

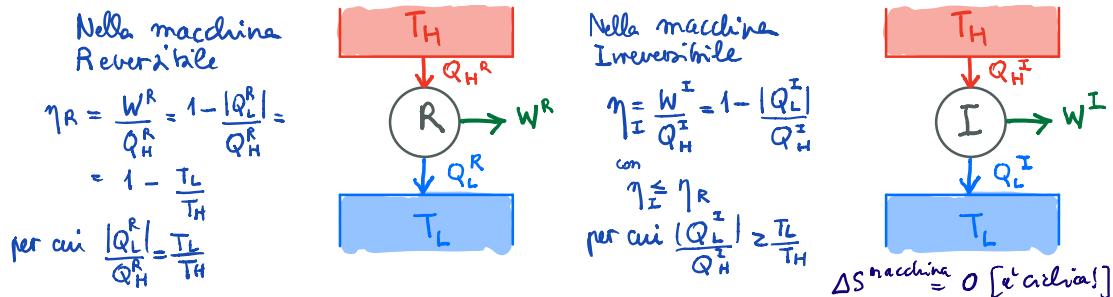
ENTROPIA e «SPRECO» ENERGETICO

L'entropia misura il grado di irreversibilità di una trasformazione per un sistema isolato (o per il sistema comprensivo del «suo» ambiente, cioè l'universo).

Ci si aspetta quindi di poter trovare un collegamento fra la variazione di entropia e la differenza fra bilanci energetici di sistemi che operano reversibilmente e irreversibilmente.

Confronto fra due macchine termiche operanti (fra la stessa coppia di serbatoi a temperature fissate) in modo reversibile / irreversibile.

Si suppone che le macchine assorbo la stessa quantità di energia termica dal serbatoio caldo per ciclo, ovvero $Q_H^{(R)} = Q_H^{(I)}$



Calcolo delle variazioni di entropia dei due sistemi (= dei due «universi»)

$$\Delta S^R = -\frac{Q_H^R}{T_H} + \frac{|Q_L^R|}{T_L} = \frac{Q_H^R}{T_H} \left(-1 + \frac{|Q_L^R|}{Q_H^R} \frac{T_H}{T_L} \right), \quad \Delta S^I = -\frac{Q_H^I}{T_H} + \frac{|Q_L^I|}{T_L} = \frac{Q_H^I}{T_H} \left(-1 + \frac{|Q_L^I|}{Q_H^I} \frac{T_H}{T_L} \right)$$

per cui $\Delta S^R = 0$ (è una macchina Reversibile) mentre $\Delta S^I \geq 0$

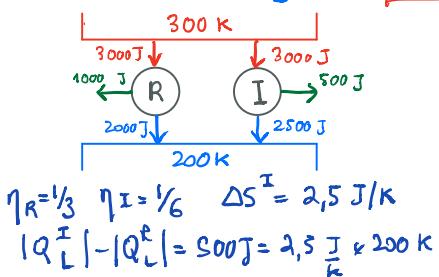
Confronto (a parità di energia rimessa) fra i lavori ottenuti per ciclo:

$$W^R = \eta_R Q_H^R, \quad W^I = \eta_I Q_H^I \quad (\text{con } Q_H^R = Q_H^I = Q_H) \Rightarrow W^R - W^I = (\eta_R - \eta_I) Q_H = \\ = \left[1 - \frac{T_L}{T_H} - 1 + \frac{|Q_L^I|}{Q_H} \right] Q_H = (Q_L^I) - T_L \frac{Q_H}{T_H} = T_L \left[\frac{|Q_L^I|}{T_L} - \frac{Q_H}{T_H} \right] = T_L \cdot \Delta S^I.$$

Vale anche che $W^R - W^I = Q_H^R - |Q_L^R| - Q_H^I + |Q_L^I| = |Q_L^I| - |Q_L^R|$

per cui $|Q_L^I| - |Q_L^R| = \Delta S^I \cdot T_L$ ovvero $\Delta S^I = \frac{|Q_L^I| - |Q_L^R|}{T_L} = \frac{Q \text{ degradato}}{T_L}$

la variazione di entropia è direttamente proporzionale (misura) la differenza (positiva) fra energia scaricata irreversibilmente e quella reversibilmente sul serbatoio freddo. È energia «spacciata» o «degradata», non recuperabile invertendo il ciclo!

