$

$$\Delta S = 0$$

che, sfruttando le proprietà del logaritmo si può scrivere  
 nella forma equivalente:

$$\ln \left( \frac{T_B}{T_A} \right)^{nC_v} + \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{nR} = \ln \left[ \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{nR} \left( \frac{T_B}{T_A} \right)^{nC_v} \right] = \ln \left[ \left( \frac{V_B T_B^{C_v/2}}{V_A T_A^{C_v/2}} \right)^{nR} \right] = 0$$

dove abbiamo sfruttato l'equazione  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  dove  $\gamma$  = numero di gradi di libertà del gas. D'altra parte  $\ln X = 0$  e  $X = 1$ , dunque, la relazione precedente ci dice che

$$\frac{V(B)T(B)^{\gamma/2}}{V(A)T(A)^{\gamma/2}} = 1$$

che è proprio la relazione fondamentale dell'adiabatica reversibile trovata in precedenza.

2- Trasformazione isoterma reversibile  $T = \text{cost} \Rightarrow \Delta S = \frac{Q}{T}$

In tal caso  $T(B) = T(A)$  e, quindi, la variazione di entropia è direttamente proporzionale alla variazione di volume ed è pari a

$$S(B) - S(A) = nR \ln \frac{V(B)}{V(A)} \quad (17)$$

Dunque, l'entropia è una funzione crescente del volume.

È importante sottolineare che l'entropia  $S$  è una funzione di stato di un sistema termodinamico. Dunque, l'entropia ha un valore ben definito se il sistema si trova in uno stato  $A$ . Supponiamo, ora, di effettuare una trasformazione NON REVERSIBILE da uno stato  $A$  ad uno stato  $B$ .

La variazione di entropia  $\Delta S$ , quindi, ben definita ed ha un valore  $S(B) - S(A)$  indipendentemente dal tipo di trasformazione effettuata. Il valore di  $S(B) - S(A)$  può essere calcolato utilizzando la definizione (2) cioè IMMAGINANDO di effettuare una TRASFORMAZIONE REVERSIBILE da  $A$  a  $B$ . Dunque, per effettuare il calcolo di  $S(B) - S(A)$  si deve utilizzare una trasformazione reversibile ma il risultato ottenuto vale anche per una trasformazione non reversibile che connette gli stati  $A$  e  $B$ . In particolare, nel caso di un gas perfetto, se sono noti i parametri  $T_A, V_A$  e  $T_B, V_B$  che il numero di moli del gas, la variazione di entropia si ottiene immediatamente utilizzando la relazione (16).

## VARIAZIONE DI ENTROPIA NELLA FUSIONE DI UN SOLIDO (7)

Consideriamo un solido di calore latente di fusione  $L_f$  che fonde alla temperatura  $T_m$ . Sia  $m$  la massa solida che fonde. Consideriamo un processo di fusione che avvenga in modo sufficientemente lento in modo che il processo sia reversibile (basta fornire al sistema il calore in modo molto graduale). La variazione di entropia associata con il processo è

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

dove  $A$  è lo stato iniziale quando tutta la massa  $m$  è solida alla temperatura di fusione  $T_m$  e  $B$  è lo stato finale con tutta la massa fusa ancora a temperatura  $T_m$ . Durante il processo  $T = T_m$  dunque  $T$  può essere portata fuori dall'integrale e

$$\Delta S = \frac{1}{T_m} \int_A^B dQ = \frac{Q_{\text{totale}}}{T_m} = \frac{m L_f}{T_m} \quad (18)$$

Dunque, l'entropia dello stato  $B$  è legata a quella in  $A$  da

$$S(B) = S(A) + \frac{m L_f}{T_m} \quad (19)$$

Ad esempio, se si vuole fondere  $1 \text{ kg}$  di ghiaccio, la variazione di entropia è

$$\Delta S = \frac{3.33 \times 10^5 \times 1}{273} = 1.2 \text{ KJ/K}$$

## TRASFORMAZIONI IRREVERSIBILI

Si può dimostrare che il II° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA può essere formulato nella seguente forma equivalente:

IN UN SISTEMA ISOLATO L'ENTROPIA TOTALE DEL SISTEMA PUÒ SOLAMENTE AUMENTARE o RESTARE COSTANTE cioè

$$\Delta S \geq 0 \quad (20)$$

per qualunque sistema isolato che faccia una trasformazione da uno stato iniziale  $i$  ad uno stato finale  $f$ .

In particolare, per una TRASFORMAZIONE REVERSIBILE in un sistema isolato  $dQ = 0$  e, quindi,

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{SEMPRE.}$$

Le trasformazioni spontanee che avvengono nei sistemi finiti sono normalmente IRREVERSIBILI e, quindi, esse portano sempre all'aumento dell'entropia totale.

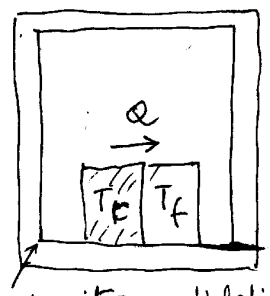
L'universo è, ovviamente, un sistema isolato (tutta la materia è contenuta nell'universo, dunque L'ENTROPIA DELL'UNIVERSO NON PUÒ CHE AUMENTARE AL PASSARE DEL TEMPO

La relazione (20) è diretta conseguenza del II° PRINCIPIO, dunque esse rappresenta una formulazione alternativa di tale principio.

