

# 7 | Calorimetria e termodinamica

La termodinamica studia gli scambi di energia meccanica (lavoro) e di energia termica (calore) fra i corpi e ciò che li circonda.

## 7.1 | Calore

Il **calore** è una forma di energia che viene scambiata fra corpi a temperature diverse. La quantità di calore si indica con il simbolo  $Q$  e ha come unità di misura (non appartenente al SI) la caloria.



Una **caloria** (1 cal) è l'energia necessaria per innalzare di un grado (da 14,5 °C a 15,5 °C) la temperatura di un grammo di  $H_2O$ .

Accanto alla caloria viene spesso utilizzato un suo multiplo, la **chilocaloria** (o grande caloria):

$$1 \text{ kcal} = 1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal}$$



Il calore non è una caratteristica propria dei corpi: può fluire da un corpo a un altro.

### 7.1.1 | Principio di equivalenza tra calore e lavoro

Nei processi puramente meccanici l'energia meccanica si conserva; nei fenomeni puramente termici il calore totale si conserva. Generalmente nei processi naturali energia meccanica e calore coesistono e si verifica che, separatamente, non si conservano. Sperimentalmente, si può però notare che se in una trasformazione parte dell'energia meccanica viene spesa per creare calore, il loro rapporto è costante. Il valore di tale rapporto è stato trovato da Joule nel 1843 attraverso la cosiddetta *esperienza di Joule* e vale:

$$\frac{L}{Q} = \text{costante} = 4,186 \frac{\text{joule}}{\text{cal}} = \text{equivalente meccanico della caloria}$$

da cui si può affermare che il calore è una forma di energia termica e vale  $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ joule}$ .

Questo risultato costituisce il principio di equivalenza tra calore ed energia, che giustifica la definizione di calore come forma di energia e l'utilizzo del joule come unità di misura del calore nel SI.

Si tende dunque ad abbandonare la caloria in favore del joule; solo nel calcolo del valore energetico degli alimenti, e di conseguenza nelle diete, si è ancora soliti usare la caloria e la chilocaloria.



**Trasformare 10 J in calorie e 10 cal in joule.**

$$10 \text{ J} = \frac{10}{4,186} \text{ cal} = 2,4 \text{ cal}; \quad 10 \text{ cal} = 10 \cdot 4,186 \text{ J} = 41,86 \text{ J}$$

### 7.1.2 | Propagazione del calore

Il calore si propaga da un corpo a un altro in tre modi.

1. **Conduzione:** è una forma di propagazione del calore caratteristica dei corpi solidi; non è accompagnata da spostamento di materia. Se si mettono a contatto due corpi A e B, rispettivamente a temperatura  $T_A$  e  $T_B$  (con  $T_A > T_B$ ) si ha passaggio di calore per conduzione dal corpo A al corpo B. La velocità con cui il calore passa dal corpo A al corpo B è direttamente proporzionale alla differenza di temperatura tra A e B ( $T_A - T_B$ ) e all'area della superficie di contatto tra i due corpi.

- Convezione:** è una forma di propagazione del calore caratteristica dei fluidi; è accompagnata da spostamento di materia (si pensi, per esempio, agli scambi di calore che avvengono nell'atmosfera in seguito ai movimenti relativi di aria calda e di aria fredda).
- Irraggiamento:** propagazione del calore mediante onde elettromagnetiche (§ 8.5): non è necessaria la presenza di un mezzo materiale (le onde elettromagnetiche si propagano anche nel vuoto). È grazie a questa forma di propagazione che riceviamo il calore emanato dal Sole.

## 7.2 | Calore specifico e capacità termica

Quando due corpi, aventi la stessa massa ma di materiale diverso, acquistano la stessa quantità di calore, si ottiene, in generale, un aumento diverso delle rispettive temperature. In altre parole si può dire che ogni sostanza è caratterizzata da "un'inerzia termica" che esprime la resistenza della sostanza alla variazione della sua temperatura. Le grandezze utilizzate per descrivere in modo quantitativo questo comportamento della materia sono la *capacità termica* e il *calore specifico*.



La **capacità termica di un corpo** è la quantità di calore (energia termica) che esso deve assorbire affinché la sua temperatura aumenti di  $1^\circ\text{C}$  (o di  $1\text{ K}$ ).

