

Entropia

Si può introdurre una nuova funzione di stato, l'Entropia, definita così come segue:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

(Devo considerare trasformazioni reversibili quindi internamente ed esternamente invertibili).

L'Entropia, come grandezza estensiva si misura in kJ/K.

Si definisce poi l'Entropia specifica (grandezza intensiva) nel seguente modo:

$$s = S / M = \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$$

Se un sistema passa da uno stato iniziale di equilibrio ad uno stato finale di equilibrio mediante una trasformazione irreversibile la sua variazione di entropia è espressa dall'equazione:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T_{rev}}$$

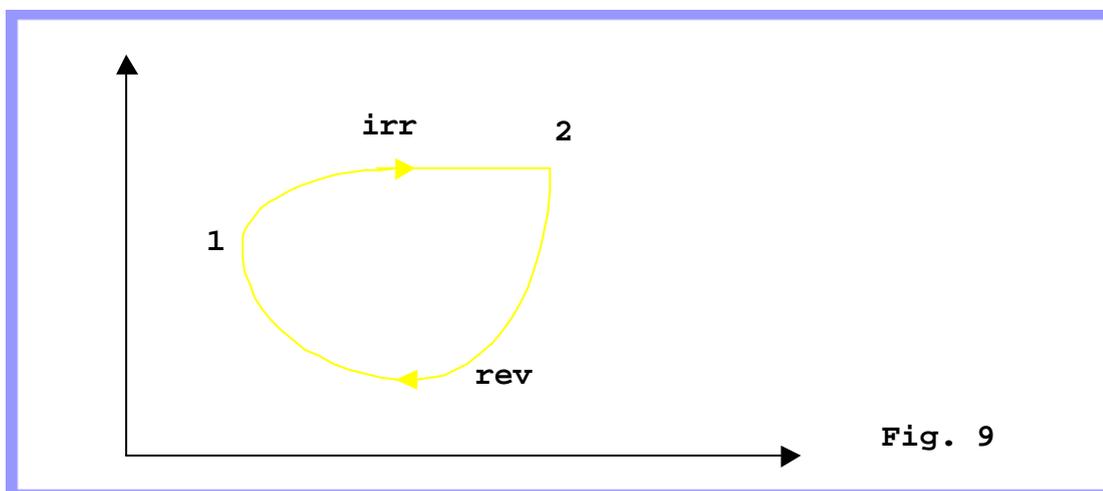
L'integrazione non viene quindi effettuata lungo la trasformazione irreversibile compiuta dal sistema; si suppone invece che il cambiamento di stato avvenga tramite una trasformazione reversibile il che è possibile se gli stati iniziale e finale del sistema sono stati di equilibrio.

Se la trasformazione invece non è internamente invertibile allora:

$$\oint \frac{dQ}{T_{serb}} = ?$$

non siamo in grado di trarre conclusioni!

Considero quindi allora un cammino costituito da una parte reversibile e da una parte irreversibile (esternamente) come in Figura 9.



Ho che:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} - \int_1^2 \frac{dQ}{T} < 0$$

e quindi ottengo:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T_{irr}} < S_2 - S_1$$

quindi posso scrivere:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} + \Delta S_I = S_2 - S_1$$

Occorre distinguere tra entropia del sistema ed entropia dell'universo: la prima è una funzione di stato che tiene conto solo di quello che accade all'interno del nostro sistema; l'entropia dell'universo, invece tiene conto sia della variazione dello stato del sistema, sia di quello degli oggetti circostanti. La differenza di entropia del sistema a seguito di un ciclo termodinamico può essere positiva, negativa o nulla. Invece $\oint dS_{universo} = 0$ per via della disuguaglianza di Clausius.

Trattazione concettuale dell'entropia

L'energia di un sistema è una proprietà che possiamo utilizzare per decidere se un determinato stato è raggiungibile o meno. Ma c'è un modo per sapere se un determinato stato è raggiungibile spontaneamente? L'entropia è una proprietà che è in grado di comportarsi come un indicatore di una trasformazione naturale e spontanea, che possa avvenire senza interventi esterni. L'entropia può essere definita in questo modo: consideriamo due stati particolari di un sistema isolato, che chiameremo stato A e stato B; se l'entropia è maggiore nello stato B allora questo può essere raggiunto spontaneamente dallo stato A del sistema. Viceversa, lo stato A non può essere raggiunto spontaneamente dallo stato B del sistema, cioè non lo possiamo raggiungere senza rompere l'isolamento del sistema. L'entropia di un sistema quindi aumenta ogni qual volta che avviene una trasformazione spontanea, mentre può diminuire nel caso di una trasformazione non spontanea, che però, proprio perché non spontanea, rompe l'isolamento del sistema. Se consideriamo l'intero Universo, dove non possono avvenire trasformazioni non spontanee (altrimenti dovremmo ammettere un altro sistema esterno all'Universo, ma noi con il termine Universo intendiamo "tutto ciò che esiste"), l'entropia non diminuisce mai, ma aumenta sempre. Anche il concetto di entropia quindi afferma l'asimmetria della natura, e può quindi essere visto come un altro aspetto del Secondo Principio della Termodinamica.

