

Entropia

L'entropia S è una funzione di stato di un sistema in equilibrio termodinamico, quindi il suo valore dipende unicamente dallo stato in cui si trova il sistema e non dalle trasformazioni compiute in precedenza dal sistema stesso. La sua variazione ΔS fra uno stato iniziale A ed uno finale B si calcola come:

$$\Delta S_{AB} = S_B - S_A = \frac{Q}{T}$$

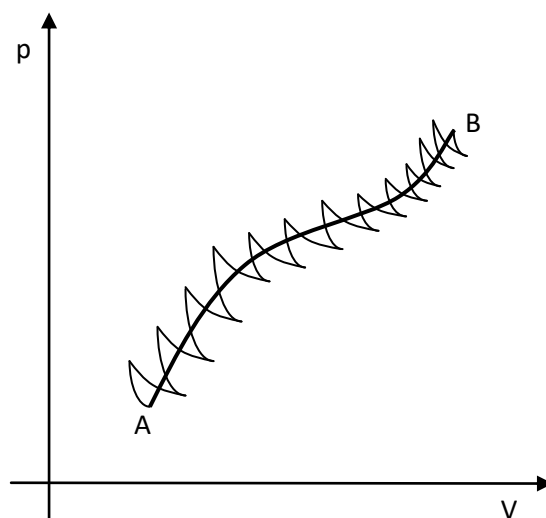
ovvero è il rapporto fra il calore scambiato dal sistema nel passare da A a B e la temperatura assoluta alla quale avviene lo scambio. Nel caso in cui la temperatura sia variabile durante lo scambio termico, il calcolo di ΔS deve essere effettuato suddividendo la trasformazione AB in tante sotto-trasformazioni con uno scambio termico in ognuna di esse così piccolo da poterlo considerare a temperatura costante; quindi:

$$\Delta S_{AB} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$$

dove le i individuano le n sotto-trasformazioni reversibili che uniscono lo stato iniziale A con quello finale B. La scelta più comoda è una sequenza di trasformazioni isoterma+adiabatica, poiché in una isoterma T è costante e in una adiabatica Q è nullo.

È importante sottolineare il fatto che sia la trasformazione complessiva da A a B, sia le n sotto-trasformazioni devono essere reversibili, perché tutto il sistema deve trovarsi sempre in condizioni di equilibrio termico con un unico valore di temperatura e pressione in tutti i suoi punti.

Se la trasformazione che unisce lo stato A con B non è reversibile non è possibile effettuare il calcolo utilizzando la trasformazione stessa, perché i punti intermedi fra A e B non sono stati di equilibrio. Tuttavia poiché S è funzione di stato, il valore di ΔS dipende solo dagli stati iniziale e finale, quindi il valore calcolato lungo una qualsiasi trasformazione reversibile che unisca A con B rappresenta il valore corretto di ΔS_{AB} .



Gas perfetti

L'entropia di un gas perfetto può essere calcolata mediante una qualsiasi delle funzioni seguenti, che si potrebbe dimostrare sono tutte equivalenti fra loro:

$$S = n c_V \ln(p V^\gamma) = n c_V \ln(T V^{\gamma-1}) = n c_V \ln\left(T p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right) = n R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + n c_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

La variazione di entropia da A a B si calcola quindi mediante la differenza:

$$\Delta S_{AB} = S_B - S_A$$

Nel caso di trasformazioni semplici è possibile utilizzare per il calcolo di ΔS delle formule semplificate.

Trasformazione reversibile isoterma

$$\Delta S_{AB} = n R \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = n R \ln\left(\frac{p_A}{p_B}\right)$$

Trasformazione reversibile adiabatica

$$\Delta S_{AB} = 0$$

Trasformazione reversibile isocora

$$\Delta S_{AB} = n c_V \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) = n c_V \ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right)$$

Trasformazione reversibile isobara

$$\Delta S_{AB} = n c_p \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) = n c_p \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Solidi e liquidi

Il calcolo di ΔS_{AB} per i solidi e i liquidi può essere effettuato con la formula seguente, nel caso in cui non vi siano passaggi di stato:

$$\Delta S_{AB} = m c_s \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$$

Nel caso in cui avvengano dei passaggi di stato il calcolo deve essere suddiviso in vari passi: ΔS da A fino al passaggio di stato, ΔS durante il passaggio di stato, ΔS dal passaggio di stato fino a B. Durante il passaggio di stato la temperatura resta costante quindi ΔS si calcola con la formula elementare:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{m c_{latente}}{T}$$

Cicli termodinamici reversibili

Un macchina termica che compie un ciclo termodinamico reversibile al termine di ogni ciclo ritorna nello stato iniziale ed essendo S funzione di stato si avrà che la variazione ΔS sarà pari a zero. È semplice verificare questo fatto considerando le due formule note del rendimento della macchina di Carnot:

$$\eta_{rev} = \frac{L}{Q_{ass}} = \frac{Q_{ass} + Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$
$$\frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} + \frac{T_1}{T_2} = 0 \rightarrow \frac{Q_{ced}}{T_1} + \frac{Q_{ass}}{T_2} = 0 \rightarrow \sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

dove Q_i sono i calori scambiati durante le trasformazioni isoterme T_i presenti nel ciclo termodinamico.

