

Entropia

Il principio zero della termodinamica è caratterizzato dalla grandezza **temperatura** , il **primo principio della termodinamica** è caratterizzato dalla grandezza **energia interna** che è una funzione di stato , del **secondo principio della termodinamica** abbiamo dato diverse formulazioni che lo caratterizzano da un punto di vista qualitativo .Occorre introdurre una grandezza (**entropia**) che lo caratterizzi da un punto di vista quantitativo . Questa grandezza è l'**entropia** che prima definiremo e poi metteremo in evidenza le proprietà di cui gode . In un ciclo di Carnot sappiamo

che è valida la seguente relazione : $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$.

[$\eta = e = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$] dove le quantità di calore Q_1 e Q_2

sono state prese con il segno positivo . Se le quantità di calore Q_1 e Q_2 scambiate dal **S.T.** con le sorgenti avessero misure algebriche , cioè con segno , Q_2 , calore ceduto dalla sorgente T_2 al **S.T.** , è **positivo** , Q_1 , calore ceduto dal **S.T.** alla sorgente T_1 , è **negativo** . il rendimento

sarebbe : $\eta = e = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$]

Il questo caso la relazione $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ diventa $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ dove le quantità di calore Q_1 e Q_2

scambiate dal **S.T.** con le sorgenti **hanno misure algebriche** ; sono **positive** (**negative**) se **assorbite** (**cedute**) dal sistema termodinamico considerato .

Relazione valida per il **ciclo di Carnot** operante tra le sorgenti T_1 e T_2 .

Noi sappiamo che due **adiabatiche** o due **isoterme** qualsiasi non s'incontrano mai mentre , a causa della diversa pendenza , una isoterma ed una adiabatica s'incontrano in un solo punto .

Per una **isoterma** abbiamo : $p = \text{costante} \cdot \frac{1}{V}$, mentre per una **adiabatica** abbiamo

$p = \text{costante} \cdot \frac{1}{V^\gamma}$. Premesso ciò , consideriamo nel piano di Clapeyron un ciclo reversibile

qualsiasi . Supponiamo di fare attraversare questo ciclo reversibile da un fascio di adiabatiche e per ogni punto d'incontro tra il ciclo e le adiabatiche consideriamo le isoterme corrispondenti .

Otteniamo un certo numero di cicli di Carnot che approssimeranno il nostro ciclo reversibile e l'approssimazione sarà tanto migliore quanto maggiore sarà il numero di adiabatiche considerate .

Nel caso della figura abbiamo tre cicli di Carnot per ognuno dei quali vale :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0 \quad \frac{Q_5}{T_5} + \frac{Q_6}{T_6} = 0$$

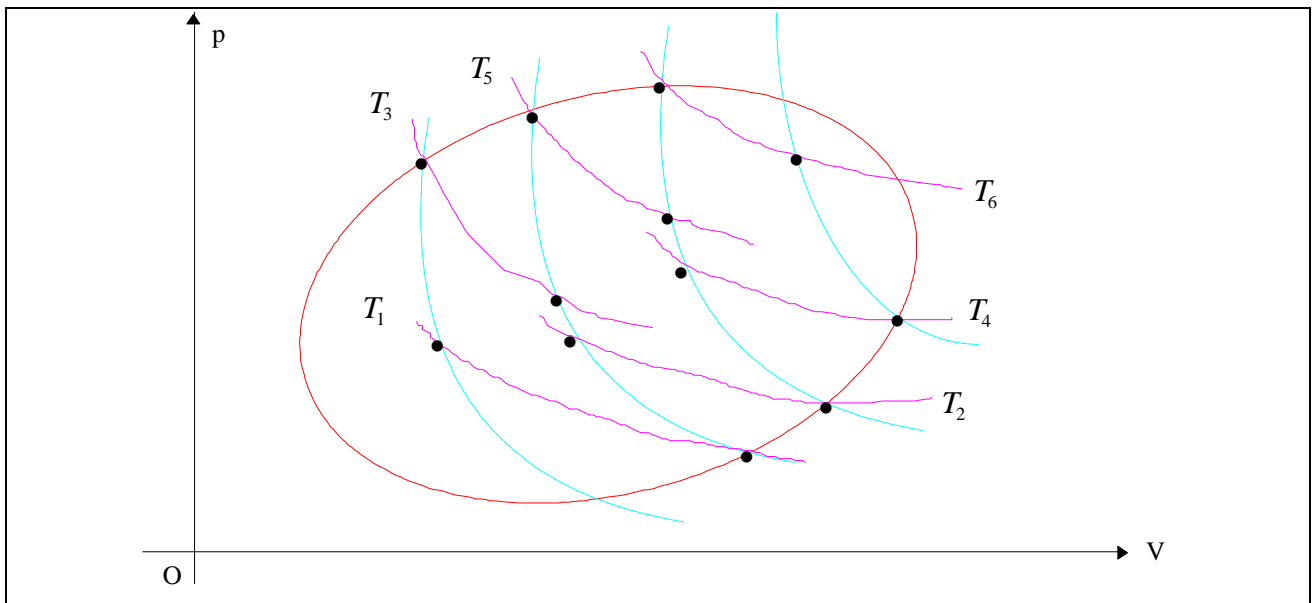
Sommando membro a membro otteniamo : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} + \frac{Q_5}{T_5} + \frac{Q_6}{T_6} = 0$

