

# Processi reversibili e irreversibili

- Trasformazioni *reversibili*: la direzione della trasformazione può essere invertita, cambiando di poco le condizioni esterne. Esempio: gas compresso da un pistone.
- Trasformazioni *irreversibili*: hanno carattere spontaneo e sembrano avvenire solo in una direzione. Esempio: espansione libera di un gas nel vuoto.

Per quale ragione i processi spontanei seguono una particolare direzione? Cosa guida l'evoluzione di tali processi? *Esiste una grandezza fisica che determina tale evoluzione?*

L'energia non spiega sempre la direzione seguita: se ad esempio, tenendo fra le mani una tazza di tè caldo, fossimo noi a scaldare la tazza invece che il viceversa, la conservazione dell'energia non sarebbe affatto violata.

Dobbiamo introdurre una nuova grandezza termodinamica: *l'entropia*, per spiegare perché certi processi avvengono in una sola direzione.

Al contrario dell'energia, l'entropia *non si conserva*, anzi: se consideriamo un sistema chiuso (isolato termicamente: non scambia calore con l'ambiente) che subisce una trasformazione irreversibile, durante il processo *l'entropia cresce sempre*.

# Definizione di entropia

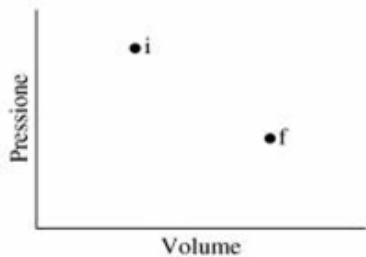
La variazione di entropia  $\Delta S$  lungo una trasformazione reversibile può essere determinata attraverso il seguente integrale:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad (1)$$

dove  $dQ$  è il calore scambiato dal sistema con una sorgente a temperatura  $T$ .

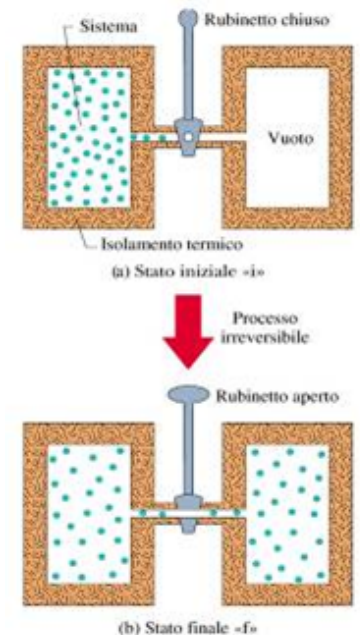
... e se la trasformazione non è reversibile?

Consideriamo il processo di espansione libera di un gas: quando viene aperto il rubinetto (vedi figura) il gas invade anche la



seconda camera fino ad assumere una pressione uniforme. La rappresentazione di un tale processo nel piano  $p$ - $V$  non è possibile: possiamo solo indicare gli stati iniziale e finale.

E se calcolassimo l'integrale sulla base del fatto (vero) che  $dQ = 0$ ? Troveremmo  $\Delta S = 0$ , risultato sbagliato!



*Non è possibile calcolare la variazione di entropia con l'integrale di Eq.(1) lungo una trasformazione irreversibile*

# Entropia come funzione di stato

La soluzione sta nel fatto che gli esperimenti hanno mostrato che, al pari dell'energia interna  $E_{int}$ , l'entropia  $S$  è una funzione di stato. La variazione  $\Delta S$  è quindi indipendente dalla trasformazione e può essere calcolata *sostituendo la trasformazione spontanea con una o più trasformazioni reversibili aventi gli stessi stati iniziale e finale*.

Punto per punto lungo una trasformazione reversibile si conosce lo stato del sistema. I parametri (pressione, temperatura, volume, ...) vengono variati a piccoli passi e, tra un passo e l'altro, al sistema è dato tempo sufficiente affinché esso raggiunga il nuovo stato d'equilibrio. Per tale ragione, le trasformazioni reversibili sono anche dette *trasformazioni quasi statiche*.

La variazione di entropia per un'espansione spontanea può ad esempio essere calcolata lungo una *espansione isoterma reversibile* (prossima slide).

Altro esempio paradigmatico di trasformazione irreversibile: passaggio spontaneo di calore  $\Delta Q$  da una sorgente calda a  $T_1$  verso una fredda a  $T_2 < T_1$ . Si può calcolare la variazione di l'entropia tramite due passaggi di calore *reversibili*, dalla sorgente calda verso una sorgente a  $T = T_1$ , da una sorgente a  $T = T_2$  verso la sorgente fredda:

$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T_1} + \frac{\Delta Q}{T_2} > 0$$

# Calcolo della variazione di entropia in una trasformazione

La prima legge della termodinamica in forma differenziale ci permette di scrivere

$$dQ = dE_{int} + dL.$$

che, nel caso di un gas ideale diventa

$$dQ = nc_V dT + p dV \quad \Rightarrow \quad \frac{dQ}{T} = nc_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Integrando, ricaviamo che la variazione di entropia  $\Delta S$  per un gas ideale è data da

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = nc_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nc_V \log \left( \frac{T_f}{T_i} \right) + nR \log \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

È importante notare che tale relazione è espressa in termini dei soli parametri che definiscono gli stati (di equilibrio) iniziale e finale del gas: pertanto è applicabile a qualsiasi trasformazione porti da  $(T_i, v_i)$  a  $(T_f, v_f)$ .

