

(1)

## Teorema di Clausius e Entropia

Per il teorema di Carnot, tutti i cicli a due temperature  $T_2$  e  $T_1$ , soddisfanno la ~~relazione~~ relazione:

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \leq \eta_{\text{Rev}}$$

Qs. relazione si può riscrivere come

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

La macchina reversibile  $\frac{Q_1}{T_1}$  è "equivalente"

a  $Q_2/T_2$ . Cioè quanto  $Q_1/T_1$  è distribuito altrettanto  $Q_2/T_2$  è ceduto e viceversa. Cioè non c'è guadagno o perdita di  $Q/T$  nei processi reversibili: la somma della quantità  $Q/T$  si conserva nei processi reversibili a due sorgenti.

Il teorema di Clausius generalizza  $\eta$ , rinviando a tutte le macchine termiche

una o più macchine termiche a  $n$  sorgenti, con scambio di calore  $Q_i$  alla temp  $T_i$  (i=1, ..., n) vale sempre la relazione

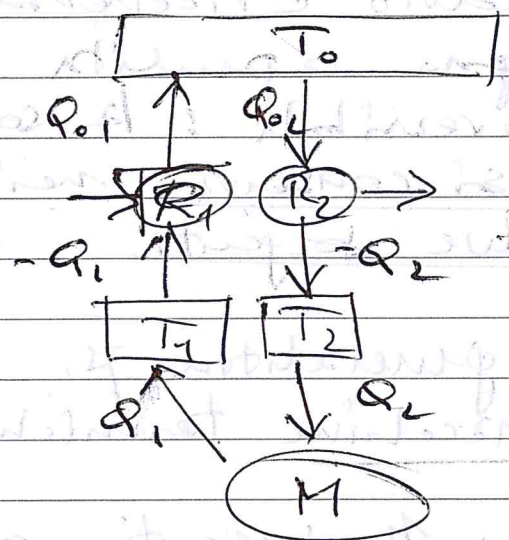
$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \left( \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \text{ se reversibile} \right)$$

\* Qs. proprietà si dimostra a partire dal T. di Carnot

- Sia  $M$ , macchina che  $n$  sorgenti
- siano  $R_i$   $n$  macchine reversibili <sup>operare</sup> che operano tra  $T_0$  (comune a tutte) e  $T_i$  per  $i=1, \dots, n$  scambiando calore  $Q_i' = -Q_i$  con le sorgenti  $T_i$  e  $Q_{0i}$  con la sorgente  $T_0$

Per ciascuna macchina  $R_i$  :  $\frac{Q_i'}{T_i} + \frac{Q_{0i}}{T_0} = 0$   
 (per il T. di Carnot)

- Consideriamo il ciclo  $(M + \sum R_i)$  :



- Calore netto scambiato a  $T_0$  è nullo
- Per Kelvin  $W = Q_0 \leq 0$  (macchina monoterma a  $T_0$ )

$$\Rightarrow \frac{Q_0}{T_0} = \sum \frac{Q_{0i}}{T_0} \leq 0$$

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = \sum \left( -\frac{Q_i'}{T_i} \right) = \sum \frac{Q_{0i}}{T_0} \leq 0 \quad \text{c.v.d.}$$

Se la macchina  $M$  è reversibile (come tutte le macchine  $R_i$ ), si può costruire il ciclo inverso:

$$M^{-1} + \sum_i R_i^{-1}$$

Si possono separare le  $n$  sorgenti in

$i = 1, \dots, m$  sorgenti con  $Q_{netto} > 0$  Assorbite  
 $j = m+1, \dots, n$  " con  $Q_{netto} < 0$  Cedute

per la macchina in ciclo diretto - i calori netti cambiano segno nel ciclo inverso - Perciò possiamo scrivere

$$M + \sum_i R_i : \sum_i \frac{|Q_i|}{T_i} - \sum_j \frac{|Q_j|}{T_j} \leq 0$$

$$M^{-1} + \sum_i R_i^{-1} : -\sum_i \frac{|Q_i|}{T_i} + \sum_j \frac{|Q_j|}{T_j} \leq 0$$

dove entrambe le relazioni discendono dalla relazione dimostrata con il teorema di Clausius