Considerando **n** **adiabatiche** abbiamo : $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$

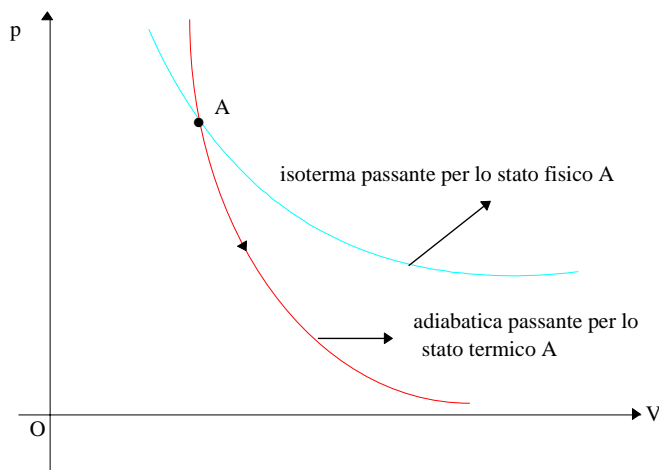
Considerando infinite adiabatiche ($n \rightarrow +\infty$) la \sum diventa un integrale di linea \oint :

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

In questo caso l'insieme discreto di sorgenti si trasforma in una distribuzione continua di sorgenti e l'insieme infinito di cicli di Carnot coincide col ciclo reversibile da noi considerato .



Ciclo reversibile sovrapposto ad una **famiglia di isoterme** collegate da **adiabatiche** , in modo da formare un insieme di cicli di Carnot che approssima il ciclo dato .



Integrale di Clausius ed entropia

Il **secondo principio della termodinamica** prende atto del fatto che **certi fenomeni**, pur rispettando la conservazione dell'energia, **non si verificano mai**. Così il calore non fluisce spontaneamente da un corpo freddo ad uno caldo. Così un freno può agire su un volano inizialmente in rotazione fino a fermarlo ed alla fine il volano ed il freno sono più caldi di quanto non lo erano prima della frenata, ma non succede mai che, partendo da fermo, il volano si raffredda ed inizia a ruotare.

La sostanza del **secondo principio della termodinamica**, espressa dagli enunciati di Kelvin e Clausius, ha trovato una prima formalizzazione matematica col teorema di Carnot riferito a macchine termiche che operano con due sole sorgenti:

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \quad \text{il segno di uguaglianza è valido solo per cicli reversibili}$$

Questa disuguaglianza è un caso particolare della **disuguaglianza di Clausius** $\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ valida per una trasformazione ciclica qualsiasi, nella quale un sistema termodinamico scambia le **quantità di calore** Q_1, Q_2, \dots, Q_n con **n sorgenti di calore** aventi rispettivamente temperature T_1, T_2, \dots, T_n . Si considerano **positive** (**negative**) le quantità di calore assorbite (cedute) dal sistema termodinamico. Il segno di uguaglianza è valido soltanto per le trasformazioni reversibili.

Almeno per quanto riguarda cicli a due sorgenti, si può dire che la **reversibilità delle trasformazioni si manifesta con l'uguaglianza a zero della quantità** $\sum \frac{Q}{T} = 0$, mentre

l'irreversibilità si manifesta con la disuguaglianza $\sum \frac{Q}{T} < 0$.

Per una trasformazione reversibile per la quale vale la relazione $\sum \frac{Q}{T} = 0$ perveniamo alle seguenti conclusioni.