Tornando alla nostra espansione libera del gas, essendo  $T_f = T_i$ , concludiamo che la

corrispondente variazione di entropia è  $\Delta S = nR \log \left( \frac{V_f}{V_i} \right) > 0.$

## Seconda legge della Termodinamica

Il risultato appena ottenuto mostra che in un'espansione libera l'entropia del gas aumenta. Se però eseguiamo la trasformazione in senso inverso (una compressione isoterma: la trasformazione è reversibile), l'entropia del gas *diminuisce*. Tale fatto non contraddice quanto detto prima: "l'entropia aumenta sempre"?

In realtà, non c'è nessuna contraddizione: il sistema non è chiuso (ha scambiato calore con la sorgente). Il sistema diventerebbe chiuso se includessimo in esso anche la sorgente: in questo modo il calore  $|Q|$  ceduto dal gas è uguale al calore assorbita dalla sorgente e non c'è scambio di calore con l'esterno. La variazione di entropia di tale sistema durante la compressione isoterma è pari a

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{sorgente}} = -\frac{|Q|}{T} + \frac{|Q|}{T} = 0$$

Notando che l'ultima trasformazione è *reversibile*, mentre l'espansione spontanea è *irreversibile*, i risultati ottenuti (in accordo con le osservazioni sperimentali) ci permettono di enunciare la *Seconda legge della Termodinamica*:

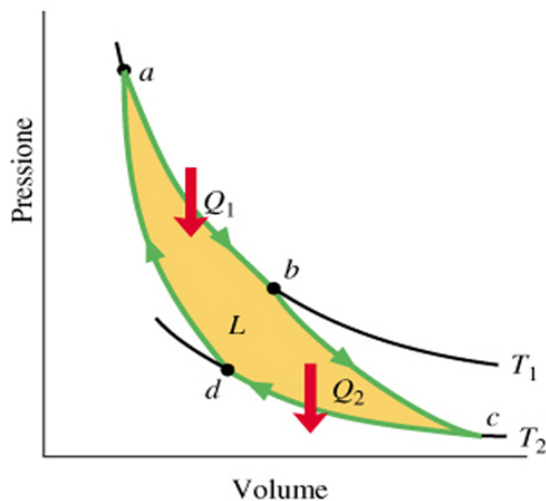
In un sistema *chiuso*, la variazione di entropia è sempre *non negativa*:  $\Delta S$  è maggiore di zero se la trasformazione è irreversibile; è nulla se la trasformazione è reversibile.

$$\Delta S \geq 0 \text{ in un sistema chiuso}$$

# Macchine termiche: ciclo di Carnot

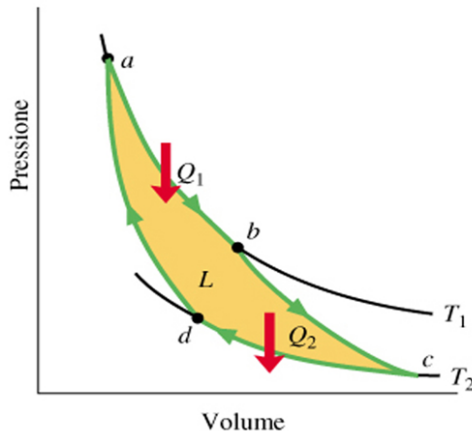
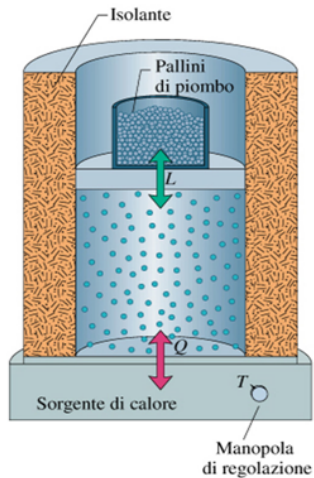
Una macchina termica (o motore termico) è un dispositivo che scambia calore con l'ambiente (attraverso un fluido motore) producendo lavoro in modo continuo, tramite un ciclo di trasformazioni. Esempi famosi di macchine termiche sono:  
la *macchina a vapore* (fluido = acqua allo stato liquido e di vapore);  
il *motore a scoppio* (fluido = miscela di aria e benzina);  
il *motore Diesel* (fluido = miscela di aria e gasolio).

Benché non esistano gas veramente ideali né trasformazioni esattamente reversibili, tali modelli ideali sono molto utili nello studio e progettazione delle macchine termiche. Studiamo quindi motori *ideali* basati su cicli di trasformazioni reversibili lungo le quali non c'è dispersione di energia (ad esempio per attriti e/o turbolenze).