Si può dunque scrivere, per una macchina reversibile:

$$\sum_i \frac{|Q_i|}{T_i} \leq \sum_j \frac{|Q_j|}{T_j} \leq \sum_i \frac{|Q_i|}{T_i}$$

Che implica che la relazione vale con il segno di identità. Ossia

$$\sum_i \left( \frac{Q_i}{T_i} \right)_{rev} = 0$$

Si noti che il calore è scambiato con sorgenti a  $T = \text{cost}$  (da def. di SORGENTE di calore implicita  $T_{\text{src}} = \text{cost}$ )

Se processo rev.  $T_{\text{src}} = T_{\text{systema}}$

processo inv.  $T_{\text{src}} \neq T_{\text{hist}}$  inv.  $T_{\text{source}}$   
è ben definita

La relazione può essere estesa a macchine con scambi con sistemi continui di sorgenti con scambi infinitesimi di calore  $dQ$ :

$$\sum_i \left( \frac{Q_i}{T_i} \right)_{\text{ciclo}} \leq 0 \implies \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Forma integrale del 1. di Clausius

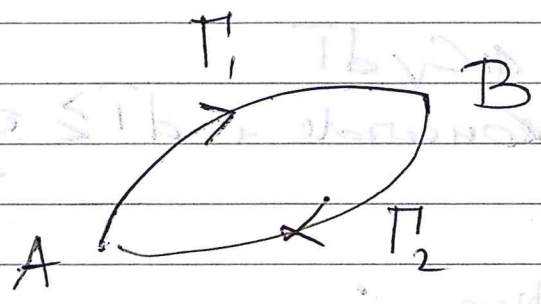
$dQ$  = scambi infinitesimi di calore con sorgente a temp. cost  $T$

$\oint$  — ~~integ~~ Sommatore (integrale) degli scambi lungo una trasformazione ciclica

$$0 = \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{ciclo}}$$

### Cicli reversibili e entropia

Per un ciclo reversibile  $\oint \left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev} = 0$



Siano  $T_1$  e  $T_2$  due transf. reversibili che connettono gli stati  $A = A(x, y, z, \dots)$  e  $B = B(x', y', z', \dots)$

$\{x, y, z, \dots\}$  coord. termodinamiche

La transf.  $T_1: A \rightarrow B$  +  $T_2: B \rightarrow A$  è un ciclo rev.

donque per il Teor. di Clausius:

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_{T_1, rev} + \int_B^A \left(\frac{dQ}{T}\right)_{T_2, rev} = 0$$

Ossia:

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_{T_1, rev} = - \int_B^A \left(\frac{dQ}{T}\right)_{T_2, rev}$$

Perché  $T_2$  è reversibile, posso percorrere la transf. in senso opposto (da A a B) scambiando calore con le stesse sorgenti a temp  $T_A \dots T_B$ . Il calore scambiato cambia segno tra trasformazione diretta e inversa  $\rightarrow$

dunque

$$\int_B^A \left( \frac{dQ}{T} \right)_{T_1, rev} = - \int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right)_{T_2, rev}$$

Esempio: isocora  $dQ = nC_V dT$   
 con  $dQ \geq 0$  e  $dT \geq 0$

Sostituendo nella relazione prec.:

$$\int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right)_{T_1, rev} = \int_B^A \left( \frac{dQ}{T} \right)_{T_2, rev}$$

Poiché  $T_1$  e  $T_2$  sono arbitrarie e si può ripetere il ragionamento per qualsiasi transf. reversibile, se ne conclude che

$$\int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev} = S(B) - S(A)$$

non dipende dal percorso (reversibile) ma solo dallo stato finale e iniziale delle trasformazioni.

In altri termini ~~la quantità~~ l'integrale di Clausius lungo una transf. reversibile è associabile a una **FUNZIONE DI STATO TERMODINAMICO**

Definiamo Entropia  $S(X) = \int_0^X \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev} + S_0$

$S_0$  = entropia ~~del~~ di uno stato di riferim.  
 ma (come per en. pot.) intertenano solo VARIAZIONI ENTROP.