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (\text{si misura in } \frac{\text{J}}{\text{K}})$$

Il **calore specifico di una sostanza** è invece la quantità di calore (energia termica) necessaria per elevare di  $1^\circ\text{C}$  (o di  $1\text{ K}$ ) la temperatura dell'unità di massa di quella sostanza.

$$c = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \quad (\text{si misura in } \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}})$$

Valgono le relazioni:

$$C = c \cdot m \quad \Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad \Delta Q = C \cdot \Delta T$$



**Dalla definizione di caloria dedurre il calore specifico dell'acqua nelle unità di misura del SI.**

Si inverte l'espressione  $\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T$  e si usano le grandezze coinvolte nella definizione di caloria:

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} = \frac{1 \text{ cal}}{1 \text{ g} \cdot 1^\circ\text{C}}$$

Si trasforma ciascuna grandezza nelle unità di misura del SI (le variazioni di temperatura in centigradi equivalgono a quelle in kelvin):

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 \text{ cal}}{1 \text{ g} \cdot 1^\circ\text{C}} = \frac{4,186 \text{ J}}{10^{-3} \text{ kg} \cdot 1 \text{ K}} = 4186 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Nei gas, a seconda del tipo di trasformazione (si veda più avanti il § 7.3.1) si parla di:

$c_v$ : calore specifico a *volume costante*       $c_p$ : calore specifico a *pressione costante*.

Nei liquidi e nei solidi si ha  $c_v = c_p = c$ , mentre nei gas perfetti vale la **relazione di Mayer**:

$$c_p - c_v = R$$

### Variazioni del calore specifico con la temperatura

Il calore specifico varia da sostanza a sostanza e dipende dalla temperatura anche se, per intervalli di temperatura di qualche decina di gradi, lo si può supporre costante. Inoltre, per uno stesso materiale, il calore specifico cambia a seconda dello stato di aggregazione.



Mentre il calore specifico dell'acqua vale  $c_{\text{acqua}} = 1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ , quello del ghiaccio è la metà:

$$c_{\text{ghiaccio}} = 0,5 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}.$$

## 7.2.1 | Equilibrio termico

Se due corpi di massa  $m_1$  e  $m_2$ , calori specifici  $c_1$  e  $c_2$ , alle temperature  $T_1$  e  $T_2$  con  $T_1 > T_2$  vengono posti a contatto, si verifica un passaggio di calore dal corpo più caldo a quello più freddo, fino al raggiungimento di una temperatura di equilibrio  $T_e$ . La quantità di calore ceduta dal più caldo al più freddo è pari a:

$$\Delta Q = m_1 \cdot c_1 \cdot (T_1 - T_e)$$

D'altra parte il più freddo assorbe la quantità di calore:

$$\Delta Q = m_2 \cdot c_2 \cdot (T_e - T_2)$$

Poiché la quantità di calore ceduta dal primo viene totalmente assorbita dal secondo, si possono uguagliare le due relazioni:

$$m_1 \cdot c_1 \cdot (T_1 - T_e) = m_2 \cdot c_2 \cdot (T_e - T_2)$$

Conoscendo le condizioni iniziali, è possibile calcolare la temperatura di equilibrio.



Se due oggetti di diversa natura ( $c_1 \neq c_2$ ) con temperature diverse vengono posti a contatto, la temperatura di equilibrio raggiunta dal sistema vale:

$$T_e = \frac{T_1 \cdot m_1 \cdot c_1 + T_2 \cdot m_2 \cdot c_2}{m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2}$$

Se due oggetti della stessa natura ( $c_1 = c_2$ ) con temperature diverse vengono posti a contatto, la temperatura di equilibrio raggiunta dal sistema si semplifica in:

$$T_e = \frac{T_1 \cdot m_1 + T_2 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$



**In un termos sono contenuti 200 g di acqua alla temperatura di 20 °C; si aggiungono 500 g di acqua alla temperatura di 80 °C e si mescola. Qual è la temperatura finale  $T_e$  del miscuglio?**

Si indichino con  $m_1$  e  $T_1$  la massa e la temperatura dell'acqua più calda e con  $m_2$  e  $T_2$  la massa e la temperatura dell'acqua più fredda. Applicando la formula:

$$T_e = \frac{T_1 \cdot m_1 + T_2 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \Rightarrow T_e = \frac{80^\circ\text{C} \cdot 500\text{ g} + 20^\circ\text{C} \cdot 200\text{ g}}{200\text{ g} + 500\text{ g}} = 62,9^\circ\text{C}$$



**In un termos sono contenuti 200 g di acqua alla temperatura di 20 °C; si aggiungono 10 g di ghiaccio e si mescola. Qual è la temperatura finale  $T_e$  del miscuglio?**

Prima di poter applicare la formula per la temperatura di equilibrio tra le due masse di acqua bisogna considerare il passaggio di stato da ghiaccio ad acqua.