Il motore ideale più famoso è basato sul **ciclo di Carnot**. Esso fa uso di un gas ideale e considera un ciclo costituito da 4 trasformazioni reversibili: due isoterme e due adiabatiche (vedi figura a sinistra). La macchina termica lavora tra due temperature  $T_1$  e  $T_2$  (quelle delle due isoterme), e gli scambi di calore ( $Q_1$  e  $Q_2$ ) avvengono solo lungo tali trasformazioni. La macchina produce un lavoro  $L$  pari all'area del ciclo.

# Ciclo di Carnot, calore e lavoro



Una macchina che realizza il ciclo di Carnot può essere realizzata con un gas ideale confinato in un cilindro :

*ab*) il gas è in contatto con una sorgente ad alta temperatura ( $T_1$ ) ed espandendosi isotermicamente assorbe il calore  $Q_1$ ;

*bc*) la sorgente viene sostituita con una parete isolante e il gas si espande adiabaticamente;

*cd*) la parete isolante viene sostituita con una sorgente a bassa temperatura ( $T_2$ ) alla quale, nella compressione isoterma, il gas cede il calore  $Q_2$ ;

*da*) la sorgente viene di nuovo rimpiazzata da una parete isolante e il gas è compresso adiabaticamente.

In un ciclo la variazione di energia interna è nulla. Quindi, per la prima legge della termodinamica è  $L = Q$ . Nel caso presente il lavoro prodotto in un ciclo è pari a  $L = |Q_1| - |Q_2|$

Anche la variazione di entropia nel ciclo deve essere nulla, dato che  $S$  è una funzione di stato. Inoltre, essendo tutte le trasformazioni reversibili e  $\Delta S = 0$  nelle adiabatiche:

$$\Delta S = \frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$$



## Ciclo di Carnot, entropia

La relazione precedente:  $\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$  è basata sull'ipotesi che l'entropia sia una funzione di stato, ma è possibile dimostrarla direttamente. Infatti, per le due isoterme, vale:

$$Q_1 = nRT_1 \log \frac{V_b}{V_a}, \quad Q_2 = nRT_2 \log \frac{V_d}{V_c}, \quad \Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = nR \left( \log \frac{V_b}{V_a} + \log \frac{V_d}{V_c} \right).$$

D'altra parte, per le due adiabatiche vale  $T_1 V_b^{\gamma-1} = T_2 V_c^{\gamma-1}$  e  $T_2 V_d^{\gamma-1} = T_1 V_a^{\gamma-1}$ .  
Dividendo membro a membro si ottiene  $\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$ , da cui  $\Delta S = 0$ .

E' possibile usare tale proprietà del ciclo di Carnot per dimostrare che in un ciclo in cui  $N$  sorgenti a temperatura  $T_i$  scambiano calore  $Q_i$  con il sistema, vale:

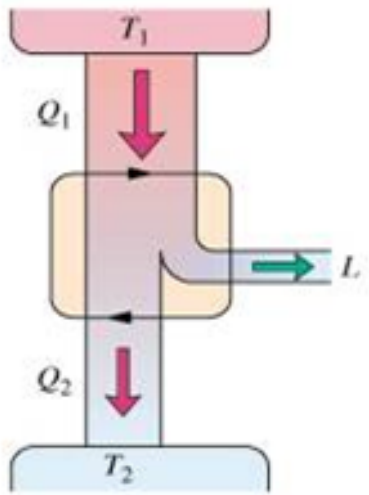
$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{se tutte le trasformazioni sono reversibili.}$$

(da qui si dimostra che l'entropia come l'abbiamo definita è una funzione di stato)

Da notare che l'entropia della sorgente calda diminuisce di  $\frac{|Q_1|}{T_1}$ ; l'entropia della sorgente fredda aumenta di  $\frac{|Q_2|}{T_2}$ ; l'entropia di tutto il sistema rimane invariata.



# Rendimento di macchine termiche ideali: macchina di Carnot



In una macchina termica viene fornito del calore  $Q_a$  e prodotta energia meccanica come lavoro  $L$ . La qualità di tale trasformazione è misurata dal *rendimento*  $\eta$  definito come

$$\eta = \frac{\text{energia ottenuta}}{\text{energia assorbita}} = \frac{L}{|Q_a|}$$

Il rendimento di una macchina che realizza il ciclo di Carnot è pari a

$$\eta_C = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \quad \rightarrow \quad \eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

dove le temperature sono espresse in kelvin.

Notare:  $\eta < 1$  sempre, anche per macchine ideali. Nello schema sopra riportato, notare come parte del calore fornito alla macchina ( $Q_1$ ) sia *sempre* ceduto alla sorgente a temperatura più bassa ( $Q_2$ ); di conseguenza il lavoro prodotto  $L$  potrà al più essere pari alla differenza tra i due.