

L'entropia

Riscriviamo il Primo Principio per un sistema idrostatico, in una trasformazione reversibile

$$dU = \delta Q - \delta L = T dS - p dV$$
$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{p}{T} dV$$

Giungiamo alla definizione della **temperatura termodinamica assoluta**

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$$

Questa definizione è indipendente dalla scelta di un particolare proprietà termometrica, e vale per sistemi qualsiasi (naturalmente per quelli non idrostatici si lasceranno costanti le coordinate termodinamiche legate al lavoro).

Il piano TS

Gli scambi di calore in un ciclo si valutano molto convenientemente sul piano TS

$$\text{In una trasformazione reversibile } dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

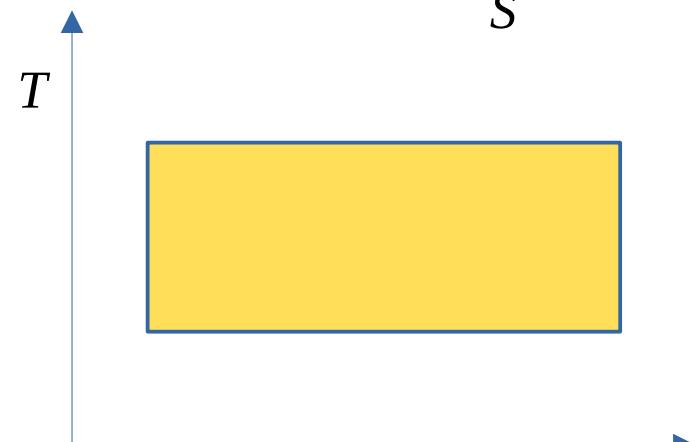
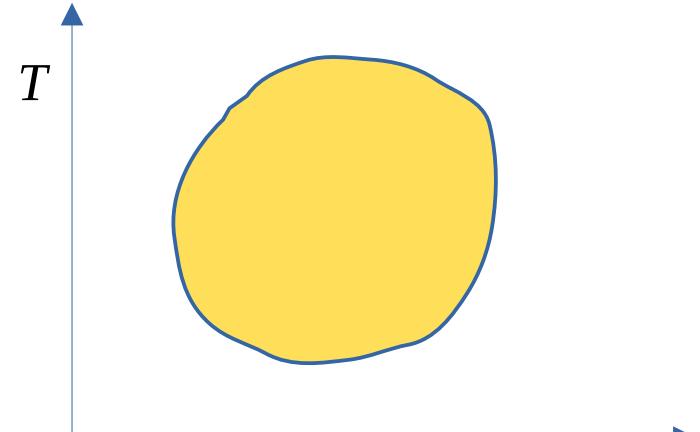
$$\delta Q_{rev} = T dS$$

Nei **cicli reversibili**, il calore scambiato (e quindi il lavoro) è l'area del ciclo nel piano TS

Il Ciclo di Carnot ha una rappresentazione particolarmente semplice nel piano TS:

le due isoterme sono segmenti orizzontali;

le due adiabatiche reversibili sono *isoentropiche* (segmenti verticali).



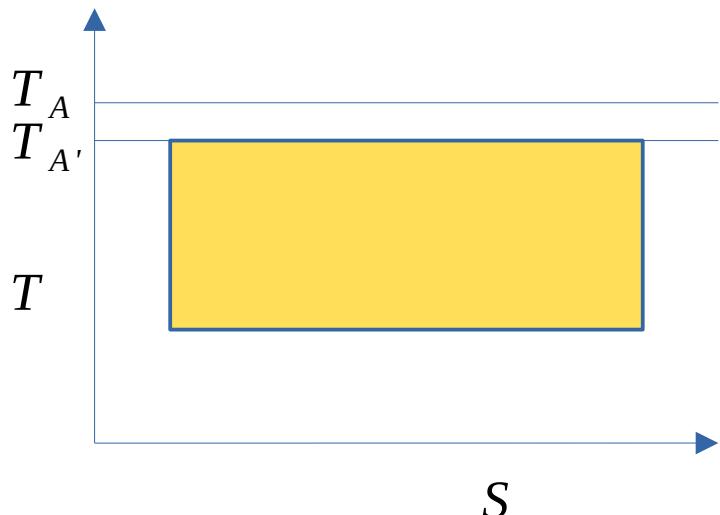
Irreversibilità negli scambi di calore

Supponiamo di avere una sorgente termica a temperatura T_A e che lo scambio con una macchina di Carnot avvenga con un salto termico finito, ossia che la macchina si fermi a $T_{A'} < T_A$.