Se **a** e **b** sono due trasformazioni reversibili che portano il sistema termodinamico dallo stato A

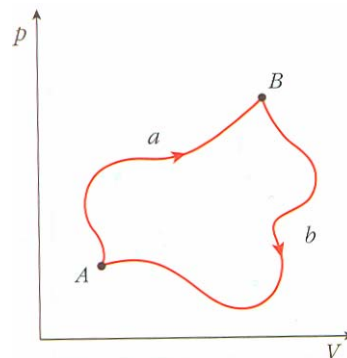
allo stato B si dimostra che vale sempre la seguente uguaglianza:

$$\left(\sum_A^B \frac{Q_i}{T_i} \right)_a = \left(\sum_A^B \frac{Q_i}{T_i} \right)_b$$

Poiché gli stati di equilibrio A e B arbitrari come le trasformazioni reversibili **a** e **b** possiamo affermare che la sommatoria $\sum_A^B \frac{Q_i}{T_i}$ **non dipende dalla particolare trasformazione seguita dal sistema termodinamico, purché reversibile, ma solo dallo stato iniziale e dallo stato finale.** Questa circostanza ci consente di definire una nuova funzione di stato detta entropia ed indicata col simbolo S definita dalla seguente relazione :

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \left(\sum_A^B \frac{Q_i}{T_i} \right)_{\text{reversibile}}$$

Ciclo reversibile composto da due trasformazioni : il cammino **a** congiunge lo stato **A** allo stato **B** ed il cammino **b** che riporta il sistema nello stato **A**.

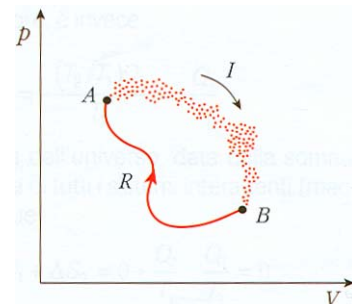


Variazione di entropia fra due stati di equilibrio : La variazione ΔS di entropia fra due stati A e B di equilibrio di un sistema termodinamico è data dalla sommatoria

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \left(\sum_A^B \frac{Q_i}{T_i} \right)_{\text{reversibile}} \quad [\rho]$$

eseguita lungo una qualsiasi trasformazione reversibile da A a B ed estesa a tutte le sorgenti di calore, con ciascuna delle quali il sistema scambia una quantità di calore Q_i (positiva se assorbita, negativa se ceduta) ad una temperatura T_i .

Rappresentazione di un **ciclo irreversibile formato** da una **trasformazione irreversibile I** che congiunge lo stato A allo stato B, entrambi di equilibrio, e da una **trasformazione reversibile R** che riporta il sistema in A.



Per una trasformazione ciclica irreversibile perveniamo alle seguenti conclusioni .

$$\left(\sum_A^B \frac{Q_i}{T_i} \right)_{\text{irreversibile}} + S(A) - S(B) < 0 \quad S(B) - S(A) > \left(\sum_A^B \frac{Q_i}{T_i} \right)_{\text{irreversibile}} \quad [\sigma]$$

Questa disuguaglianza è valida per qualsiasi **trasformazione irreversibile** tra gli stati di equilibrio A e B .

Le formule [ρ] e [σ] possono essere così sintetizzate : $\Delta S = S(B) - S(A) \geq \sum_A^B \frac{Q_i}{T_i}$

Dove il segno di uguaglianza vale soltanto se la trasformazione è reversibile .

Per un **sistema termodinamico isolato** , dove gli scambi di calore sono nulli , la precedente formula diventa :

$$\Delta S = S(B) - S(A) \geq 0 \quad \text{cioè : } S(B) \geq S(A)$$

Per tale sistema l'entropia aumenta (rimane la stessa) se la trasformazione è irreversibile (reversibile) .

Principio dell'aumento dell'entropia

L'entropia totale dell'universo (il sistema termodinamico più il suo ambiente esterno che costituiscono un sistema isolato) **non cambia in un processo reversibile , ma aumenta sempre in un processo irreversibile .**

Concludiamo affermando che in **termini di entropia il secondo principio della termodinamica** nella sua forma più generale , mediante il **principio dell'aumento dell'entropia** : **l'entropia totale di un sistema chiuso , cioè di un universo termodinamico , non cambia in un processo reversibile , ma aumenta sempre in un processo irreversibile .**

Variazione di entropia e condizioni di equilibrio di un sistema termodinamico

Un sistema termodinamico isolato , cioè che non può interagire con l'ambiente esterno né scambiando calore né scambiando lavoro , compie trasformazioni spontanee per le quali vale la

relazione $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$ (dovendo essere $Q_i = 0$) . Pertanto un **S.T.** isolato può evolvere

spontaneamente solo verso stati ai quali corrisponde un valore di entropia maggiore , in modo che sia rispettata la disuguaglianza di Clausius che , per i sistemi isolati diviene :

$$\Delta S = S_f - S_i > 0 \quad \text{cioè } S_f > S_i \quad (\text{per i sistemi isolati})$$

E' questo il **principio di accrescimento dell'entropia** per i sistemi isolati : **un S.T. evolve spontaneamente verso stati di entropia maggiore .**

Si è ottenuto così un criterio quantitativo per misurare la direzione delle trasformazioni spontanee : **esse avvengono in modo da fare aumentare l'entropia del sistema .**

Si faccia attenzione che l'aumento di entropia si ha nel caso di sistemi isolati . Se il sistema non è isolato e la trasformazione avviene con l'intervento dell'ambiente esterno , può anche aversi una **diminuzione di entropia** del S.T.

