



Appunti di Fisica \_I  
Secondo semestre  
Termodinamica

## Sommario

Energia inutilizzabile.....	1
Macchina reversibile.....	2
Caso di macchina irreversibile.....	2
La crescita dell'entropia.....	2
L'equilibrio termodinamico.....	3
Lavoro massimo.....	3
Energia libera .....	4
Problemino finale.....	5
Note conclusive termodinamiche sull'entropia.....	6

## Energia inutilizzabile

Una macchina termica perfetta produce il lavoro con la massima efficienza prevista dalla formula di Carnot. Nella realtà il lavoro prodotto è sempre un po' minore del previsto perché i cicli non sono mai perfettamente reversibili ed il calore reso alla sorgente a temperatura più bassa è maggiore di quello reso da una macchina reversibile operante tra le due stesse sorgenti a parità di calore prelevato dalla sorgente superiore. Questo extra calore reso dalla macchina reale in effetti poteva essere trasformato in lavoro utile, invece è lavoro praticamente perso in ogni ciclo.

Come valutare il lavoro perso? Quantitativamente calcoliamo la differenza tra il calore reso dalla macchina reale con quello reso dalla macchina perfetta. Per esempio

$$L_{p\text{rev}} = \eta Q_2 \quad L_{p\text{irrev}} = \eta' Q_2$$
$$Q_4 - Q'_4 = \Delta Q = \Delta L_p = (\eta - \eta') Q_2$$

1)

se conosci il rendimento della macchina reale conosci il lavoro perso. Dunque è un lavoro che non si produce e va a finire in calore reso alla sorgente di minor temperatura. L'energia si conserva infatti non si perde, ma è solo trasportata in un corpo (sorgente) a più bassa temperatura; (e come se questa energia fosse in uno stato meno nobile!). Se volessimo ritrasferire questo calore alla sorgente



superiore, nel caso reversibile useremo la macchina all' inverso ( pompa di calore ) con un lavoro esterno sul sistema pari a quello fornito dalla macchina nel ciclo diretto, ma nel caso irreversibile dovremmo impiegare una pompa di calore più potente; voglio dire, occorrerà un lavoro esterno maggiore di quello previsto, per pompare anche il calore in più ivi depositato nel ciclo irreversibile.

*Un termine migliore per il lavoro perduto è sicuramente quello di lavoro sprecato.*

C'è un modo più elegante per valutare questo aspetto. Consideriamo il sistema globale isolato, costituito dalla nostra macchina e dalla due sorgenti e valutiamo la variazione globale dell'entropia.

Separiamo i due pezzi, la *macchina* ed le *sorgenti* studiamo i due casi.

### Macchina reversibile

La variazione di entropia della macchina reversibile, è nulla, vedi 39.8 proprio perché vale il segno di uguaglianza. Si può semplicemente dire che lo stato iniziale e quello finale coincidono e pertanto la variazione di entropia che è una funzione di stato è nulla. L'entropia delle due sorgenti si calcola banalmente come rapporto delle calorie prelevate o rese rispetto alle stesse temperature della macchina, si cambia solo il segno globalmente, ma il risultato è ancora quello di prima, cioè è nullo. Quindi l'entropia totale del sistema "universo" globale non è cambiata.

### Caso di macchina irreversibile

Lo stato iniziale e finale della macchina ad ogni ciclo, anche se irreversibile, è esattamente sempre lo stesso, quindi anche qui la sua variazione di entropia è nulla. Per le sorgenti il discorso cambia poiché il calore  $Q'_4$  reso alla sorgente  $T_4$  è superiore di  $\Delta Q'$  rispetto a quello aspettato  $Q_4$  nel caso reversibile.

Allora calcolo la variazione dell'entropia delle sorgenti ricordando di invertire globalmente il segno:

$$2) \quad \Delta S_s = - \left( \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_4 + \Delta Q'}{T_4} \right) = - \frac{\Delta Q'}{T_4}$$

*che coincide con la variazione globale del sistema macchina più sorgenti.*

*Segue la notevole relazione*

$$L_{p\ perso} = -\Delta Q' = T_4 \Delta S_s$$

Considerando le sorgenti come parte dell'ambiente o dell'universo in cui la macchina è immersa diremo:



*In una trasformazione il lavoro perduto o sprecato è proporzionale alla variazione della entropia dell'universo, con coefficiente di proporzionalità corrispondente alla sorgente di più bassa temperatura.*

## La crescita dell'entropia

La 13) vale per un sistema isolato, comprese le sorgenti, ma va presa seriamente. In un sistema isolato vi possono essere cicli reversibili e irreversibili, nel caso di cicli reali dobbiamo ammettere che sono quasi tutti irreversibili! Dunque in un sistema isolato, ad ogni ciclo l'entropia totale del sistema è destinata a crescere, ma fino a che punto? *Cresce fino al punto in cui è massima e non può più crescere poiché nessun ciclo è più possibile e questo avviene quando si è raggiunto l'equilibrio termico del sistema.*

Ricordo il capitolo 37 in cui abbiamo già accennato al degrado dell'energia di un sistema isolato (sistema che poi potrebbe essere anche l'universo intero).