## ○ Note :

\* Entropia è funzione di stato, cioè è definita su ogni stato di equilibrio termodinamico tramite la def. (\*\*\*) che connette lo stato in esame allo stato di rif.  $S_0$  tramite l'integrale di Clausius lungo una (qualsunque) transf. reversibile

\* Per una qualunque transf. termodinamica da uno stato A ad uno stato B, la **VARIATIONE DI ENTROPIA** è sempre calcolabile da

$$\Delta S = \int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}}$$

$S(B)$  e  $S(A)$  sono sempre definite anche se gli stati sono raggiunti per via di transf. irreversibili → la variazione di entropia deve essere calcolata lungo una transf. reversibile che connette i due stati ↓

\* L'entropia è **ADDITIVA** (e dunque estensiva)

- En. interna è additiva

- Lavoro è additivo

→  $dQ = dU + dW$  è additivo (1° principio)

Dunque  $dS = \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}}$  è additivo

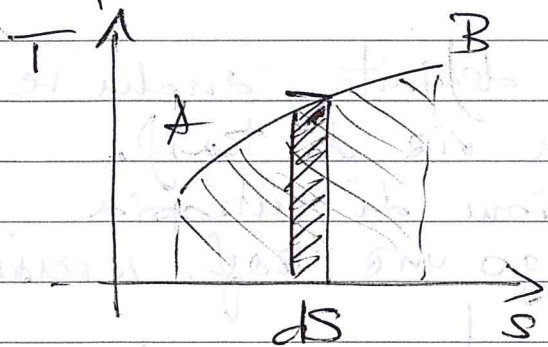
○ S di un sistema è la somma di S delle sue parti

# Applicazioni: Esempio diagramma (T, S)

- S può essere usata come variabile termodinamica macroscopica per definire le condizioni di equilibrio (o le variazioni) di un sistema

- Ad esempio stati termodinamici con condizioni di eq. definite da eq. di stato  $f(p, V, T) = 0$  possono essere rappresentati con S e un'altra variabile indipendente -

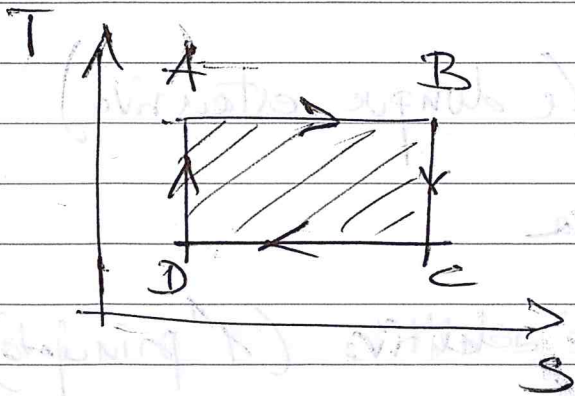
- Si vuole usare rappresentazione (ST) poiché permette il calcolo del ciclo reversibile



$$dQ_{rev} = T dS$$

$$Q_{rev} = \int_A^B T dS$$

Area del diagramma (con segno)



Es. Ciclo di CARNOT

Isoterma rev.

$$Q_2 = T_2 \Delta S$$

$$Q_1 = -T_1 \Delta S$$

Adiab. rev:  $dQ = 0$   $dS = 0$

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1 \Delta S}{T_2 \Delta S} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$



## Trasf. non reversibili

• Il diagramma (T,S) può essere utilizzato per il calcolo del calore scambiato solo nel caso di trasf. reversibili -

• Nel ciclo di CARNOT abbiamo trovato

•  $\Delta S_{\text{ciclo}} = 0$  → vera sempre (anche per cicli irreversibili) poiché S è funzione di stato

•  $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$  → isoterme reversibili (e utilizzabile in generale per trasf. a T cost)

•  $\Delta S = 0$  → adiabatica reversibile

Qs ottima relazione consegue da  $dS \cdot T = dQ_{\text{rev}}$  e  $dQ = 0$ , nelle ~~adiabatiche~~ - Tuttavia non è vera in generale che la variazione di entropia è nulla per trasf. adiabatiche.