Tale risultato è valido anche nel caso delle altre macchine termiche reversibili funzionanti con più di 2 sorgenti, poiché è sempre possibile suddividere l'intero ciclo termodinamico in sotto-trasformazioni isoterma+adiabatica e dimostrare che in generale in un ciclo termodinamico reversibile è:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Cicli termodinamici irreversibili

Una macchina termica che compie un ciclo termodinamico irreversibile sarà soggetta al teorema di Carnot:

$$\eta_{irrev} \leq \eta_{rev} \rightarrow 1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}$$
$$\frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} + \frac{T_1}{T_2} \leq 0 \rightarrow \frac{Q_{ced}}{T_1} + \frac{Q_{ass}}{T_2} \leq 0 \rightarrow \sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

dove Q_i sono i calori scambiati durante le trasformazioni isoterme T_i presenti nel ciclo termodinamico; il simbolo $=$ fa riferimento alle macchine termiche che percorrono cicli reversibili, mentre il simbolo $<$ riguarda le macchine termiche con cicli irreversibili.

Anche in questo caso il precedente risultato può essere generalizzato al caso delle altre macchine termiche irreversibili con più di 2 sorgenti ottenendo l'importante relazione nota come disuguaglianza di Clausius:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Il 2° principio della termodinamica

A partire dalla disuguaglianza di Clausius è possibile derivare la formulazione del 2° principio della termodinamica basata sulla variazione dell'entropia dell'universo.

Consideriamo il ciclo termodinamico rappresentato in figura, costituito da una trasformazione irreversibile da A a B e da una reversibile da B ad A. Per la disuguaglianza di Clausius possiamo scrivere:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = \sum_{i=1}^{n_{AB \text{ irr}}} \frac{Q_i}{T_i} + \sum_{i=1}^{n_{BA \text{ rev}}} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

La seconda sommatoria eseguita sulla parte di ciclo reversibile è la variazione di entropia ΔS_{BA} da B ad A:

$$\sum_{i=1}^{n_{AB \text{ irr}}} \frac{Q_i}{T_i} + \Delta S_{BA} \leq 0$$

che è l'opposto della variazione di entropia ΔS_{AB} da A a B:

$$\sum_{i=1}^{n_{AB \text{ irr}}} \frac{Q_i}{T_i} - \Delta S_{AB} \leq 0$$

Portando a secondo membro il termine ΔS_{AB} otteniamo:

$$\sum_{i=1}^{n_{AB \text{ irr}}} \frac{Q_i}{T_i} \leq \Delta S_{AB} \rightarrow \Delta S_{AB} \geq \sum_{i=1}^{n_{AB \text{ irr}}} \frac{Q_i}{T_i}$$

Ora se consideriamo un sistema isolato dall'esterno in cui gli scambi termici Q_i sono pari a 0, il secondo membro della precedente equazione sarà nullo; quindi:

$$\Delta S_{AB} \geq 0$$

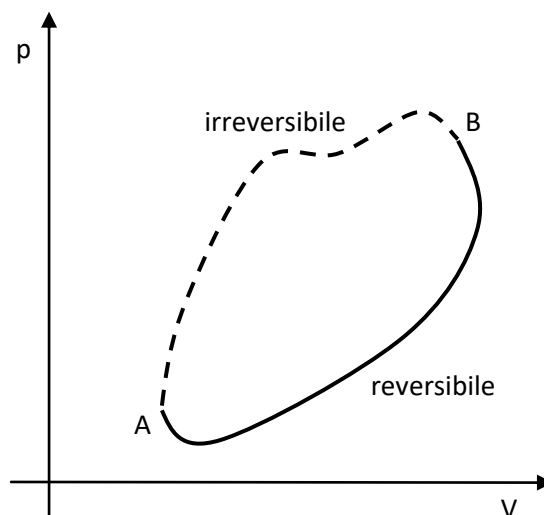
in un sistema isolato l'entropia non può mai diminuire

Se avvengono trasformazioni reversibili rimane costante, se avvengono trasformazioni irreversibili aumenta. Poiché l'universo è un sistema isolato, al suo interno tutte le trasformazioni che avvengono producono sempre un aumento della sua entropia complessiva o al limite non la fanno variare se sono reversibili. La formulazione originale di Clausius del 2° principio della termodinamica basato sull'entropia è:

$$\Delta S_{\text{universo}} \geq 0$$

la variazione di entropia dell'universo è maggiore o uguale a 0

dove il segno > si riferisce alle trasformazioni irreversibili, il segno = alle trasformazioni reversibili.



Bibliografia

ENRICO FERMI, *Termodinamica*, Ed. Bollati Boringhieri, Torino (2009), §4 L'entropia, pp. 54-65.