Questo aumento d'entropia è connesso, se ancora non l'avessimo capito, con l'irreversibilità dei processi naturali che portano al *degrado della energia* e in definitiva alla *perdita di disponibilità di lavoro*.

## L'equilibrio termodinamico

L'equilibrio termodinamico di un sistema isolato è stato studiato, in termini di entropia, nel capitolo passato e abbiamo capito che è connesso con lo stato di massima entropia.

*Vi sono casi più reali, dove il sistema non è perfettamente isolato dal resto dell'ambiente, anzi talvolta è in esso completamente immerso, come nella nostra atmosfera.* Resta aperto il problema di trovare alla fine lo stato di equilibrio termodinamico. Sono state individuate altre funzioni, dette in genere potenziali termodinamici, che vengono impiegate per determinare lo stato finale di equilibrio di un sistema in specifiche condizioni di lavoro.

In particolare qui nel seguito ci interesseremo della *energia libera* in trasformazioni in cui c'è una sola sorgente.

## Lavoro massimo

Ripartiamo da quanto stabilito da Clausius per la variazione di entropia in un sistema isolato costituito da una macchina e l'ambiente in cui la macchina è immersa. L'ambiente qui è immaginato come una sorgente a temperatura  $T_a$  costante che scambia calore  $Q_a$  con la macchina (quindi trasformazioni monoterme). Ora ricordando che in ogni trasformazione (qui adesso non ciclica!) di un sistema isolato l'entropia totale deve aumentare, possiamo scrivere le relazioni;



$$3) \quad \Delta S_{tot} = \Delta S_M + \Delta S_{sorg} = \Delta S_M - \frac{Q_a}{T_a} \geq 0 \quad \text{da cui segue}$$
$$\Delta S_M \geq \frac{Q_a}{T_a} = \frac{\Delta U - L}{T_a}$$

che ci da per il lavoro una espressione in termini della variazione di U e S del fluido:

$$3a) \quad L \geq (\Delta U - T_a \Delta S_M) \quad \text{ovvero} \quad L_p \leq (T_a \Delta S_M - \Delta U)$$

ed il segno uguale vale solo per trasformazioni reversibili.

Quindi si tratta di trasformazioni *monoterme* in cui il sistema sta a contatto, sempre o in parte, con una sola sorgente e fra l'altro la temperatura finale del sistema può differire da quella della sorgente! Per esempio una trasformazione isoterma seguita da una adiabatica.

La 3a) ci dice che il lavoro fatto dalle forze di pressione (o del sistema) è *limitato dalla differenza tra la quantità  $T_a \Delta S_M$  e la variazione di energia interna*.

Attenzione qui, a differenza del ciclo di Carnot,

- c'è una sola sorgente!
- questo non è un ciclo, se lo fosse, sarebbe un ciclo monoterme con lo stato finale ed iniziale corrispondente e pertanto con variazione di U e S nulle. La 3) si ridurrebbe a  $L_p \leq 0$  in accordo con il postulato di Lord Kelvin.

Ritornando alla nostra trasformazione, possiamo calcolare il lavoro effettuato direttamente sempre come bilancio energetico tra il calore scambiato con la sorgente nella trasformazione veramente avvenuta e la variazione della energia interna del sistema.

$$4) \quad L_p = Q - \Delta U$$

D'altra parte il lavoro massimo è dato dalla formula 3a) di sopra quando la trasformazione è reversibile:

$$5) \quad L_{pmax} = (T_a \Delta S_M - \Delta U)$$

Allora anche in questo caso, cioè macchina immersa in ambiente esterno e non isolata, possiamo calcolare una sorta di "lavoro perduto" come



$$6) \quad L_{pmax} - L_p = T_a \Delta S_M - Q_a$$

che possiamo esprimere in funzione delle variazioni di entropia del sistema più quella della sorgente, infatti :

$$7) \quad \Delta S_{sorg} = -\frac{Q_a}{T_a} \quad segue \quad Q_a = -T_a \Delta S_{sorg}$$
$$L_{pmax} - L_p = T_a \Delta S_M - Q_a = T_a \Delta S_M - T_a \Delta S_{sorg} = T_a \Delta S_{tot} \geq 0$$

poiché Il sistema fluido più sorgente è isolato e la variazione della sua entropia può essere solo positiva, allora il lavoro  $L_p$  non può superare il lavoro massimo indicato dalla 5).