Il principio di accrescimento dell'entropia permette anche di stabilire le **condizioni di equilibrio** per un S.T. isolato .

Un sistema isolato è in equilibrio quando si trova nello stato di massima entropia .

Poiché l'intero universo costituisce sicuramente un sistema isolato l'evoluzione che esso subisce deve essere nel verso di un aumento dell'entropia , fino al raggiungimento del massimo valore che compete all'entropia dell'intero universo . Quando tale valore sarà raggiunto non sarà più possibile nessuna ulteriore trasformazione e sarà la fine di tutto . Ciò avverrà quando tutti i corpi avranno raggiunto la stessa temperatura e non saranno più possibili scambi di calore .

• Mentre nel caso di un processo reversibile la natura non mostra alcuna particolare preferenza nel condurre il S.T. da uno stato all'altro in quanto la trasformazione può svolgersi indifferentemente nelle due direzioni , nei processi reali la natura mostra una marcata preferenza a portare il S.t. nello stato di maggiore entropia .⁽¹⁶⁾

Poiché un sistema può essere sempre considerato **isolato** , pur di includervi tutti i corpi che interagiscono con esso , possiamo affermare quanto segue :

inteso l'UNIVERSO come sistema isolato , l'energia totale è costante e l'entropia aumenta continuamente e non passa due volte per lo stesso valore .

Poiché tutti i processi naturali sono irreversibili , essi comportano sempre un aumento complessivo di entropia . Il **secondo principio della termodinamica** , caratterizzando il senso di ogni trasformazione reale , può essere considerato come il **principio dell'aumento dell'entropia** .

⁽¹⁶⁾ La parola **entropia** è di origine greca ed un suo significato è **dirigersi** . Il fisico tedesco Rudolf Clausius (1822-1888) introdusse la parola **entropia** nel 1865 ricavandola da una parola greca che significava **trasformazione** e costruendola deliberatamente quanto più simile possibile alla parola energia .

Per la risoluzione di problemi riguardanti l'entropia

L'entropia S è una caratteristica di un **sistema termodinamico in equilibrio**. La variazione di entropia per un **S.T.** che passa reversibilmente da uno stato fisico i ad uno stato fisico f è definita da :

$$\Delta S = S(B) - S(A) = S_f - S_i = \left(\sum_A^B \frac{Q_i}{T_i} \right)_{\text{reversibile}} \quad [\rho]$$

La $[\rho]$ è valida soltanto per **trasformazioni reversibili**. Q_i la quantità di calore scambiata alla temperatura T_i . $S_f - S_i$ dipende solo dagli stati iniziale e finale e non dal cammino seguito per passare da i ad f .

Se un **S.T.** passa **irreversibilmente** da i ad f non si può usare l'equazione $[\rho]$ e per calcolare $S_f - S_i$ si può ricorrere al seguente stratagemma :
 • si trova un'opportuna trasformazione reversibile che connetta i con f
 • si calcola $S_f - S_i$ lungo questa trasformazione usando l'equazione $[\rho]$. Il risultato ottenuto vale anche per l'effettiva **trasformazione irreversibile** perché gli stati fisici iniziale e finale sono gli stessi.

II calcolo dell'entropia nelle trasformazioni termodinamiche

• Analogamente all'energia interna, l'entropia S di un sistema termodinamico è una **funzione dello stato del sistema** e la sua variazione per una trasformazione qualsiasi, dipende esclusivamente dagli stati iniziale e finale e non dal particolare tipo di trasformazione.