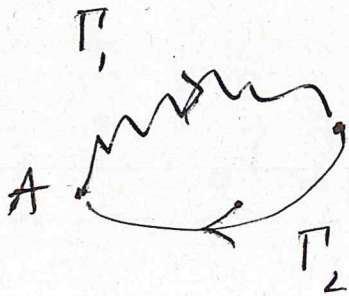
Nel caso generale  $\Delta S$  non coincide con l'integrale di Clausius, ma è  $\geq$  di esso

→

~~Trasf. irr. da A a B~~

ciclo con  $T_1$ ;  $A \rightarrow B$  irreversibile

$T_2$ ;  $B \rightarrow A$  reversibile



$$\oint \left( \frac{dQ}{T} \right) \leq 0 \quad \text{Teor. di Clausius}$$

$$\int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right)_{T_1} + \int_B^A \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} \leq 0$$

nel e non  $T_2$   
perché tutte le  
trasf. irr. sono  
equivalenti

$$\int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right)_{T_1} \leq \int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} = \Delta S$$

Dunque in generale  $\Delta S$  maggiore il integrale  
di Clausius -

Per trasformazioni adiabatiche ~~irreversibili~~

$\Delta S \geq 0$  ed è nulla solo ~~per~~

$\Delta S = 0$  per trasf. ~~irreversibili~~ reversibili

Es.: Espansione libera di un gas

→ transf. adiabatica irreversibile a  $T = \text{cost}$

$$dQ = 0$$

$$T = \text{cost}$$

$$V_f \neq V_i$$

$$\Delta S = \int_i^f \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}}$$

Integrale di Clausius  
lungo una transf. reversibile  
che connette gli stessi  
stati

~~dQ~~ poiché la transf. è anche isoterma

$$\Delta U = 0$$

$$\text{per } dQ = W = p dV$$

$$= nRT \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{nRT}{T} \frac{dV}{V} = nR \int_i^f \frac{dV}{V} = nR \log \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\Delta S = nR \log \left( \frac{V_f}{V_i} \right) > 0 \quad \text{per } V_f > V_i$$

Espansione libera

Nota: compressioni adiabatiche-isoterme

avrebbe  $\Delta S < 0$  (ma non avviene in

modo spontaneo - Processi spontanei

hanno nella direzione di aumentare  $\Delta S$   
(globale))

# Principio di aumento dell'entropia

(formulazione matematica del II principio della termodinamica)

→ Tutti i sistemi isolati sono adiabatici,  
cioè  $dQ = 0$

$$\Delta S_{\text{isolati}} = \int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right) = 0$$

L'entropia di sistemi isolati non decresce

$dS_{\text{isol}} \geq 0$  in forma infinitesimale

— L'universo termodinamico = sistema + ambiente  
è isolato, poiché comprende ~~intero~~ la totalità  
dei sistemi e non c'è scambio di calore  
esternamente all'universo termodinamico

$|dS_u \geq 0|$  L'entropia dell'universo non decresce

Conseguente:

1) Per trasf. cicliche  $dS_{\text{sist}} = 0$

$$dS_u = dS_{\text{Amb}} \geq 0$$

Lavoro delle macchine termiche è  
erogato ~~con aumento dell'entropia~~  
~~dell'universo~~ a scapito dell'entropia  
dell'ambiente.