### Energia libera

La temperatura iniziale e finale della sorgente è costante.

In questo caso esiste una funzione di stato  $F=U-TS$  detta *energia libera di Helmholtz* la cui differenza tra i due valori che essa assume sugli stati iniziale e finale del sistema esprime il massimo lavoro che il fluido è in grado di fare.

Durante la trasformazione la temperatura del fluido, se definita, può essere diversa da quella della sorgente, mentre deve essere esattamente quella della sorgente alla fine del cammino.

$$8) \quad L_p \leq -\Delta F \quad oppure \quad L \geq \Delta F$$

Nel caso di una *trasformazione isoterma reversibile* si ha una relazione ancora più puntuale

$$9) \quad L = \Delta F$$

in cui  $F$  gioca un ruolo simile alla funzione potenziale della meccanica e  $L$  il lavoro fatto dalle forze del campo sul sistema.

Per ritornare al problema dell'equilibri termico, nei casi di sistemi non isolati, ma interagenti con una sorgente o semplicemente immersi in un ambiente a temperatura costante, possiamo trovare l'equilibrio termico, individuando le condizioni che minimizzano la funzione  $F$ . è come dire che per trovare il punto di equilibrio termico basta individuare lo stato del sistema in cui  $dF = 0$  e quindi nessun lavoro è più permesso.



## Problemino finale

Due corpi di pari capacità termica (sistema isolato) hanno temperatura  $T_A$  e  $T_B$ . Quanto lavoro possiamo estrarre dal sistema?

I due corpi hanno inizialmente una temperatura di  $T_a$  e  $T_b$ , mentre all'equilibrio sono a temperatura  $T_f$ . La variazione dell'entropia è

$$21) \quad \Delta S = C \log \frac{T_f}{T_a} + C \log \frac{T_f}{T_b} = C \log \frac{T_f^2}{T_a T_b}$$

e deve essere maggiore od uguale a zero, ovvero  $T_f \geq \sqrt{T_a T_b}$

Il lavoro, visto che il sistema è termicamente isolato, dipende solo dalla variazione totale della energia interna

$$L_p = -\Delta U = C(T_a + T_b - 2T_f)$$

e aumenta al diminuire della temperatura finale.

Il risultato migliore, cioè il massimo del lavoro, è per  $T_f = \sqrt{T_a T_b}$  !

Con una variazione nulla dell'entropia, che sta ad indicare che la trasformazione che porta il *sistema in uno stato di equilibrio è reversibile*, La temperatura finale è minore di quella ottenuta mettendo i due corpi semplicemente a contatto, come nell'esercizio simile del capito precedente. Qui si raffredda di più il sistema che nel vecchio caso poiché si sfrutta tutta l'energia libera disponibile!

22)

*Nota:*

Seguendo questo concetto possiamo trovare lo stato di equilibrio termico di un qualsiasi sistema *isolato* imponendo proprio la condizione che il sistema vada nello stato di massima entropia.

## Note conclusive termodinamiche sull'entropia

Intanto dobbiamo notare che tre concetti fondamentali sono legati a particolari grandezze fisiche.



*principio dell'equilibrio termico*  $\Leftrightarrow$  *temperatura*  
*primo principio*  $\Leftrightarrow$  *energia interna*  
*secondo principio*  $\Leftrightarrow$  *entropia*

Come è già stato accennato, il terzo punto è forse quello più ricco di conseguenze importanti. *La crescita dell'entropia nell'universo è il segnale dell'irreversibilità dei complessi processi naturali e stabilisce la direzione del tempo.*

Le impossibilità derivate dal secondo principio trovano nell'entropia una espressione quantitativa, che ci permette di valutare il lavoro perduto e quindi la degradazione della energia fino ad un punto di totale incapacità di produrre lavoro, *l'equilibrio termico.*

E non è un problema di puro trasferimento di calore, abbiamo infatti visto che nella espansione adiabatica irreversibile di un gas nel vuoto, gli stati iniziali e finali hanno diversa entropia. Ma è proprio per questo che avviene una trasformazione adiabatica irreversibile, lo stato iniziale ha una entropia minore di quella finale quando il gas si trova distribuito in un volume maggiore.

**GmP**