Il calore necessario per trasformare la massa  $m_2$  di ghiaccio in acqua è:

$$\Delta Q_f = \lambda_f \cdot m_2 = 79,7 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \cdot 10\text{ g} = 797\text{ cal}$$

Questo calore è sottratto alla massa  $m_1$  di acqua inizialmente a 20 °C, perciò, conoscendo il calore specifico  $c$  dell'acqua, la sua variazione di temperatura vale:

$$\Delta T = \frac{-\Delta Q_f}{m_1 \cdot c} = \frac{-797\text{ cal}}{200\text{ g} \cdot 1\text{ cal}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})} \approx -4^\circ\text{C} \Rightarrow T_{\text{finale}} = T_{\text{iniziale}} + \Delta T = 16^\circ\text{C}$$

A questo punto si può procedere come nell'esercizio precedente (la temperatura del ghiaccio alla fine della liquefazione è 0 °C, dato che durante un passaggio di stato  $\Delta T = 0$ ):

$$T_e = \frac{T_f \cdot m_1 + T_2 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \Rightarrow T_e = \frac{16^\circ\text{C} \cdot 200\text{ g} + 0^\circ\text{C} \cdot 10\text{ g}}{200\text{ g} + 10\text{ g}} = 15,23^\circ\text{C}$$



## 7.3 | Sistema termodinamico e funzioni di stato

Un sistema termodinamico è costituito da una quantità fissata di un fluido omogeneo (tipicamente un gas): lo **stato termodinamico** del sistema è uno stato di equilibrio determinato dai valori delle grandezze *pressione, volume e temperatura*, dette anche funzioni di stato.



Un sistema termodinamico può essere:

**isolato:** non scambia né materia né energia con l'ambiente;

**chiuso:** scambia energia ma non materia con l'ambiente;

**aperto:** scambia materia ed energia con l'ambiente.

Se in un sistema non avviene nessun cambiamento (cioè se pressione, temperatura, volume, composizione chimica ecc. rimangono costanti) esso si dice in **equilibrio termodinamico**.

I valori delle *funzioni di stato* sono indipendenti dal modo in cui lo stato stesso viene raggiunto: le funzioni di stato non hanno memoria del cammino seguito dal sistema per giungere a tale stato.

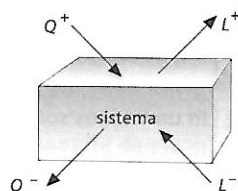
### 7.3.1 | Trasformazioni termodinamiche

Un sistema termodinamico subisce una *trasformazione termodinamica* quando scambia calore e/o lavoro con l'ambiente che lo circonda.

Quando un gas è mantenuto all'interno di un cilindro tramite un pistone, se il pistone è bloccato il gas occupa un *volume costante*, mentre se il pistone è libero è la *pressione* del gas che rimane *costante*. In quest'ultimo caso il sistema è in equilibrio se la pressione esercitata dal gas sul pistone è uguale alla pressione esterna  $P$ .

Nelle trasformazioni il sistema scambia calore e lavoro con l'ambiente esterno. Si rende necessario fissare per convenzione un segno da dare a queste due grandezze.

- **Calore:** si assume positivo se acquistato dal sistema e negativo se ceduto dal sistema all'ambiente.
- **Lavoro:** si assume negativo se acquistato dal sistema e positivo se ceduto dal sistema all'ambiente.



### 7.3.2 | Rappresentazione nel piano PV

Le trasformazioni vengono disegnate su un sistema di assi cartesiani, nelle due variabili pressione e volume: si tratta del **piano PV** o **piano di Clapeyron**.

Ogni punto di tale piano rappresenta uno stato termodinamico del sistema. Le trasformazioni sono rappresentate da curve che uniscono i punti toccati dal sistema durante la trasformazione.

