

DALL'ENERGIA ALL'ENTROPIA

La diseguaglianza di Clausius

Con il 1° principio della termodinamica è negata la possibilità di un moto perpetuo di 1° specie: ossia la creazione o distruzione di energia dal nulla. Col 2° principio è negata la possibilità di un moto perpetuo di 2° specie: ossia la possibilità di creare lavoro meccanico da una unica sorgente di calore.

Il punto di partenza è il 2° principio della termodinamica: ogni macchina per generare lavoro deve avere due scambi di calore, uno di questi avviene con l'ambiente di riferimento. Qualsiasi ciclo reversibile può immaginarsi come approssimato da infiniti cicli di Carnot: pertanto nel percorso storico della termodinamica si è fatto riferimento ad esso.

E' noto che in tale ciclo

$$\oint \delta Q = Q_H - Q_L > 0$$

E se al limite, le due temperature tendono a coincidere, il valore tende a zero. Dalla definizione di rendimento termodinamico di una macchina reversibile

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

e di scala assoluta delle temperature, possiamo scrivere:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = 0$$

Quindi per tutte le macchine reversibili valgono le:

$$\oint \delta Q \geq 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Ora consideriamo un ciclo irreversibile: dal secondo principio è noto che il lavoro ottenibile è:

$$W_{irr} < W_{rev}$$

Ne consegue che:

$$Q_H - Q_{L-irr} < Q_H - Q_{L-rev}$$

Ossia:

$$Q_{L-irr} > Q_{L-rev}$$

In parole: il calore scartato dalla macchina irreversibile è superiore a quello della macchina ideale.

La macchina irreversibile pertanto risponde alle seguenti disequazioni:

$$\oint \delta Q = Q_H - Q_{L-irr} > 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_{L-irr}}{T_L} < 0$$

E' facile comprendere come al limite, se le T tendessero allo stesso valore, la somma dei q scambiati tenderebbe a zero. Quindi per le macchine irreversibili possiamo scrivere le due equazioni come segue:

$$\oint \delta Q \geq 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Queste relazioni è semplice mostrare come siano valide anche per i cicli inversi. E' dimostrato che per tutti i cicli, reversibili e irreversibili, vale la seguente relazione:

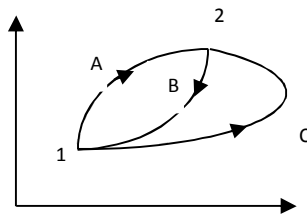
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Detta **diseguaglianza di Clausius**

Se le macchine rispettano questa equazione, non violano il 2° principio della termodinamica.

Utilizzare il 2° principio quantitativamente: la definizione di entropia

Analizziamo un ciclo reversibile, e percorriamolo sulle trasformazioni A→B e poi secondo il percorso C→B:



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 = \int_{1-su A}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2-su B}^1 \frac{\delta Q}{T}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 = \int_{1-su C}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_{2-su B}^1 \frac{\delta Q}{T}$$

Sottraiamo la 2° dalla prima: otteniamo

$$\int_{1-su A}^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{1-su C}^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Mentre il calore è una grandezza la cui variazione dipende dal percorso compiuto durante la trasformazione, la nuova grandezza è indipendente da esso, mentre dipende solo dai punti iniziali e finali.

Pertanto è una funzione di stato, come l'energia interna, e Clausius l'ha denominata **Entropia** con riferimento diretto all'energia.

N.B. è una grandezza definita solo per trasformazioni reversibili

Ne diamo pertanto la definizione in termini differenziali:

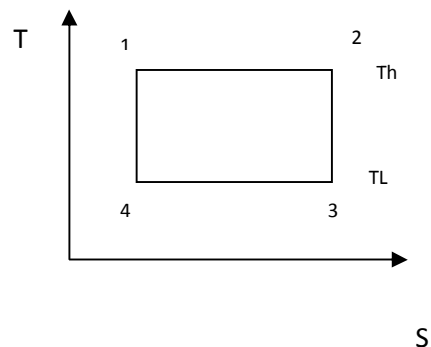
$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

In una generica trasformazione potrà calcolarsi, conoscendo la relazione tra Q e T, come segue:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Questa relazione vale su una trasformazione reversibile, ma essendo S una funzione di stato, la calcolo su una reversibile e varrà per tutte le trasformazioni che collegano quei due stati!

Dell'entropia si calcolano le variazioni, per conoscerne il valore assoluto è necessario fare riferimento al 3° Principio della termodinamica: a T = 0 K → S=0.



Esempio: ciclo di Carnot (lo analizziamo nel piano TS)

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_H} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q_{12}}{T_H}$$

Q è positivo, quindi S aumenta. Sulle trasformazioni verticali Q =0 quindi S = costante (sono adiabatiche reversibili).

Resta la isoterma inferiore:

$$\Delta S_{43} = \frac{Q_{34}}{T_L}$$

Q esce, è negativo, quindi l'entropia del fluido diminuisce. In un ciclo ideale le due variazioni si uguagliano.

L'area sottesa alle trasformazioni reversibili, rappresenta il calore scambiato.

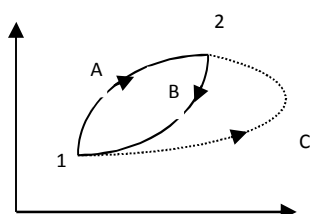
Nelle trasformazioni reali l'entropia aumenta

Nello studio delle sostanze comprimibili, valgono le due seguenti equazioni, note come **equazioni di Gibbs**:

$$TdS = dU + PdV$$

$$TdS = dH - VdP$$

Ripetiamo il ragionamento fatto per cicli reversibili, supponendo che il percorso C sia irreversibile. Compiamo prima il ciclo A→B, poi C→B.