2) Per trasf. reversibili:  $dS_u = 0$

$$dS_{amb} + dS_{sist} = 0$$

$$\boxed{dS_{amb} = -dS_{sist}} \quad \text{l'entropia dell'ambiente}$$

e del sistema cambiano con segno opposto !  
Se una diminuisce, l'altra diminuisce

→ l'entropia può diminuire localmente

l'entropia globale non decrece

3) Per processi irreversibili  $dS_{amb} + dS_{sist} \geq 0$

$S_{amb}$  o  $S_{sist}$  variano in modo non  
direttamente collegato

## Nell'universo Termodinamico

1° principio

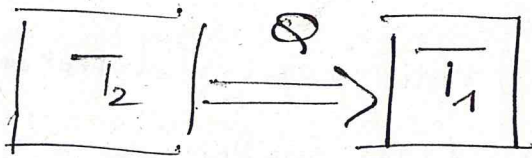
Energia dell'universo termodinamico  
si conserva (si trasforma)

2° principio

Entropia dell'universo non decrece  
[si conserva in trasf. reversibili]

## Calcolo dell'entropia in alcuni casi.

Sorgenti di calore (forniscono calore a  $T$  costante)



$$T_1 < T_2$$

La sorgente che assorbe calore ha variazione di entropia  $\Delta S_1 = \int_A^B \left( \frac{dQ}{T_1} \right)_{\text{rev}} = \frac{1}{T_1} \int_A^B dQ$

[~~possiamo immaginare che la~~ poiché  $T_1 = \text{cost}$ , possiamo immaginare che il processo avvenga in modo reversibile, o in altri termini che ha equivalente a un processo reversibile]

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_1}$$

Analogamente per la sorgente che cede calore

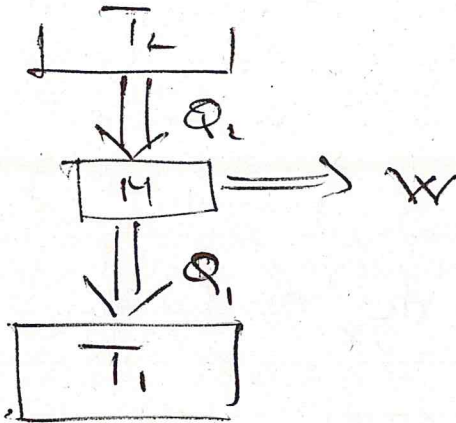
$$\Delta S_2 = -\frac{Q}{T_2}$$

$$\begin{aligned} \text{Globalmente } \Delta S_u &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} \\ &= Q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{aligned}$$

$\Delta S_u > 0$  se  $T_2 > T_1$  - cioè per i processi spontanei  $\Delta S_u > 0$

# Macchina termica

# a due sorgenti



$$\Delta S_{\text{SIST}} = 0 \quad \text{nel ciclo}$$

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{Amb}}$$

La variazione di entropia dell'ambiente corrisponde al calore scambiato del sist.

alle temp.  $T_1$  e  $T_2$ , ma cambiato di segno (calore assorbito del sist e' ceduto dall'ambiente e viceversa)

$$\Delta S_{\text{Amb}} = - \left( \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right) \geq 0 \quad \text{per 2° princip}$$

$$\left( \text{e per Clausius } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \right)$$

— Valutiamo la differenza tra macchine reversibile e irreversibile tra stesse sorgenti e a parità di  $Q_2$  assorbito (però dimensionare macchine in ps. modo)

$$\Delta W = W_{\text{Rev}} - W = Q_2 (\eta_R - \eta) =$$

$$= Q_2 \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} - \left( 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \right) \right) = T_1 \left( \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \right)$$

$$= T_1 \Delta S_u$$

Energia inutilizzata da un processo irreversibile

~~In altri termini in un processo  
irreversibile~~

$$\Delta W_{\text{sprecato}} = T_{\text{fredda}} \Delta S$$

Si può dimostrare che in generale, anche per  
una macchina a n sorgenti,

$$\Delta W_{\text{inutilizzato}} = T_F \Delta S_u$$

$\swarrow$  sorgente fredda

$\swarrow$  variazione  
di entropia  
dell'universo

Se i processi sono reversibili

$$\Delta W_{\text{inutilizzato}} = 0$$

\* Altrimenti il calore ceduto alla sorg. fredda  
è una forma di energia degradata che  
ai fini della conversione del calore in lavoro  
risulta sprecata

\* Qs, fornisce una motivazione forte alla defn.  
ulteriore di rendimento tramite il calore netto

- Il calore netto ceduto a sorgenti fredde  
non è utilizzabile in cicli successivi