- Trasformazioni **isoterme**: avvengono a temperatura costante; nel piano PV sono rappresentate da iperboli equilateri.

$$P \cdot V = \text{costante}$$

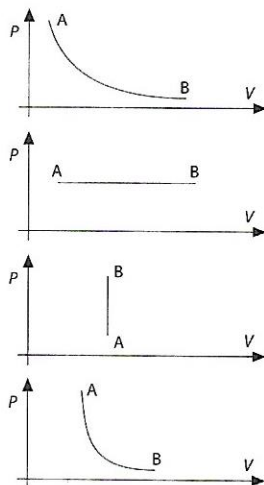
- Trasformazioni **isobare**: avvengono a pressione costante; nel piano PV sono rappresentate da rette orizzontali.

$$P = \text{costante}$$

- Trasformazioni **isocore**: avvengono a volume costante; nel piano PV sono rappresentate da rette verticali.

$$V = \text{costante}$$

- Trasformazioni **adiabatiche**: avvengono senza scambio di calore con l'ambiente; nel piano PV sono rappresentate da curve simili alle isoterme, ma più "ripide".



## 7.4 | Primo principio della termodinamica

Il principio di conservazione dell'energia meccanica può essere esteso considerando anche l'energia termica: si arriva così a formulare il primo principio della termodinamica il quale afferma che **l'energia, in natura, non si crea e non si distrugge ma può solo trasformarsi da una forma a un'altra** (per esempio da elettrica a meccanica o da meccanica a termica).

In particolare, il lavoro fatto o subito da un sistema e il calore assorbito o ceduto si trasformano l'uno nell'altro, o al più contribuiscono al cambiamento dell'**energia interna** del sistema.

Per energia interna di un gas si intende la somma dell'energia cinetica e potenziale delle singole molecole che lo compongono.



Tenendo conto delle convenzioni sui segni di calore e lavoro, il primo principio della termodinamica si esprime simbolicamente attraverso la relazione:

dove: 
$$\Delta U = Q - L$$

- $U$  è l'energia interna del sistema; è una funzione di stato;
- $Q$  è il **calore** che il sistema assorbe dall'ambiente; **non** è una funzione di stato;
- $L$  è il **lavoro** che il sistema cede all'ambiente; **non** è una funzione di stato.



Nei gas perfetti l'energia interna dipende esclusivamente dalla temperatura del gas.

Il **lavoro compiuto da un gas** in una trasformazione a **pressione costante** è uguale al prodotto tra la pressione e la variazione di volume del gas:

$$L = P \cdot \Delta V \quad (\text{isobara})$$

Se la pressione non è costante, la trasformazione deve essere suddivisa in più trasformazioni nelle quali il valore di  $P$  possa essere considerato costante. Il lavoro totale si ottiene come somma dei lavori compiuti nelle singole trasformazioni.

In generale, per un gas inteso come sistema termodinamico, vale il primo principio della termodinamica nella sua forma  $\Delta U = Q - L$ . A seconda del tipo di trasformazione, tale relazione può assumere espressioni più comode da usare per la risoluzione dei test.

- Trasformazione **isoterma**: lo stato energetico di un gas è determinato esclusivamente dalla sua temperatura. Se la temperatura è costante lo è anche l'energia interna del gas e si ha:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q = L$$

- Trasformazione **adiabatica**:

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U + L = 0$$

- Trasformazione **isocora**:

$$\Delta V = 0; \quad L = P \cdot \Delta V = 0 \Rightarrow \Delta U = Q$$

- Trasformazione **adiabatica** ( $Q = 0$ ) e **senza lavoro** ( $L = 0$ ):

$$Q = L = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$$

### 7.4.1 | Rendimento di una macchina termica

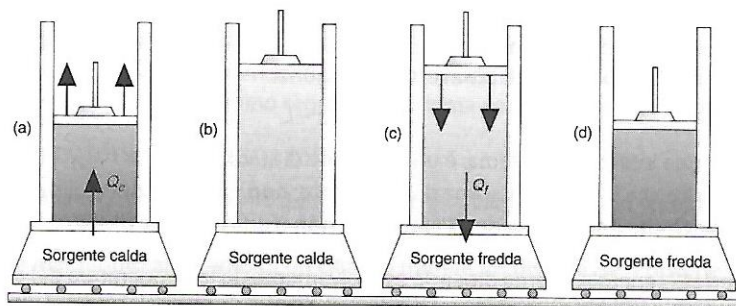
Una macchina termica è un dispositivo in grado di trasformare energia termica in energia meccanica o viceversa. Affinché la produzione di energia meccanica sia continua, la trasformazione della macchina deve essere **ciclica**. Il ciclo avviene tra due sorgenti di calore alle temperature  $T_f$  (termostato freddo) e  $T_c$  (termostato caldo): indicando rispettivamente con  $Q_f$  e  $Q_c$  i valori assoluti del calore ceduto dal sistema alla sorgente fredda e del calore ceduto dalla sorgente calda al sistema è possibile definire il rendimento.