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1 \rightarrow 2 \text{ su } A} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2 \rightarrow 1 \text{ su } B} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1 \rightarrow 2 \text{ su } C} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2 \rightarrow 1 \text{ su } B} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Il segno della seconda dipende dalla disuguaglianza di Clausius; ora sottraggo la 2° dalla 1°:

$$\int_{1 \rightarrow 2 \text{ su } A} \frac{\delta Q}{T} > \int_{1 \rightarrow 2 \text{ su } C} \frac{\delta Q}{T}$$

Il calcolo sul percorso reversibile ci dà "dS", ossia (S2-S1). Avendo scelto percorsi arbitrari, la relazione ha validità generale:

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Equazione fondamentale della termodinamica: se la trasformazione è

reversibile, vale l'uguale; se è irreversibile vale il segno maggiore.

In base alle note regole dei segni, se Q entra nel sistema, è positivo, quindi S aumenta; se Q esce dal sistema è negativo, e l'entropia diminuisce.

In parole: *quando una trasformazione reale comporta uno scambio di calore, la variazione di entropia è superiore a quella che si avrebbe in una trasformazione reversibile.*

Equazione di bilancio dell'entropia

In base a quanto sopra, possiamo scrivere la relazione generale:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{gen} \quad \text{con} \quad \delta S_{gen} \geq 0$$

Il termine aggiuntivo sempre positivo nel caso delle trasformazioni reali irreversibili, è dovuto alle irreversibilità interne al sistema:

- attriti;
- scambi di energia sotto DT finiti;
- espansioni istantanee
- miscelazione di fluidi

La conclusione è che S aumenta sempre, o per effetto degli scambi termici, o delle irreversibilità interne, e ciò accade anche nelle trasformazioni reversibili.

Integrando:

$$S_2 - S_1 = \int \frac{\delta Q}{T} + S_{12 \text{ gen}}$$

Detta **EQUAZIONE DI BILANCIO DELL'ENTROPIA** per un sistema chiuso (massa di controllo)

L'entropia può essere unicamente generata; per ridurre l'entropia di un fluido bisogna estrarre calore.

Il lavoro producibile da una trasformazione reale è sempre inferiore a quello estraibile da una trasformazione ideale.

Infatti dall'ultima relazione:

$$\begin{cases} \delta Q_{irr} = TdS - T\delta S_{gen} \\ \delta Q_{irr} = dU + \delta W_{irr} \end{cases}$$

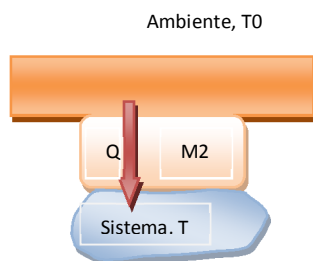
In cui la seconda relazione è la formulazione del primo principio. Pertanto:

$$\delta W_{irr} = TdS - dU - T\delta S_{gen} = pdV - T\delta S_{gen}$$

Il lavoro ottenibile in una trasformazione reale è pari a quello ideale meno il lavoro perso.

Principio dell'aumento dell'entropia

Come influisce sull'ambiente esterno lo scambio di calore generato dal sistema termodinamico?



Il sistema ha una variazione

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Per l'ambiente invece $\delta Q < 0$; quindi

$$dS_{amb} = -\frac{\delta Q}{T_0}$$

La variazione complessiva di entropia vale:

$$\begin{aligned} dS_{tot} = dS_M + dS_{amb} &\geq \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q}{T_0} \geq \\ \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) &> 0 \end{aligned}$$

Infatti il termine in parentesi è sicuramente positivo. Se anche fosse $T > T_0$, il risultato non cambierebbe.

Anche analizzando la massa intermedia tra ambiente e sistema, ricaveremmo in essa una generazione di entropia, proporzionale al DT , che confermerebbe quanto detto.

$$dS_{tot} = dS_M + dS_{amb} \geq 0$$

Gli unici processi che possono aver luogo sono quelli che non contraddicono la legge su esposta, nota anche come **principio dell'aumento di entropia**.

Esso è la **formulazione quantitativa generale del 2° principio della termodinamica**.

Ora immaginiamo di prendere un sistema isolato U : esso impedisca scambi di energia verso l'esterno. Il sistema "S" può scambiare energia con l'ambiente che lo circonda.



Nonostante ciò in esso l'entropia aumenta, per effetto del termine S_{gen} . Anche se S fosse un ciclo termico, nel quale $\Delta S = 0$, avremmo comunque il termine S_{gen} per irreversibilità, per cui

$$\Delta S_{isol} = \Delta S_{gen} > 0$$

Estendendo tale equazione al sistema universo, possiamo affermare che in esso l'entropia è in continuo aumento, ossia che esso evolve verso la morte termica.

Qualsiasi realizzazione umana, inclusa la generazione di un essere vivente, comporta una diminuzione di entropia nel sistema, a fronte di un aumento di quella dell'ambiente che lo circonda, ben superiore ad essa, per cui nel complesso S aumenta.

La legge dell'entropia è la formulazione fisico matematica della direzione verso cui evolvono i sistemi fisici, che mancava nelle leggi della meccanica Newtoniana.

(redazione a cura del Prof. M. Cerani, 2015-16)