- Il calore assorbito da sorg. calde e ceduto a  
sorgenti calde nello stesso ciclo non è degradato e  
può essere riutilizzato in cicli successivi



## Scambio di calore tra corpo e sorgente

Sorgente  $T_2 = \text{cost}$

Corpo  $T_1 \rightarrow T_2$

$$Q = C_T \Delta T = C_T \int_{T_1}^{T_2} dT \quad (C_T = \text{cost})$$

è un processo irreversibile - il corpo è posto a contatto con la sorgente a temp  $T_2$  in condizioni di non equilibrio -

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{sorg}} + \Delta S_{\text{corpo}}$$

•  $\Delta S_{\text{sorg}} = - \frac{Q}{T_2}$  calore ceduto dalla sorgente

$$= - C_T \frac{\Delta T}{T_2} = - \frac{C_T \Delta T}{T_2}$$

•  $\Delta S_{\text{corpo}}$  : ~~passa~~ dobbiamo trovare ~~per~~ reversibile ~~che~~ - Immaginiamo ~~che~~ di trasferire la stessa qta' di calore in una serie  $\infty$  di scambi con sorgenti tra temp  $T_1$  e  $T_2$ , distanti di una temp  $dT$  infinitesimale.

$$\Delta S_{\text{corp}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(dQ)_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_T dT}{T} = C_T \log\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Globalmente  $\Delta S_u \geq 0$  se da  $T_1 < T_2$   
 se da  $T_2 > T_1$

— per dimostrarlo, consideriamo uno scambio infinitesimo  $dT$  a temp  $T$

$$\Delta S_{\text{corp}} = C_T \frac{dT}{T} = \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{corp}}$$

$$\Delta S_{\text{fres}} = -C_T \frac{dT}{T_2}$$

$$\Delta S_u = C_T dT \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{se } T < T_2$$

$$\frac{1}{T} > \frac{1}{T_2} \text{ e } dT > 0$$

$$\text{se } T > T_2$$

$$\frac{1}{T} < \frac{1}{T_2} \text{ e } dT < 0$$

— Trasformazioni di fase —

\* Sono transf. isoterme irreversibili con  $Q = mL$

→ la transf. rev. equivalente  $\Delta S = \frac{Q}{T}$

possiamo immaginare una transf. rev. a  $T_{\text{equiv}}$   
 in cui il calore scambiato è  $Q = mL$

$$\rightarrow \Delta S = \frac{mL}{T}$$

## Entropia nelle transf. di un gas ideale

$$A(p_A, V_A, T_A) \longrightarrow B(p_B, V_B, T_B)$$

La variazione di entropia si calcola dall'integrale di Clausius lungo una transf. reversibile - possiamo collegare  $p, V$  e  $T$  tramite l'eq. di stato (stato di equilibrio) -

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} (dU + dW)$$

$$= \frac{1}{T} (nC_V dT + p dV)$$

$$= \frac{1}{T} (nC_V dT + nRT \frac{dV}{V})$$

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$S_B - S_A = nC_V \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

$$= nC_V \lg(T_B/T_A) + nR \lg(V_B/V_A)$$

Usando eq. di stato e eq. di Mayer  
posso esprimere q.s. relazioni in modi diff.  
A seconda di cosa è conveniente

$$\Delta S = \begin{cases} n C_V \log\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + n R \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \\ n C_V \log\left(\frac{p_B V_B}{p_A V_A}\right) + n R \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = n C_V \log\left(\frac{p_B}{p_A}\right) + n C_P \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \\ n C_P \log\left(\frac{T_B}{T_A}\right) - n R \log\left(\frac{p_B}{p_A}\right) \end{cases}$$

- isocora       $V_B = V_A$        $\Delta S = n C_V \log\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$
- isobara       $p_B = p_A$        $\Delta S = n C_P \log\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$
- isoterma       $T_B = T_A$        $\Delta S = n R \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$
- isocrona       $\Delta S = 0$       (adiabatica rev.)
- adiab irr.       $\Delta S \neq 0$

Nelle trasformazioni irreversibili del terz. la temp. equiv.