Il calore scambiato è sempre Q_A , ma la sorgente lo eroga a temperatura diversa da quella alla quale la macchina lo riceve.

Considerando il sistema sorgente + macchina, si ha:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{sorgente}} + \Delta S_{\text{macchina}} = \frac{Q_A}{T_{A'}} - \frac{Q_A}{T_A} = Q_A \left(\frac{1}{T_{A'}} - \frac{1}{T_A} \right) > 0$$



Sebbene la sorgente sia reversibile per definizione e la macchina di Carnot sia reversibile, lo scambio di calore con un salto termico finito produce entropia e quindi è irreversibile. Come risultato, il rendimento del ciclo si riduce e infatti l'area è minore di quella che si avrebbe arrivando fino a T_A .

Irreversibilità negli scambi di calore

Nelle macchine termiche reali, gli scambi termici avvengono sempre con salti di temperatura finiti (altrimenti avremmo bisogno di aree di scambio infinite, come vedremo in seguito).

Si tratta quindi di realizzare un intelligente compromesso tra costi ed efficienza.

Oltre all'efficienza di turbine e compressori, anche gli scambiatori di calore / evaporatori / condensatori devono essere correttamente realizzati per massimizzare la resa.



L'entropia

Per calcolare un'espressione generale per l'entropia di un gas ideale, partiamo dal Primo Principio, scritto con riferimento a *sole trasformazioni reversibili*.

$$U = C_v T; \quad pV = nRT$$

$$C_v dT = dU = \delta Q - \delta L = T dS - p dV$$

$$TdS = dU + pdV$$



$$S(B) = S(A) + C_v \log \frac{T_B}{T_A} + nR \log \frac{V_B}{V_A}$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

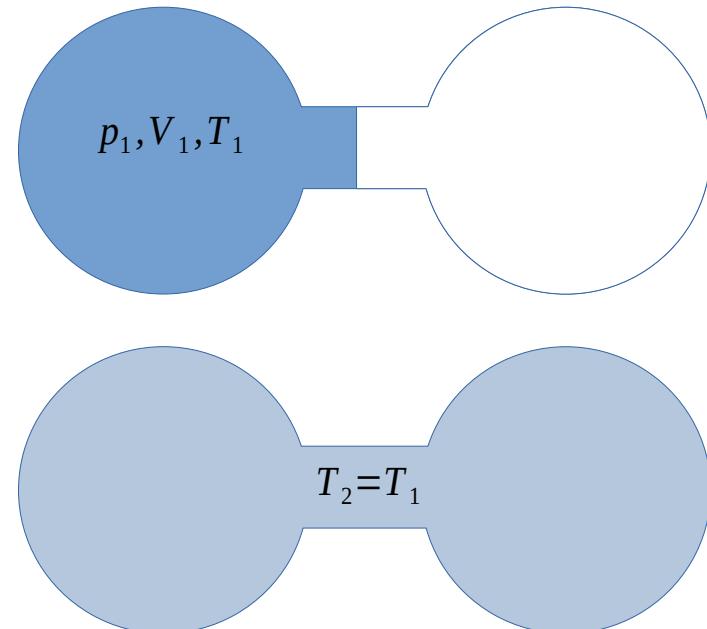
$$S(B) - S(A) = \int_{T_A, V_A}^{T_B, V_B} \left(C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \right)$$

L'entropia

A partire da questa espressione per l'entropia, valutiamo l'irreversibilità di alcune trasformazioni.

Espansione libera di un gas (esperienza di Joule)

$$\begin{aligned}T_B &= T_A = T; V_A = V, V_B = 2V \\S(B) &= S(A) + nR \log 2 \\&\Delta S > 0\end{aligned}$$



Il processo è effettivamente irreversibile.

L'entropia

A partire da questa espressione per l'entropia, valutiamo l'irreversibilità di alcune trasformazioni.

Miscelamento di due gas **diversi** a pari temperatura

$$T_{A1}=T_{A2}=T_{B1}=T_{B2}=T; V_{A1}=V \rightarrow 2V; V_{A2}=V \rightarrow 2V$$