Disuguaglianza di Clausius

Consideriamo una trasformazione reversibile (passa per stati di successivo equilibrio e la posso dunque rappresentare sul diagramma $P \times V$) con un certo cammino:

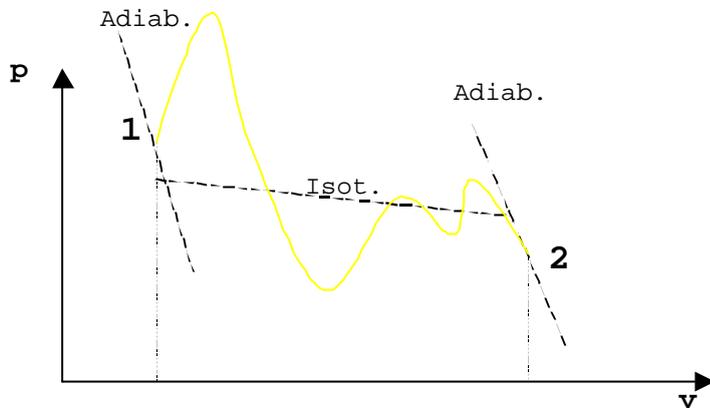


Fig.14

Considerando ora una trasformazione reversibile ciclica, è possibile rappresentare delle trasformazioni isoterme e adiabatiche in modo tale che il salto di energia interna sia lo stesso del nostro cammino; si prende cioè un cammino a zig-zag tra isoterme e adiabatiche in modo da seguire il cammino originale approssimato con tratti piccoli a piacere (per ottenere una migliore approssimazione basta avvicinare tra loro le adiabatiche connettendole con dei piccoli tratti isotermi):

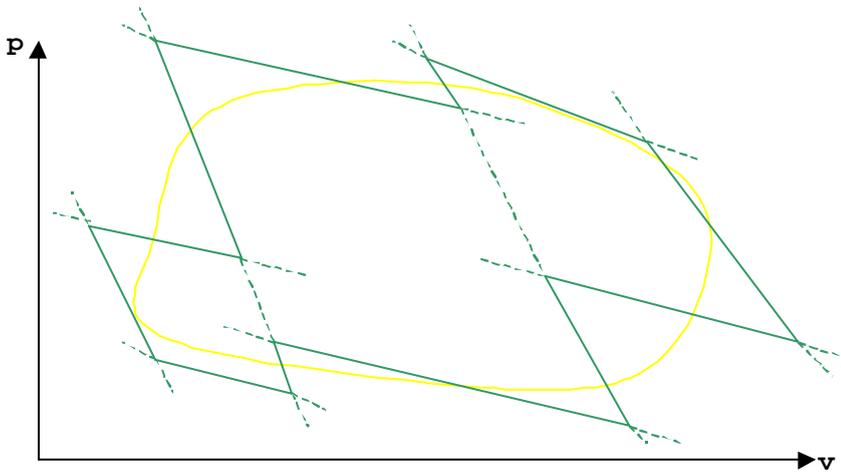


Fig.15

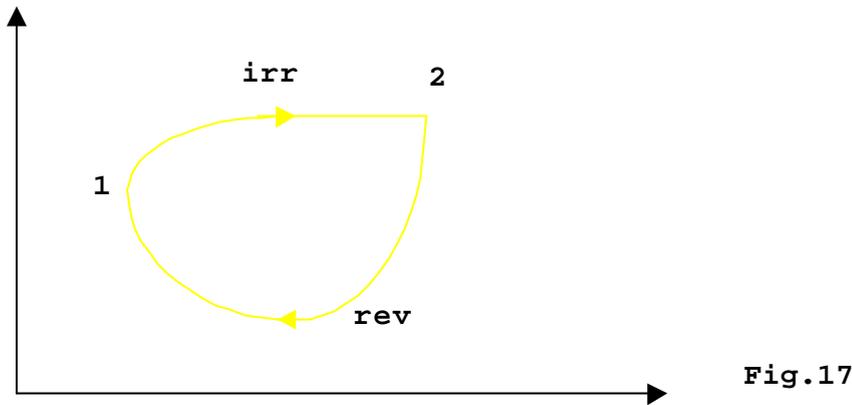
E' ovvio che lungo tutto il ciclo: $Q_{CICLO} = Q_{ISOTERME}$ ($Q_{ADIAB} = 0$ per definizione); invece lungo le isoterme vale la relazione:

$$\oint_{REV} \frac{dQ}{T} = 0 \quad (3)$$

in quanto tornando al punto di partenza è accaduto che un certo dQ è stato ceduto ma poi riacquisitato. L'espressione seguente, nota con il nome di **disuguaglianza di Clausius**, parla, paradossalmente, di integrale lungo un cammino irreversibile:

$$\oint_{IRR} \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (4)$$

Considero ora una trasformazione che va da 1 a 2 irreversibile, pur essendo fatta da stati di successivo equilibrio (ha solo irreversibilità esterna):



Ho che:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \Big|_{irr} + \int_2^1 \frac{dQ}{T} \Big|_{rev} < 0$$

con

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \Big|_{rev} = S_2 - S_1$$

allora ottengo:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \Big|_{irr} < S_2 - S_1$$

quindi posso scrivere:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \Big|_{irr} + \Delta S = S_2 - S_1$$

ΔS è detta impropriamente **produzione entropica** in quanto si afferma che se si va dal punto 1 al punto 2 lungo una trasformazione irreversibile si produce entropia, ma il concetto non è corretto perché l'entropia è una funzione di stato e non si produce; ΔS ha senso se ragiono sull'ambiente.

ΔS_u è la variazione di entropia dell'universo e si ha che:

- se il sistema compie una trasformazione reversibile (internamente ed esternamente) $\Delta S_u = 0$
- se il sistema compie una trasformazione esternamente irreversibile $\Delta S_u > 0$

Quindi utilizzando il concetto di entropia, siamo in grado di enunciare il secondo principio nella sua forma più generale:

In qualsiasi trasformazione termodinamica che evolva fra due stati di equilibrio, l'entropia dell'insieme costituito dal sistema più l'ambiente circostante può solo restare costante o aumentare. Non esiste in natura nessuna trasformazione nella quale diminuisca l'entropia totale del sistema più l'ambiente circostante.

Variazione di entropia in una adiabatica

La variazione di Entropia in una trasformazione isoentropica (adiabatica) di un gas perfetto dallo stato iniziale 1 a quello finale 2, è esprimibile in questo modo:

$$\int_1^2 ds = \int_1^2 \left(\frac{\delta q}{T} \right)_R = \begin{cases} \int_1^2 \frac{du}{T} + \frac{pdv}{T} = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \\ \int_1^2 \frac{dh}{T} + \frac{vdp}{T} = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} + R \frac{dp}{p} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_2}{p_1} \end{cases}$$

Dalla espressione del differenziale ds in due forma diverse è possibile determinare una relazione tra le coordinate termodinamiche in una trasformazione isoentropica. Ponendo ds = 0 si ottiene

$$\begin{cases} c_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dv}{v} \\ c_p \frac{dT}{T} = R \frac{dp}{p} \end{cases}$$

Dividendo termine a termine la seconda equazione per la prima si ottiene l'equazione differenziale:

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dv}{v}$$

che, integrata, fornisce $\ln p = -\ln v^\gamma + C$, da cui $pv^\gamma = \text{costante}$, l'equazione dell'adiabatica, appunto.