Più esplicitamente possiamo dire che : se un sistema termodinamico passa da uno stato **1** ad uno stato **2** (diverso da **1**), completamente definiti dalle variabili di stato p, V, T , la variazione di entropia $S_2 - S_1$ subita dal sistema non dipende dai particolari processi che sono intervenuti per portare il sistema da **1** a **2**, né dalla reversibilità o irreversibilità dei processi stessi. Poiché per tutti i sistemi termodinamici e per processi reversibili è sempre

$$\Delta S = S(B) - S(A) = S_f - S_i = \left(\sum_A^B \frac{Q_i}{T_i} \right)_{\text{reversibile}} \quad \text{per calcolare la variazione di entropia per una}$$

qualunque trasformazione, ci si può riferire a delle **trasformazioni reversibili** fra gli stessi stati iniziale e finale del sistema. Da un punto di vista pratico, per un calcolo siffatto, si può seguire il seguente procedimento :

- a) si stabiliscono gli stati iniziale **1** e finale **2** della trasformazione
- b) si sceglie una serie di trasformazioni reversibili che conducono da **1** a **2** e lungo le quali sappiamo calcolare la variazione di entropia
- c) si eseguono i calcoli lungo le singole trasformazioni e si sommano i risultati parziali.

Entropia di un solido o di un liquido

Si abbia un solido o un liquido in uno stato iniziale $A(V_o, T_A)$ che , attraverso una qualsiasi trasformazione , si porta nello stato finale $B(V_o, T_B)$.

Per la scarsa compressibilità dei solidi e dei liquidi si può ritenere che il volume iniziale e quello finale del corpo siano uguali . Per calcolare la **variazione di entropia** $S_A - S_B$ è sufficiente scegliere una qualsiasi trasformazione da **A** a **B** ed applicare la seguente formula , ricordando che c rappresenta il calore specifico del corpo solido o liquido ::

$$S_B - S_A = mc \ln \frac{T_B}{T_A} \quad [3]$$

$T_A > T_B \Rightarrow S_A > S_B \Rightarrow$ l' **entropia del corpo cresce** (in quanto si cede calore al corpo)

$T_A < T_B \Rightarrow S_A < S_B \Rightarrow$ l' **entropia del corpo diminuisce** (in quanto il corpo cede calore)

Poiché l'entropia di un solido o di un liquido è funzione del logaritmo della temperatura assoluta , essa crescerà abbastanza lentamente con la temperatura stessa .

• Nel caso di **cambiamenti di stato** si ha semplicemente : $S_f - S_i = \frac{m \cdot L}{T}$ [4]

dove **m** è la massa del corpo che ha cambiato il proprio stato , **L** è il **calore latente** relativo al cambiamento di stato , **T** è la temperatura assoluta durante la quale avviene il **cambiamento di fase** .

Entropia di un gas perfetto

Per un gas perfetto costituito da n moli la variazione di entropia tra due stati di equilibrio A e b si calcola applicando la seguente formula :

$$S_B - S_A = n \cdot C_{MV} \cdot \ln \frac{T_B}{T_A} + n \cdot R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} = n \cdot C_V \cdot \ln \frac{T_B \cdot V_B^{\gamma-1}}{T_A \cdot V_A^{\gamma-1}}$$

Trasformazioni isoentropiche

Se **A** e **B** appartengono ad una stessa trasformazione **adiabatica** di un gas perfetto abbiamo :

$$\boxed{T_B \cdot V_B^{\gamma-1} = T_A \cdot V_A^{\gamma-1}} \quad \text{La formula precedente diventa : } S_B - S_A = n C_V \cdot \ln 1 = 0 \quad \boxed{S_B = S_A}$$

L' **entropia di un gas perfetto , lungo una adiabatica reversibile , è costante** . Le adiabatiche reversibili sono anche **isoentropiche** .

Per trasformazioni particolari di gas perfetti le espressioni della variazione di entropia dedotte dalla [9] , utilizzando le equazioni di stato , diventano :

a) **Trasformazione isocora** ($V = \text{costante}$, $\Delta V = 0$)

$$\Delta S = S_f - S_i = n \cdot C_{MV} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

b) **Trasformazioni isobara** ($p = \text{costante}$, $\Delta p = 0$)

$$\Delta S = S_f - S_i = n C_{Mp} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

c) **Trasformazione isoterma** ($T = \text{costante}$, $\Delta T = 0$, $pV = \text{costante}$)

$$\Delta S = S_f - S_i = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} = n \cdot R \cdot \ln \frac{P_i}{P_f}$$

• Per i gas ideali vale il seguente teorema di **Gibbs** : << **L ' entropia di un miscuglio di gas ideali inerti** ⁽³⁹⁾ è data dalla somma delle entropie parziali dei gas componenti , dove per entropia parziale di un gas in un miscuglio si intende l'entropia che possiederebbe il gas , se da solo occupasse tutto il miscuglio , alla stessa temperatura . >>

⁽³⁹⁾ Gas inerti sono quei gas che non interagiscono tra di loro