$$S(B)=S(A1)+S(A2)+n_1 R \log 2 + n_2 R \log 2$$

$$\Delta S > 0$$

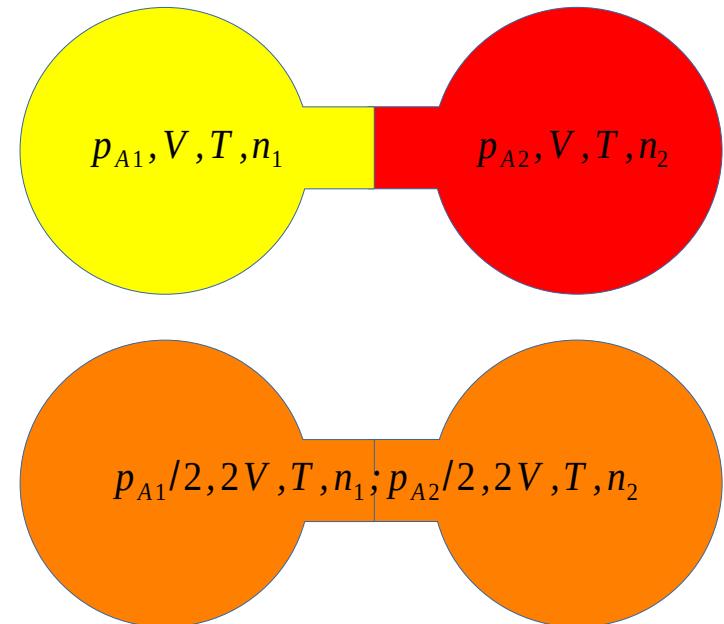
Il processo è effettivamente irreversibile.

Se i due gas sono **uguali**, deve anche essere $n_1 = n_2$. Il sistema nello stato finale è **macroscopicamente indistinguibile** da quello iniziale

$$S(B)=S(A1)+S(A2)$$

$$\Delta S=0$$

L'apertura del setto quindi è un'operazione **reversibile**.



Interpretazione microscopica dell'entropia

Abbiamo ottenuto, almeno nel caso dei gas ideali, un'interpretazione microscopica dell'energia interna, della pressione e della temperatura

Una formulazione rigorosa si ha in meccanica statistica, però possiamo fare qualche rapida osservazione.

$$S(B) = S(A) + C_v \log \frac{T_B}{T_A} + n R \log \frac{V_B}{V_A}$$

- 1) l'entropia è una grandezza estensiva
- 2) aumenta logaritmicamente con il volume disponibile

Nel seguito, vedremo un ragionamento non completamente rigoroso, ma atto a giustificare alcuni aspetti rilevanti dell'entropia

Interpretazione microscopica dell'entropia

Immaginiamo tutto il volume diviso in volumetti di dimensioni fissate, e che possano essere occupati da un certo numero di atomi (0, 1, 2...).

Se raddoppiamo il volume, il numero di volumetti raddoppierà. $L_y = n_y l$

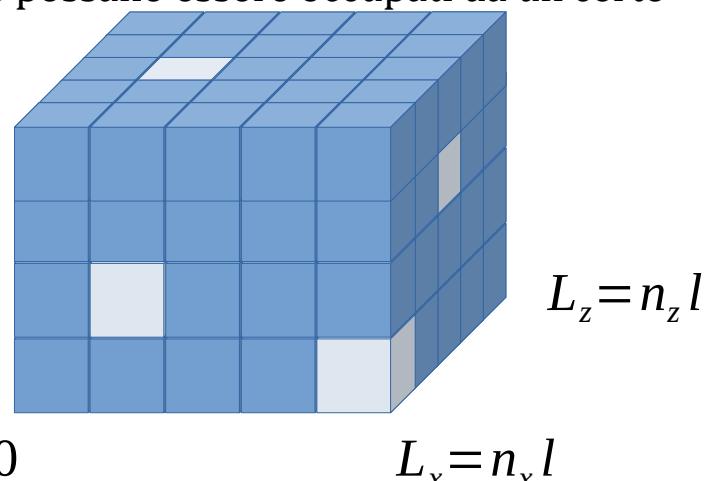
Il numero di stati disponibili per avere una distribuzione omogenea ed isotropa di atomi raddoppierà.

Sappiamo che però l'entropia aumenterà solo con $\log 2$.

Ogni configurazione che realizza gli stessi valori delle coordinate termodinamiche (in questo caso T e V) è un **microstato** che corrisponde ad un certo **macrostato**.

Questo semplice ragionamento si può giustificare in maniera rigorosa

$$S = k_B \log W \quad W = \text{numero di microstati che corrispondono ad un certo macrostato}$$