Consideriamo, ora, alcuni esempi

1- SCAMBIO DI CALORE FRA DUE TERMOSTATI

Consideriamo un termostato a temperatura  $T_c$  che viene posto in contatto con un termostato più freddo a temperatura  $T_f < T_c$  all'interno di un contenitore completamente adiabatico. Ricordiamo che con termostato si intende un corpo di capacità termica molto alta dimodochè la sua temperatura resta praticamente costante se esso cede una data quantità di calore  $Q$ .



Contenitore adiabatico

Per il II° principio, sappiamo che il calore passa spontaneamente dalla sorgente calda ( $T_c$ ) a quella fredda ( $T_f$ ). Il processo è chiaramente irreversibile. Sia  $Q > 0$  la quantità di calore ceduta da  $T_c$  a  $T_f$ . Dunque,  $T_c$  assorbe una quantità di calore  $-Q$  e  $T_f$  cede una quantità di calore  $Q$ . Per calcolare la variazione

di entropia in questa trasformazione possiamo immaginare di effettuare una trasformazione reversibile sul termostato  $T_c$  e  $T_f$  che porti agli stessi stati iniziali e finali. Poiché i termostati hanno temperatura costante, queste trasformazioni sono isoterme e, quindi, le variazioni di entropia delle sorgenti fredde e di quella calda saranno:

$$\Delta S_f = \int \frac{dQ}{T_f} = \frac{1}{T_f} \int dQ = \frac{Q}{T_f} ; \Delta S_c = \int \frac{dQ}{T_c} = -\frac{Q}{T_c}$$

Ne consegue che la variazione totale dell'entropia del sistema è

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_f + \Delta S_c = Q \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right) \quad (21)$$

che è sempre  $> 0$  essendo  $T_c > T_f$ .

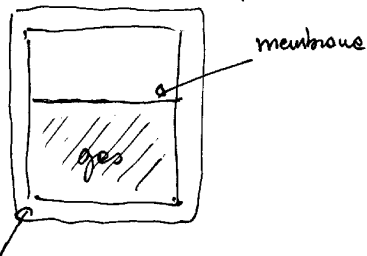


Il processo offerto, cioè flusso di calore dalla (reserva alla calda ( $Q < 0$  nella (21)) portabile a  $\Delta S_{\text{tot}} < 0$  e, quindi, non è finemente possibile in accordo con il II PRINCIPIO.

⑨

## 2- ESPANSIONE LIBERA ADIABATICA DI UN GAS PERFETTO

Consideriamo un gas perfetto in un contenitore adiabatico confinato in una porzione del volume libero all'interno del contenitore da una membrana. Se la membrana si rompe, il gas che aveva un volume iniziale  $V_i$ , si espande fino a raggiungere il volume finale  $V_f$ . In tale trasformazione, il lavoro fatto dal gas è  $W=0$  poiché non c'è nessun pistone che si oppone all'espansione del gas. Inoltre, il sistema è isolato termicamente perché le pareti del contenitore sono adiabatiche.



contenitore adiabatico

Ma allora, per il I° principio della termodinamica,  $\Delta U = 0$ .

Dunque, la temperatura del gas resta costante e pari al valore iniziale. Cioè, quando il sistema raggiunge l'equilibrio:

$$T_i = T_f$$

Per calcolare la variazione di entropia dobbiamo utilizzare la definizione generale  $\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T}$  calcolata lungo una trasformazione reversibile che connette lo stato iniziale  $i$  allo stato finale  $f$ . Poiché gli stati iniziale e finale si trovano alla stessa temperatura, la trasformazione reversibile che li connette può essere una trasformazione isoterma dal volume iniziale  $V_i$  al volume finale  $V_f$ . Su un'isoterma

$$dQ = dL + dU = dL \quad \text{essendo } dU = 0$$

$$\text{inoltre, } dL = p dV \Rightarrow$$

$$\frac{dQ}{T} = \frac{p dV}{T} = nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (22)$$

Si poteva ottenere lo stesso risultato utilizzando la relazione generale (16) con  $T_A = T_B = T_i$ . La (22) ci dice, quindi, che  $\Delta S > 0$  poiché nell'espansione libera il volume finale  $V_f$  è sempre maggiore di  $V_i$ . Anche in questo caso il processo inverso (il gas ritorna ad occupare lo spazio precedente) non può avvenire spontaneamente.

perché esso porterebbe a  $\Delta S < 0$  ( $\Delta S < 0$  in eq. (22) se  $V_f < V_i$ ). (10)

- VARIAZIONE DI ENTROPIA DI UN CORPO SOLIDO CON LA TEMPERATURA -

Consideriamo un corpo di massa  $m$  e calore specifico  $C$  costante (indipendente della temperatura) che si trovi inizialmente a temperatura  $T_1$ . Supponiamo di porre in contatto tale corpo con un termostato a temperatura  $T_2$ . Sappiamo che, all'equilibrio, il corpo raggiurerà una temperatura finale  $T_2$ . Vogliamo calcolare la variazione di entropia del corpo. Per calcolare la variazione di entropia si deve immaginare una trasformazione reversibile che porta dallo stato iniziale a temperatura  $T_1$  a quello finale a temperatura  $T_2$ .