Si definisce **rendimento**  $\eta$  di una macchina termica ciclica il rapporto fra il lavoro  $L$  prodotto dalla macchina e il calore  $Q$  assorbito. Vale:

$$\eta = \frac{L}{Q} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c}$$

In figura è illustrata una macchina termica che lavora tra due termostati. In (a) il gas assorbe una quantità di calore  $Q_c$  dalla sorgente calda e l'aumento di temperatura provoca un aumento di volume con la conseguente produzione di lavoro verso l'esterno. Se la pressione esercitata dal pistone sul gas è  $P$  e la variazione di volume del gas che si scalda e si dilata è  $\Delta V$ , il lavoro compiuto verso l'esterno vale  $L = P \cdot \Delta V$ .



Non tutto il calore assorbito nella fase (a) può essere trasformato in lavoro: una parte di esso ( $Q_f$ ) deve infatti essere restituito a una sorgente fredda, per ripristinare le condizioni iniziali e chiudere il ciclo. Il lavoro totale fatto dal sistema è pari alla differenza di calore prelevato dalla sorgente calda e quello restituito alla sorgente fredda.



Poiché  $Q_f \leq Q_c$  il lavoro è sempre positivo e **il rendimento di un ciclo è sempre positivo** e minore o uguale a uno.

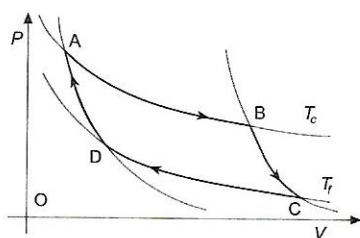
Il **massimo valore del rendimento** di una macchina si ottiene quando il calore assorbito si trasforma integralmente in lavoro, ma per il secondo principio della termodinamica (§ 7.5) questo non è possibile.

## 7.4.2 | Ciclo di Carnot

Il massimo rendimento che una macchina termica ideale può raggiungere è quello che si ottiene con il **ciclo di Carnot** rappresentato in figura: è un ciclo costituito da due trasformazioni isoterme ( $A \rightarrow B$  e  $C \rightarrow D$ ) e due trasformazioni adiabatiche ( $B \rightarrow C$  e  $D \rightarrow A$ ). Il lavoro prodotto in ciascun ciclo compiuto dalla macchina termica è numericamente uguale all'area della figura chiusa ABCD.

Per il ciclo di Carnot si ha:

$$\frac{T_f}{T_c} = \frac{Q_f}{Q_c} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$



dove **la temperatura è espressa in kelvin!**

Quindi il rendimento di una macchina termica che segue il ciclo di Carnot dipende solo dalle temperature dei due termostati.



La temperatura in kelvin è sempre maggiore di zero, quindi **il rendimento di una macchina termica è sempre minore di uno.**



Il frigorifero è un esempio di macchina termica ciclica che segue un ciclo di Carnot con senso di percorrenza opposto: prende calore dalla sorgente fredda (l'interno del frigo) e lo cede alla sorgente calda (ambiente esterno), trasformando energia meccanica in calore.



**H** Una macchina termica che esegue un ciclo di Carnot ha un rendimento del 20%. Il termostato freddo è alla temperatura di 27°C. Quanto vale la temperatura del termostato caldo? Si inverte la formula per il rendimento di un ciclo di Carnot, avendo cura di esprimere la temperatura data in kelvin:

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow T_c = \frac{T_f}{1 - \eta} = \frac{(27 + 273) \text{ K}}{1 - 0,2} = 375 \text{ K}$$

Riportando la temperatura in centigradi:

$$T_c = (375 - 273) ^\circ\text{C} = 102 ^\circ\text{C}$$

### 7.4.3 | Trasformazioni reversibili e irreversibili

Affinché una trasformazione sia **reversibile** devono verificarsi le condizioni seguenti:

- le cause che provocano la trasformazione sono di entità infinitamente piccola;
- la trasformazione può essere vista come una successione di stati di equilibrio del sistema nei quali le funzioni di stato sono definite;
- la trasformazione può avvenire in entrambi i versi (la caduta di un grave, per esempio, non è una trasformazione reversibile: il grave non può ritornare spontaneamente alla quota iniziale).