Interpretazione microscopica dell'entropia

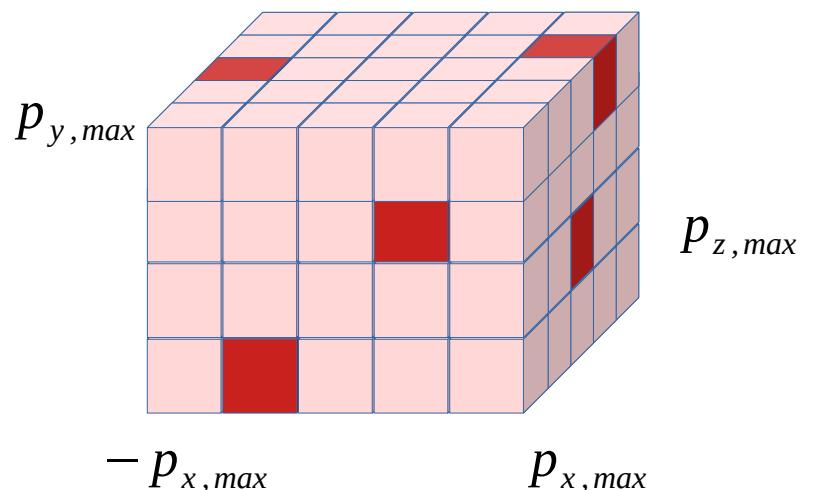
In effetti dovremmo tenere conto anche dello stato dinamico. Possiamo considerare il valore della quantità di moto o della velocità e creare una uguale “scatola” con un certo insieme di valori di quantità di moto

Con un ragionamento analogo potremmo legare i microstati della quantità di moto all'energia, e infine alla temperatura

Questo ci può giustificare il termine in $\log T/T_v$.

Se per l'insieme dei microstati consideriamo sia le coordinate spaziali che quelle dinamiche,

$$S = k_B \log W$$



Interpretazione microscopica dell'entropia

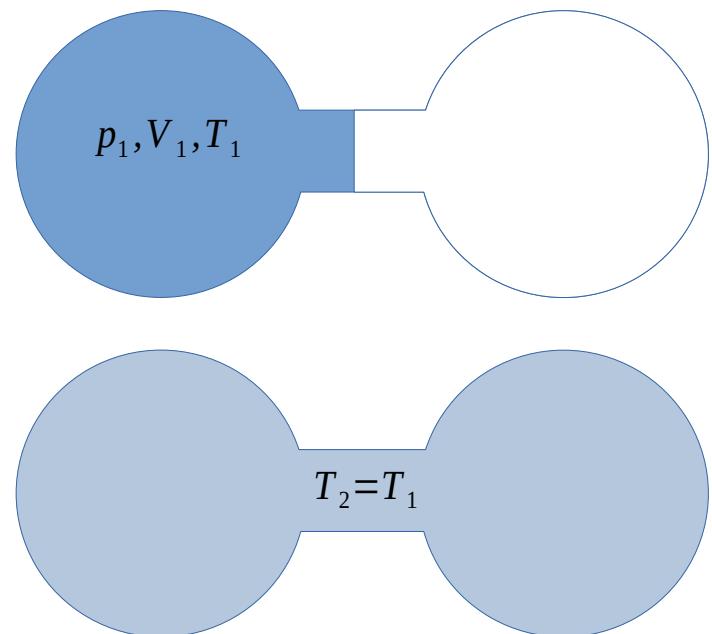
L'entropia esprime *la mancanza di informazione* che si ha descrivendo lo stato microscopico solo a partire da quello macroscopico.

Torniamo al caso di un gas e dei due recipienti.

Nel caso iniziale, **sappiamo** che il gas è tutto da una parte. Quindi conosciamo la posizione di *tutti* gli atomi

Quando rimuoviamo il setto, gli atomi vanno all'equilibrio nella nuova configurazione. Non c'è modo di sapere a priori **dove** un singolo atomo vada a finire. C'è bisogno di più informazione per descrivere il sistema microscopicamente.

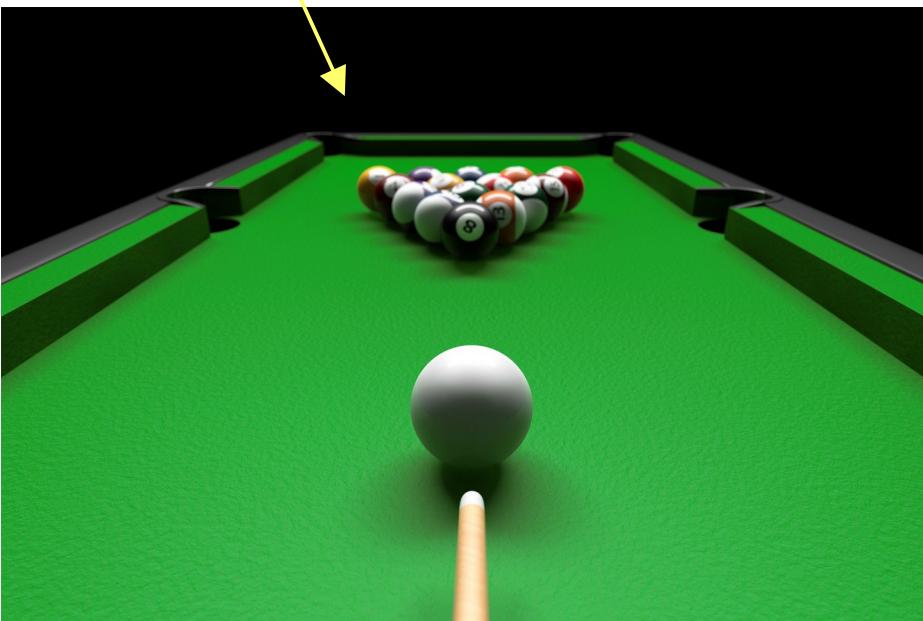
Se da "uno stato" passiamo a "due stati" l'entropia va da $k \log 1$ a $k \log 2$.