Pompa di calore

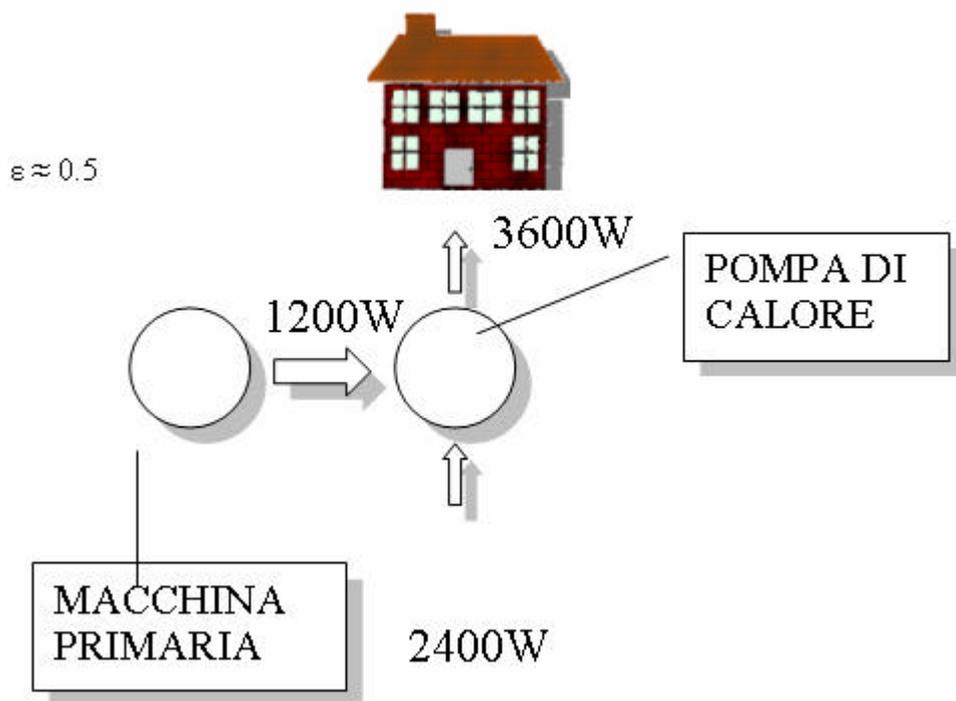
Una pompa di calore è un dispositivo che si sta diffondendo per il riscaldamento ed il condizionamento di case ed edifici. I nomi commerciali sono rispettivamente pompa di calore e macchina frigorifera. Queste non sono due macchine distinte, sono esattamente la stessa cosa, cambia il verso del funzionamento.

L'apparecchio è formato da due corpi distinti ma tecnicamente molto simili: un corpo all'esterno dell'edificio (evaporatore o batteria esterna), e uno all'interno (condensatore o diffusore). Quando si utilizza per riscaldare, il fluido circolante dentro la macchina assorbe calore dall'esterno e lo cede all'interno della struttura. Di solito il fluido consiste in un vapore a bassa pressione che, contenuto in una serpentina nella batteria al di fuori della struttura, assorbe calore dall'aria, dall'acqua o dal terreno. Il gas viene poi compresso ed entra nell'edificio come vapore caldo ad alta pressione. All'interno il gas condensa diventando liquido e cede l'energia interna accumulata. Utilizzando il condizionatore il ciclo è semplicemente invertito.

Se alla pompa di calore arrivano 1200W e il suo rendimento invernale è ad esempio $\epsilon = 3$ (consideriamo il caso di un rendimento al minimo delle potenzialità effettive della pompa di calore), i 1200W diventano 3600W di effettiva energia termica prodotta: 1200W vengono dalla centrale sotto forma di energia elettrica, mentre gli altri 2400W sono ottenuti dalle varie trasformazioni cicliche. La pompa di calore produce, a parità di immissione di energia, 3 volte il caldo che produrrebbe una stufetta elettrica. Quest'ultima, infatti per 1000W di energia elettrica (molto pregiata), produce 1000W di energia termica (poco pregiata), mentre la pompa di calore utilizza energia elettrica solo per la fase di compressione.

Considerando poi che 200W vengono dispersi lungo i tubi e 100W attraverso il camino centrale, avremo che:

$$CUC4 = \frac{1000 + 3600}{2400} = \frac{4600}{2400} = 1.917 = 191.7\%$$



Questo valore è straordinario perché viene quasi raddoppiata l'energia che si utilizza. Ci sono comunque degli handicap: la distribuzione dell'energia elettrica non avviene a costo zero e i cavi dell'alta tensione hanno delle dispersioni.

Ricordiamo ora che la macchina di Carnot può tornare indietro, cioè è reversibile, e che una macchina reversibile mantiene lo stesso rapporto $e_c = L/Q_1$. L'efficienza di una pompa di calore viene descritta da un numero detto **coefficiente di prestazione, COP**. Questo coefficiente è definito come segue:

$$COP = h_{pdc} = \frac{Q_1}{L}$$

Il rendimento di un frigorifero è invece:

$$h_f = \frac{Q_2}{L}$$

da cui:

$$C.O.P. = h_f + 1$$