Se in una trasformazione sono presenti attriti, la trasformazione non è reversibile; poiché le trasformazioni reali avvengono sempre in presenza di attriti, esse sono sempre **irreversibili**.

Il ciclo di Carnot è un ciclo reversibile e quindi teorico. Ogni macchina termica reale che segue il ciclo di Carnot ha un rendimento inferiore a quello ideale.


### 7.4.4 | Entropia e moto perpetuo

Si tratta di un concetto che in natura riveste grande importanza coinvolgendo molte branche della scienza. Una trattazione esauriente esula dallo scopo di questo testo: ci si limita quindi a un accenno. L'entropia, indicata di solito con  $S$ , è una *funzione di stato* che ammette due definizioni.

#### Entropia termica

La variazione di entropia di un sistema che subisce una trasformazione isoterma *reversibile* dallo stato A allo stato B è uguale al rapporto fra il calore scambiato con l'esterno e la temperatura  $T$  del sistema. A seconda che la trasformazione sia reversibile o irreversibile si ha:

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{\Delta Q_{rev}}{T} \quad \text{oppure} \quad \Delta S = S_B - S_A > \frac{\Delta Q_{irr}}{T}$$

 In natura tutte le trasformazioni sono irreversibili e l'entropia aumenta sempre. **L'evoluzione di un sistema isolato è spontanea quando avviene con un aumento di entropia.**


#### Entropia configurazionale


L'entropia  $S$  di un sistema è una misura del disordine in cui il sistema si trova:

$$S = k \cdot \ln W$$

dove  $W$  è la *probabilità* associata alla configurazione termodinamica del sistema.

Se il disordine del sistema aumenta, aumenta  $W$  e poiché la funzione logaritmo è sempre crescente, aumenta di conseguenza anche l'entropia  $S$  del sistema.

 Si immagini di scuotere una scatola trasparente contenente palline rosse e nere, inizialmente disposte in modo ordinato (per esempio le palline nere sotto e le rosse sopra). È estremamente improbabile che la configurazione iniziale si ripresenti; al contrario ciò che si osserva è una distribuzione delle palline via via più disordinata (o equivalentemente sempre più probabile) alla quale è associato un valore di entropia che cresce nel tempo.

 In natura i sistemi evolvono spontaneamente verso stati a cui corrisponde una configurazione più probabile, di maggior disordine, di maggior contenuto entropico.

## 7.5 | Secondo principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica consiste in una legge di conservazione dell'energia totale (meccanica e termica): per compiere lavoro meccanico una macchina deve prendere almeno altrettanto calore dall'ambiente. Viene in questo modo negata la possibilità di un **moto perpetuo di prima specie**, cioè la produzione di lavoro senza assorbimento di energia dall'esterno.

Il primo principio non è però in disaccordo con il fatto che una macchina termica possa sfruttare in maniera ciclica il calore, per esempio del mare, per produrre lavoro in modo continuo. Si tratterebbe del **moto perpetuo di seconda specie**, in cui il calore viene integralmente trasformato in lavoro. Si può dimostrare che per produrre lavoro in modo continuo non è sufficiente lavorare con un'unica sorgente di calore, ma è necessario averne due a temperature differenti; l'effetto di questo vincolo è che solo parte del calore ceduto dalla sorgente calda può essere trasformato in lavoro. Questo è quanto affermano la teoria dell'entropia e il secondo principio della termodinamica.

Il secondo principio può essere enunciato in tre modi tra loro equivalenti.



### Enunciato secondo Kelvin

È impossibile far compiere a una macchina termica una trasformazione il cui **unico risultato** sia quello di trasformare **integralmente** in lavoro il calore assorbito da una sola sorgente. Dunque  $\eta < 1$  (il primo principio vieta solo che il rendimento sia maggiore di 1).

### Enunciato secondo Clausius

Il calore passa **spontaneamente** dai corpi caldi ai corpi freddi e non viceversa.

### Terzo enunciato

In un *sistema isolato* ogni trasformazione **spontanea** (irreversibile) comporta un **aumento** di entropia.