Interpretazione microscopica dell'entropia

L'entropia esprime *la mancanza di informazione* che si ha descrivendo lo stato microscopico solo a partire da quello macroscopico.

Descrivere questa situazione “richiede meno parole” di quest'altra



Richiami ed argomenti correlati

Macchine termiche e cicli termodinamici

Il ciclo di Carnot

È il ciclo con il massimo rendimento possibile operante tra due temperature estreme T_A e T_B .

$$1: Q_1 = Q_A; L = L_1$$

$$2: Q_2 = 0; L = L_2$$

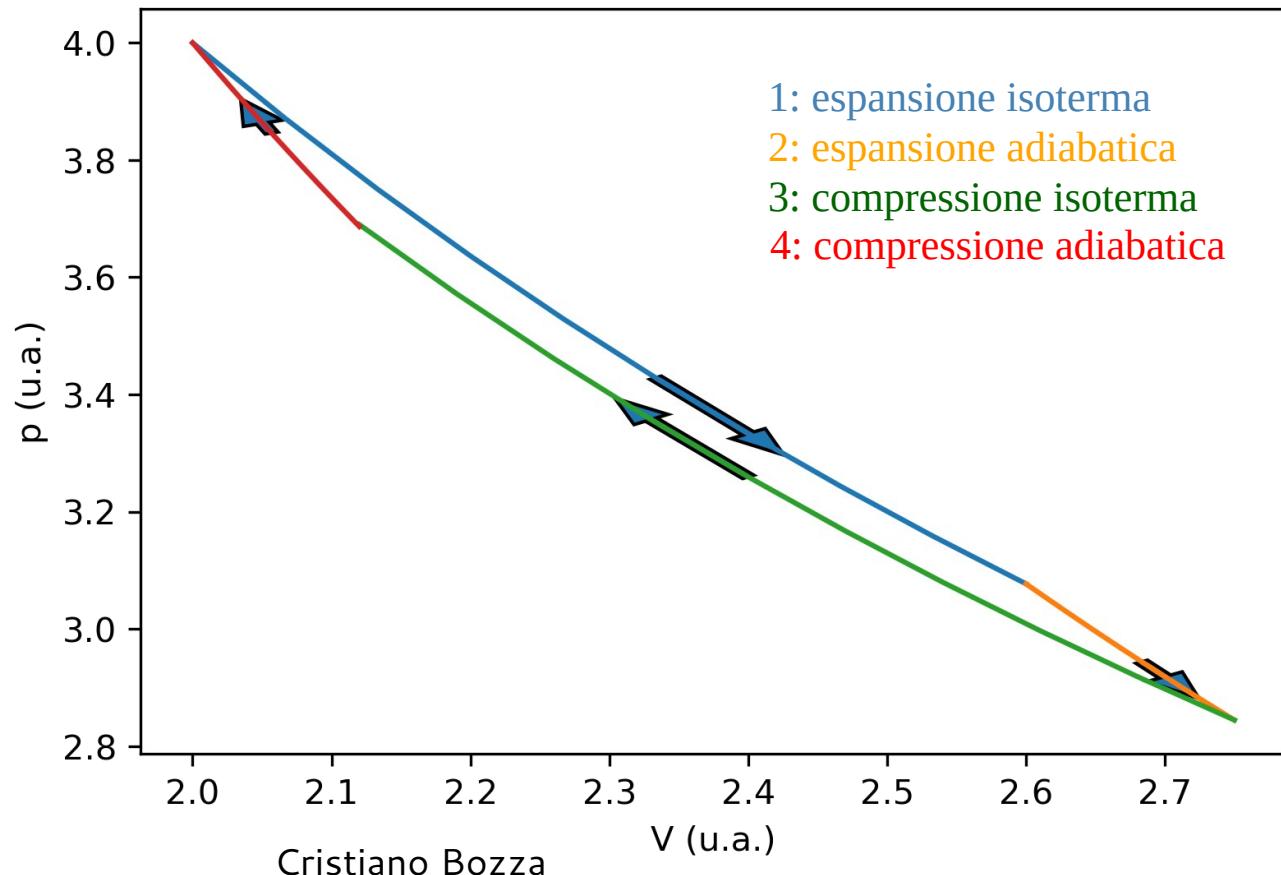
$$3: Q_3 = -Q_B; L = L_3$$

$$4: Q_4 = 0; L = L_4$$

$$Q = Q_A - Q_B$$

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

$$\eta = \frac{L}{Q_A} = \frac{Q_A - Q_B}{Q_A} = 1 - \frac{Q_B}{Q_A}$$



Macchine termiche e cicli termodinamici

Calcoliamo il rendimento con un ciclo di Carnot a gas

$$1: Q_1 = Q_A; L = L_1; dU = \delta Q - p dV \Rightarrow c_v dT = \delta Q - p dV = 0; \delta Q = p dV; Q_A = \int_{V_1}^{V_2} R T_A \frac{dV}{V} = R T_A \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$2: T_A V_2^{\gamma-1} = T_B V_3^{\gamma-1}$$

$$3: Q_3 = -Q_B; L = L_3; dU = \delta Q - p dV \Rightarrow c_v dT = \delta Q - p dV = 0; \delta Q = p dV; Q_B = \int_{V_3}^{V_4} R T_B \frac{dV}{V} = R T_B \log \frac{V_4}{V_3}$$

$$4: T_A V_1^{\gamma-1} = T_B V_4^{\gamma-1}$$