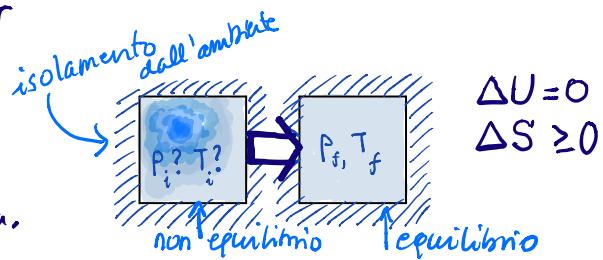


POTENZIALI TERMODINAMICI

Studio dell'evoluzione spontanea di un sistema termodinamico a partire da uno stato di non-equilibrio: ci sono i due vincoli del I e del II principio, ovvero che a energia costante (dell'universo) l'entropia non può diminuire (nell'universo).

Quindi il sistema evolve sempre nella «direzione» dell'aumento di entropia dell'universo, per cui

lo stato finale è caratterizzato dalla massima entropia compatibile con la conservazione dell'energia.



E' interessante considerare il caso (più realistico) di un sistema interagente con l'ambiente che comunque si comporta come un forzato ideale a temperatura costante T_A . In questa situazione la diseguaglianza di Clausius diventa

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T_A} = \frac{Q}{T_A} \Leftrightarrow Q \leq T_A \Delta S$$

L'energia termica è collegata all'energia interna del sistema dal I principio, $Q = \Delta U + W$, per cui

$$W \leq T_A \Delta S - \Delta U$$

Si introduce la cosiddetta ENERGIA LIBERA (o POTENZIALE TERMODINAMICO di HELMOLTZ) secondo la

$$F = U - T_A S$$

per cui vale la diseguaglianza

$$W \leq -\Delta F = \text{diminuzione di } F$$

(T_A è la temperatura dell'unico termostato a disposizione verso il quale il sistema si avvicina e raggiunge l'equilibrio termico)

Si osserva quindi che il sistema evolve (in calo) verso l'equilibrio scambiando energia (meccanica e termica) con il termostato T_A e facendo ciò diminuisce la sua ENERGIA LIBERA.

Questa diminuzione è maggiore (trass. irreversibili) o eguale (trass. reversibili) al lavoro prodotto o, in altri termini, non si può produrre più lavoro di quanto sia diminuita l'energia libera (che include infatti anche il contenuto entropico di energia «spredata»).

Se il sistema evolve senza la produzione di lavoro (transformazione a volume costante) allora

$$\Delta F \leq 0 \quad (T = \text{costante}, V = \text{costante})$$

ovvero in una trasformazione l'energia LIBERA diminuisce (non cambia se la trasformazione è reversibile).

Si può anche dire che il raggiungimento dell'equilibrio coincide con il minimo della energia libera e questo giustifica il termine «potenziale termodinamico» \Leftrightarrow minimo all'equilibrio per questa grandezza.

Nel caso di trasformazioni di un sistema idrostatico a pressione costante si può scrivere

$$W = P \Delta V \leq -\Delta F.$$

Si introduce la nuova funzione $G = F + PV = U - TS + PV$ per la quale dunque vale la diseguaglianza

$$\Delta G = \Delta F + P \Delta V \leq 0$$

Quindi sistemi che si trasformano isobaricamente a contatto con un serbatoio ideale sono tali da diminuire la funzione G , detta energia libera a pressione costante o potenziale termodinamico di Gibbs.

La funzione di Gibbs può essere scritta anche a partire da una nuova funzione di stato definita dalla

$$H = U + PV, \quad G = H - TS, \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

detta ENALPIA del sistema.

$$\text{essendo } dH = dU + PdV + Vdp = dU + \delta W + Vdp = \delta Q + Vdp$$

si vede che H misura lo scambio termico associato a trasformazioni a pressione costante,

$$dH = \delta Q_p = C_p dT = n c_p dT$$

$$\text{ovvero valgono le } c_V = \frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T} \quad c_p = \frac{1}{n} \frac{\partial H}{\partial T}$$