Una tale trasformazione si ottiene mettendo in contatto il corpo con un termostato a temperatura  $T_1 + dT$  (con  $dT \rightarrow 0$ ) e aspettando che il corpo raggiunga un equilibrio alla temperatura del termostato. Dopodiché si mette in contatto il corpo con un termostato a temperatura  $T_1 + 2dT$  e così via fino a  $T_2$ . Il calore assorbito dal corpo nello scendere termico con ogni termostato è  $dQ = mC dT$  e, quindi la variazione totale di entropia del corpo è:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mC dT}{T} = mC \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (23)$$

se ~~il caso~~  $T_2 > T_1$  l'entropia aumenta mentre se  $T_2 < T_1$  l'entropia diminuisce.

Si noti che la relazione (23) vale anche per un gas perfetto se la trasformazione viene fatta a volume costante ( $mC = nC_V$ ) o a pressione costante. Infatti, l'espressione generale della variazione di entropia di un gas perfetto è data dalla (16) che si scrive in questo caso:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (24)$$

per una trasformazione isocora  $V_2 = V_1 \Rightarrow \Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} = mC \ln \frac{T_2}{T_1}$   
 in accordo con la (23). Analogamente, se la trasformazione è isobara ( $P_2 = P_1$ ), risulta, dalla legge dei gas perfetti

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\frac{nRT_2}{P_2}}{\frac{nRT_1}{P_1}} = \frac{T_2}{T_1}$$

e, quindi, la (16) diventa:

$$\Delta S = (nC_V + nR) \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} = mC \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (25)$$

- VARIAZIONE DI ENTROPIA TOTALE DI DUE CORPI A TEMPERATURA INIZIALE  $T_1$  e  $T_2$  POSTI IN CONTATTO (11)

Dati due corpi di capacità termica  $c_1$ ,  $c_2$ , masse  $m_1$  e  $m_2$  e temperature  $T_1$  e  $T_2$ , quale è la variazione di entropia quando essi vengono posti in contatto?

Sappiamo che la temperatura di equilibrio  $T$  si ottiene imponendo che il calore totale assorbito dai corpi sia nullo, cioè:

$$m_1 c_1 (T - T_1) + m_2 c_2 (T - T_2) = 0 \Rightarrow T = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \quad (26)$$

La variazione totale di entropia è, dunque, (vedi eq. 23)

$$\Delta S_{\text{tot}} = m_1 c_1 \ln \frac{T}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T}{T_2}.$$

Chiaramente, poiché il processo è irreversibile  $\Delta S_{\text{tot}} > 0$  sempre.

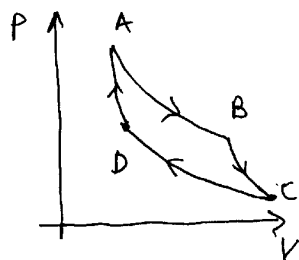
- VARIAZIONE TOTALE DI ENTROPIA DI UNA MACCHINA DI CARNOT

Consideriamo una macchina di Carnot che esegua un ciclo di Carnot partendo da uno stato A e tornando in A.

La macchina è costituita dal termostato caldo ( $T_c$ ), quello freddo ( $T_f$ ) e del gas. La variazione di entropia totale è, quindi, la somma delle variazioni di entropia dei due termostati e del gas.

Ma l'entropia è una funzione di stato e, quindi, dipende solamente dallo stato, dunque, in un ciclo la variazione di entropia del gas

è nulla ( $\Delta S = S(A) - S(A) = 0$ ). La variazione totale di entropia



è, quindi, data dalla somma delle variazioni di entropia dei due termostati.

Ma il termostato a temperatura  $T_c$  cede il calore  $Q_c$  al gas e, quindi, il calore assorbito dal termostato è  $-Q_c$ , mentre il termostato a temperatura  $T_f$  assorbe il calore  $Q_f$ .

Poiché le temperature dei termostati

resta costante durante il processo ritorna

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{-Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \quad (27)$$

poiché, in una macchina di Carnot  $\frac{Q_c}{Q_f} = \frac{T_c}{T_f}$ . Il risultato (27) è in accordo con il fatto che la macchina di Carnot è una macchina reversibile e, quindi,  $\Delta S_{\text{tot}} = 0$ .

Se la macchina non fosse reversibile si avrebbe

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} < \eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (12)$$

alors,  $\frac{Q_f}{Q_c} > \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} > \frac{Q_c}{T_c}$

ma allora, sostituendo nella (27) si ottiene

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{Q_f}{T_f} - \frac{Q_c}{T_c} > 0$$

in accordo con la relazione generale  $\Delta S_{\text{tot}} > 0$  per trasformazioni irreversibili.