$$Q_3 = R T_B \log \frac{(T_A/T_B)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_1}{(T_A/T_B)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_2} = R T_B \log \frac{V_1}{V_2} = Q_A \frac{T_B}{T_A}$$

$$L = Q = R T_A \log \frac{V_2}{V_1} \left(1 - \frac{T_B}{T_A} \right)$$

$$\eta = \left(1 - \frac{T_B}{T_A} \right) \quad \text{dipende solo dalle temperature estreme!}$$

Il Teorema di Carnot – parte 1

Mostriamo ora che le macchine reversibili che operano tra due sorgenti a temperature fissate devono avere tutte lo stesso rendimento.

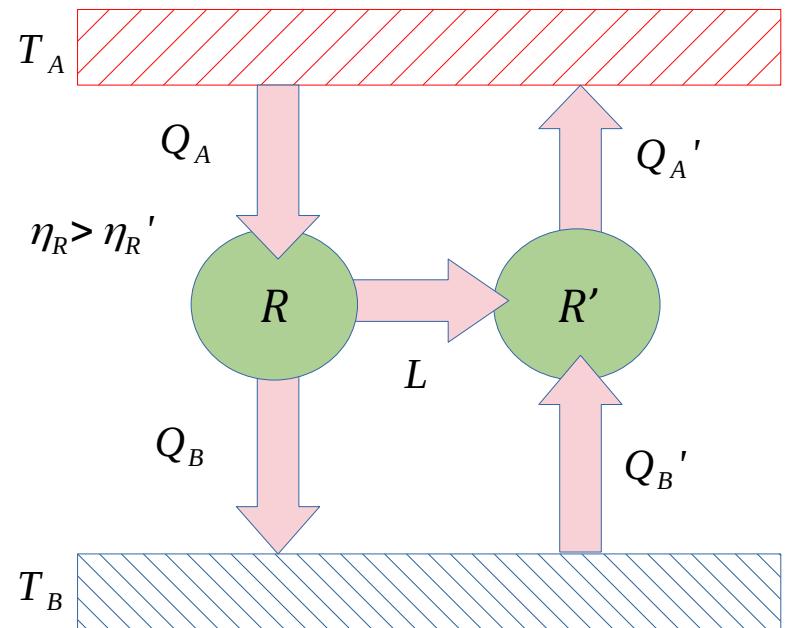
Una macchina è reversibile se può invertire il suo ciclo di lavoro mantenendo inalterate tutte le coordinate termodinamiche in ciascun punto del ciclo e invertendo il segno degli scambi di calore e lavoro.

Ipotizziamo che il rendimento di R sia maggiore di quello di R' . Invertiamo il funzionamento di R' . Alimentiamo la macchina R' con il lavoro ottenuto da R .

$$\eta_R > \eta_{R'} \Rightarrow \frac{L}{Q_A} > \frac{L}{Q_{A'}} \Rightarrow Q_{A'} > Q_A$$

$$Q_B' = Q_{A'} - L; Q_B = Q_A - L \Rightarrow Q_B' - Q_B = Q_{A'} - Q_A > 0$$

Quindi abbiamo un flusso netto di calore dalla sorgente a temperatura più bassa a quella a temperatura più alta, contro l'enunciato di Clausius del II Principio.



