

6) Esempi di variazioni di entropia: gas perfetto

per calcolare la variazione di entropia di n moli di un gas perfetto

che passano dallo stato A (p_A, V_A, T_A) allo stato B (p_B, V_B, T_B)

si dovrà utilizzare una trasformazione – **reversibile** – che colleghi

lo stato A a quello B

per il primo principio della termodinamica $Q = \Delta U + L$ dunque

la quantità infinitesima di calore scambiato nella trasformazione sarà

$$dQ = nc_v dT + dL$$

• per una trasformazione reversibile il lavoro termodinamico è $dL = pdV$

• dall'equazione di stato del gas perfetto si ha $p = \frac{nRT}{V}$

$$\Rightarrow dL = \frac{nRT}{V} dV$$

assumendo c_V costante ed integrando

si ha
$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}_{Rev} = \int_A^B n c_V \frac{dT}{T} + \int_A^B nR \frac{dV}{V}$$

in conclusione:

$$\Delta S = S_B - S_A = n c_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Nota bene : viste le proprietà del logaritmo si può definire l'entropia del gas perfetto

a meno di una costante additiva come

$$S = nc_V \ln T + nR \ln V + \text{costante}$$

infatti $S_B - S_A =$

$$= nc_V \ln T_B + nR \ln V_B - (nc_V \ln T_A + nR \ln V_A)$$

$$= (nc_V \ln T_B - nc_V \ln T_A) + (nR \ln V_B - nR \ln V_A)$$

$$= nc_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

da
$$\Delta S = nc_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

utilizzando l'equazione di stato e la relazione di Mayer si ottengono

le espressioni alternative

$$S_B - S_A = nc_V \ln \frac{P_B}{P_A} + nc_p \ln \frac{V_B}{V_A}$$

e
$$S_B - S_A = nc_p \ln \frac{T_B}{T_A} - nR \ln \frac{P_B}{P_A}$$

in particolare se la trasformazione reversibile utilizzata fosse :

isoterma $T_A = T_B \Rightarrow \Delta S = S_B - S_A = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$

o anche $S_B - S_A = -nR \ln \frac{P_B}{P_A}$

isocora $V_A = V_B \Rightarrow \Delta S = S_B - S_A = nc_V \ln \frac{T_B}{T_A}$

o anche $S_B - S_A = nc_V \ln \frac{P_B}{P_A}$

isobara $p_A = p_B \Rightarrow \Delta S = S_B - S_A = nc_p \ln \frac{V_B}{V_A}$

o anche $S_B - S_A = nc_p \ln \frac{T_B}{T_A}$

la variazione di entropia di un gas ideale dipende da due sole coordinate termodinamiche e si può determinare utilizzando *una qualsiasi* delle precedenti espressioni ***indipendentemente*** dalla trasformazione realmente avvenuta tra A e B

se la trasformazione effettuata dal gas perfetto fosse **adiabatica reversibile**

$$dQ = 0 \quad \text{e} \quad \Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}_{Rev} = 0 \quad \text{quindi} \quad S_B = S_A$$

le trasformazioni **adiabatiche reversibili** di un gas perfetto sono **isoentropiche**

in generale un sistema che compia trasformazioni adiabatiche e' per assunzione

termicamente isolato dall'ambiente circostante quindi l'ambiente non scambia

calore ma soltanto lavoro percio' $\Delta S_{amb} = 0$ e dato che

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} \quad \text{riesce} \quad \Delta S_{sist} \equiv \Delta S_{univ}$$

Trasformazioni adiabatiche irreversibili

una particolare trasformazione adiabatica irreversibile è l'espansione libera del gas perfetto che è una trasformazione adiabatica ed è allo stesso tempo isoterma durante questa trasformazione non c'è equilibrio meccanico ed il gas è isolato dall'ambiente quindi non produce lavoro né scambia calore con l'ambiente

nel caso di trasformazioni isoterme si ha : $S_B - S_A = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$

e visto che $V_B > V_A$ risulta $S_B > S_A$ ossia $\Delta S > 0$

ma nelle trasformazioni adiabatiche si ha $\Delta S_{sist} \equiv \Delta S_{univ}$

dunque $\Delta S_{univ} > 0$ come effettivamente deve essere

per qualunque trasformazione irreversibile

Backup Slides