Il Teorema di Carnot – parte 2

Mostriamo ora che le macchine irreversibili che operano tra due sorgenti a temperature fissate non possono avere rendimento superiore a quello delle macchine reversibili.

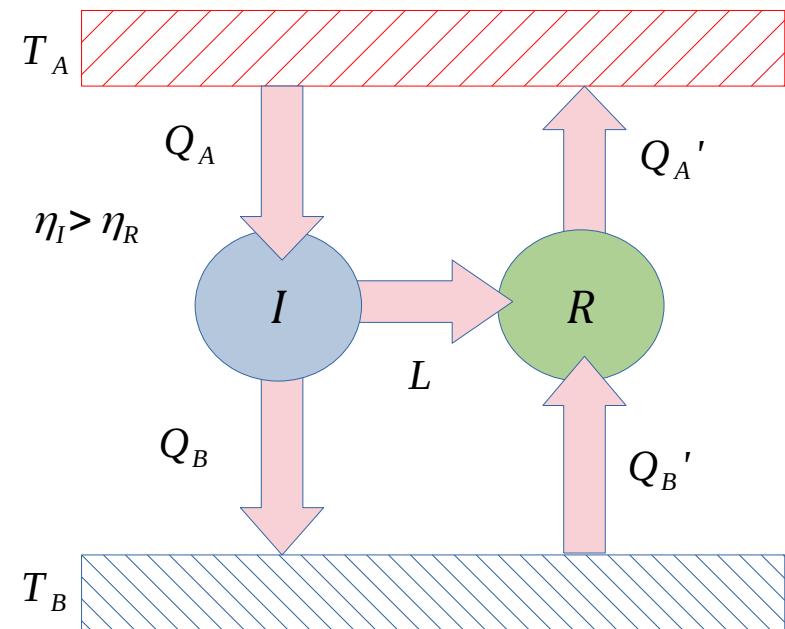
Ipotizziamo che il rendimento di una macchina irreversibile I sia maggiore di quello di una macchina reversibile R operante tra le stesse temperature. Invertiamo quindi il funzionamento di R e alimentiamola con il lavoro ottenuto da I .

$$\eta_I > \eta_R \Rightarrow \frac{L}{Q_A} > \frac{L}{Q_A'} \Rightarrow Q_A' > Q_A$$

$$Q_B' = Q_A' - L; Q_B = Q_A - L \Rightarrow Q_B' - Q_B = Q_A' - Q_A > 0$$

Questo violerebbe il II Principio. Quindi $\eta_I \leq \eta_R$

Per definizione la macchina I è irreversibile, quindi non è possibile rovesciare il ragionamento. Si rimane con una *diseguaglianza*.



Il Teorema di Carnot e i cicli di Carnot

Poiché tutte le macchine reversibili operanti tra due temperature estreme devono avere lo stesso rendimento e la macchina di Carnot a gas ideale è reversibile ed ha rendimento noto, concludiamo che:

- 1) tutte le macchine di Carnot operanti tra due temperature hanno lo stesso rendimento.
- 2) **tutte le macchine reversibili operanti tra due temperature hanno il rendimento della macchina di Carnot.**

$$\eta_C = 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

L'entropia

L'entropia

Da quello che abbiamo visto, data una macchina termica che operi tra due temperature estreme abbiamo:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_B}{T_A} = 1 - \frac{Q_B}{Q_A}$$

$$\frac{T_B}{T_A} = \frac{Q_B}{Q_A}$$

$$\frac{Q_A}{T_A} = \frac{Q_B}{T_B} \Rightarrow \frac{Q_A}{T_A} - \frac{Q_B}{T_B} = 0$$

L'entropia

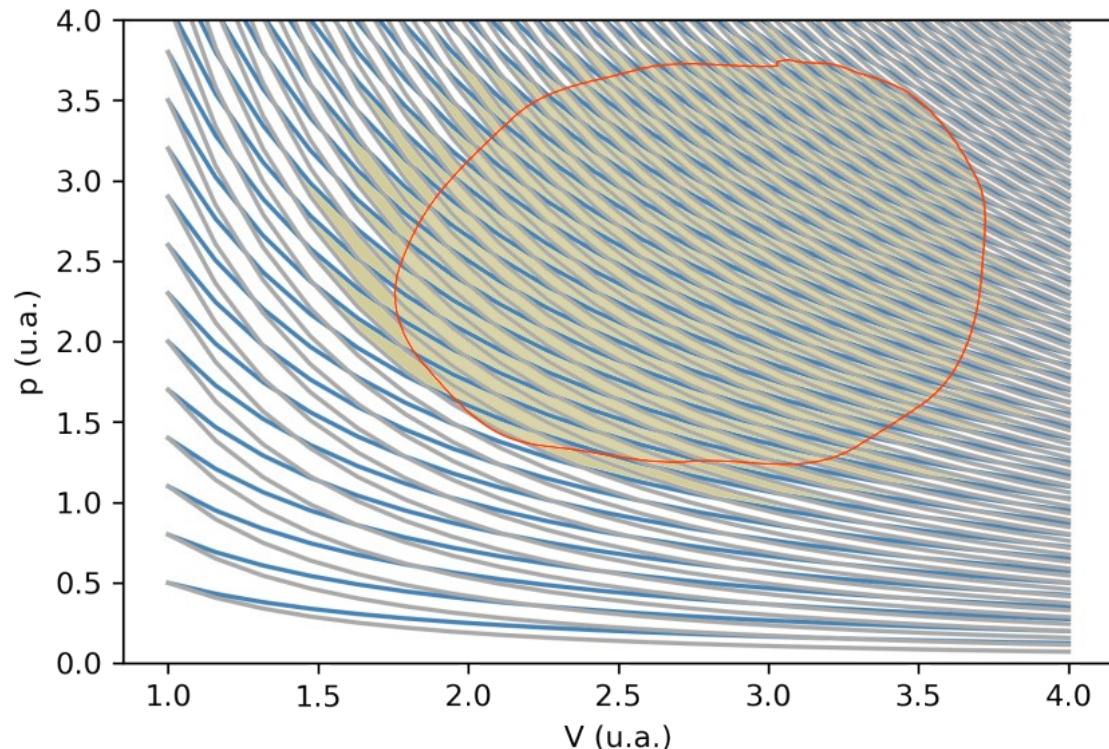
Un ciclo reversibile qualsiasi può essere ottenuto come somma di tanti cicli di Carnot (al limite infiniti se necessario)

$$\sum_i \frac{Q_{A,i}}{T_{A,i}} - \frac{Q_{B,i}}{T_{B,i}} = 0$$

Se abbiamo due cicli che condividono un tratto di isoterma, il calore ceduto in una viene assorbito nell'altra.

Quindi possiamo limitarci a sommare sui tratti periferici, con la convenzione di prendere positivi i calori assorbiti e negativi quelli ceduti

$$\sum_{j, \text{periferia}} \frac{Q_j}{T_j} = 0 \quad \rightarrow \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$



L'entropia

In un ciclo reversibile qualsiasi abbiamo

$$\oint_{\Gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Quindi deve esistere una funzione **delle sole coordinate termodinamiche**, che chiamiamo **entropia**, che indichiamo con S , tale che, **nelle trasformazioni reversibili**:

$$S(B) = S(A) + \int_{\Gamma_{AB}} \frac{\delta Q}{T}$$

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

$$\delta Q = T dS$$

L'entropia

Tornando ai cicli irreversibili abbiamo

$$\eta_I \leq \eta_C \Rightarrow 1 - \frac{Q_B}{Q_A} \leq 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

$$\frac{T_B}{T_A} \leq \frac{Q_B}{Q_A}$$

$$\frac{Q_A}{T_A} \leq \frac{Q_B}{T_B} \Rightarrow \frac{Q_A}{T_A} - \frac{Q_B}{T_B} \leq 0$$

Sviluppando lo stesso ragionamento, otteniamo la **diseguaglianza di Clausius per un ciclo qualsiasi**:

$$\oint_{\Gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

L'uguaglianza vale per cicli reversibili.

L'entropia

Consideriamo due trasformazioni, una reversibile e l'altra irreversibile, che partano da un punto A e arrivino ad un punto B.

Posso invertire la trasformazione reversibile e ottenere un ciclo chiuso, al quale applicare la diseguaglianza di Clausius.

$$0 \geq \oint_{\Gamma} \frac{\delta Q}{T} = \int_{BA,rev} \frac{\delta Q}{T} + \int_{AB,irr} \frac{\delta Q}{T} =$$

$$= - \int_{AB,rev} \frac{\delta Q}{T} + \int_{AB,irr} \frac{\delta Q}{T} = S(A) - S(B) + \int_{AB,irr} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S = S(B) - S(A) \geq \int_{AB,irr} \frac{\delta Q}{T}$$

