Produzione di entropia e Lavoro perduto in un semplice processo irreversibile.

Franco di Liberto
Dipartimento di Scienze Fisiche Università di Napoli "Federico II"
INFN- Sezione di Napoli, Cnism-CNR-INFM, Unità di Napoli
diliberto@na.infn.it
tel. + 39 081 676486 - fax + 39 081 676346

Riassunto
Nei processi irreversibili c'è produzione di entropia, π , ed energia dissipata (o Lavoro perduto) W_{Lost} . In questo articolo, si analizza la relazione tra queste quantità relativamente al passaggio spontaneo di calore tra una sorgente calda T_1 ed una fredda T_2 . Viene mostrato che si possono definire diversi W_{Lost} . Il più grande dei quali è per noi il giusto W_{Lost} . Viene anche mostrato che lo stesso accade per le macchine termiche irreversibili e per trasformazioni meno semplici come l'espansione adiabatica irreversibile di un gas ideale.

Abstract
In the irreversible processes there is entropy production, π and dissipated energy (or lost Work), W_{Lost} .In this paper we analyse the relation between such quantities for the irreversible process in which some heat flows spontaneously from an hot heat source T_1 to a colder one T_2 . We show that one can define different lost works. The biggest is for us the true Lost Work. It is also shown that the same happens for the irreversible heat engines and for some complex process like the irreversible adiabatic expansion of an ideal gas.

1-Introduzione: flusso spontaneo di calore e la produzione di entropia

La produzione di entropia è un argomento affascinante, in tanti ci lavorano [1-31] . Negli ultimi anni questo argomento ha avuto un ruolo decisivo, sia teorico che sperimentale, nel processo di massimizzazione dell'efficienza delle macchine termiche. [8-18], e va acquistando sempre maggiore rilievo in un'epoca in cui l'energia è diventata un bene sempre più prezioso ed in cui evitare lo "spreco delle risorse" appare un obbligo per tutti.[1]

[1] Forse questo è il motivo per cui ci appare intollerabile assistere alla rovina di beni artistici ed architettonici, alla "fuga dei cervelli" e ad altre forme di spreco di risorse umane oltre che materiali

In questo articolo si indagano le connessioni tra produzione di entropia e dissipazione di energia.
Tra i processi in cui c'è produzione di entropia possiamo individuare due grosse classi:

1) la classe dei processi spontanei, tipo "scarica di un condensatore" nella quale rientrano processi quali l'espansione irreversibile isoterma (o adiabatica) di un gas ideale ed i processi ciclici delle macchine termiche non reversibili.

2) la classe dei processi tipo "carica di un condensatore" quali la compressione irreversibile isoterma (o adiabatica) di un gas ideale ed i processi ciclici delle pompe di calore non reversibili.

Tutte le volte che c'è una produzione di entropia c'è "energia dissipata".
L' energia dissipata può essere di due tipi:

1) energia che era disponibile e non abbiamo saputo usarla, l'abbiamo "dissipata", sprecata, inutilizzata. La avevamo a portata di mano ma non siamo stati abbastanza accorti da usarla tutta. Questo tipo di energia dissipata è presente nei processi spontanei e la chiamiamo Lavoro perduto, W_{Lost}

2) energia che abbiamo usato con leggerezza, cioè ne abbiamo usata troppa per ottenere un risultato che avremmo potuto ottenere con minore dispendio di risorse. Quest'altro tipo di energia dissipata la chiamiamo Lavoro in eccesso o Eccesso di lavoro, W_{EXTRA} [26].

In questo articolo ci interessiamo solo del primo tipo di produzione di entropia e cerchiamo quale sia la giusta relazione tra entropia prodotta e Lavoro perduto.
L'entropia è una grandezza estensiva [1,2,23] e nei trasferimenti tra sistemi può solo aumentare o rimanere inalterata [24-33].
L'esempio che meglio illustra la relazione tra lavoro perduto e produzione di entropia è il flusso spontaneo di calore tra due sorgenti.[2]

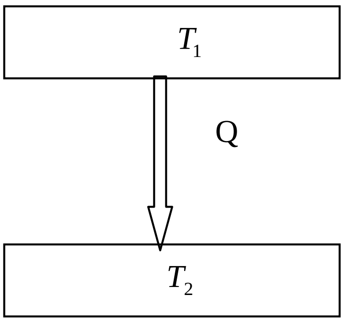

Fig. 1 Flusso spontaneo di calore tra due sorgenti

Siano T_1 e T_2 sono due termostati a temperatura fissa con $T_1 > T_2$.
Il processo nel quale una quantità di calore Q>0 fluisce da quello caldo a quello freddo, è ovviamente un processo irreversibile: dal termostato T_1 parte dell'entropia $\Delta S_{up} = \frac{Q}{T_1}$ ed al secondo arriva una quantità maggiore di entropia, $\Delta S_{down} = \frac{Q}{T_2}$.
Poiché $\Delta S_{down} > \Delta S_{up}$ c'è stata, evidentemente una creazione di Entropia, infatti.

$$\pi_U \equiv \Delta S_U = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0 \qquad (1)$$

---

[2] In Appendice c'è un commento sulla produzione di entropia in tal caso.

La situazione è diversa nel caso di passaggio reversibile di calore tre due sorgenti $T_1 > T_2$

Per realizzare tale passaggio occorre una macchina termica reversibile (per esempio una macchina di Carnot a gas ideale che operi ciclicamente tra le due sorgenti)

In tale processo ciclico reversibile le quantità di calore scambiate Q_1 e Q_2 sono diverse tra loro , non c'è produzione di entropia , $\pi_U = \frac{Q_1}{T_2} - \frac{Q_2}{T_1} = 0$ ed il lavoro reversibile fatto dalla macchina sarà

$$W_{\mathrm{Re}v} = Q_1 - Q_2 = \frac{Q_1}{T_1}(T_1 - T_2) = \frac{Q_2}{T_2}(T_1 - T_2) \qquad (2)$$

Questa relazione mostra che nel processo ciclico reversibile l'entropia che esce dalla sorgente T_1 arriva inalterata alla sorgente T_2 .

Infatti, nei processi ciclici reversibili non si crea entropia ed il lavoro fatto è dovuto al trasferimento di entropia dalla sorgente calda a quella fredda, così come nei vasi comunicanti il fluido passa dall'alta pressione alla bassa pressione o come la carica elettrica nei conduttori passa dal potenziale alto a quello basso. [1,28-30]

Osserviamo che, invece, che nel flusso spontaneo di calore tra le due sorgenti c'è stata la produzione di entropia (1) e non è stato fatto alcun lavoro. Disponendo di una macchina reversibile, questa, operando ciclicamente, avrebbe potuto effettuare un lavoro $W_{\mathrm{Re}v}$. Tale lavoro è andato perduto e pertanto lo indichiamo con W_{Lost} .

Dunque in questo caso $W_{Lost} = W_{\mathrm{Re}v}$

In generale per un qualunque processo irreversibile, in cui venga prodotto del lavoro W , si ha

$$W_{Lost} = W_{\mathrm{Re}v} - W \qquad (3)$$

in questo caso $W = 0$.

Per il calcolo di W_{Lost} occorre dunque calcolare $W_{\mathrm{Re}v}$, ma quale è il processo reversibile che deve eseguire la macchina?

Ci sono due possibili processi ciclici reversibili corrispondenti al processo spontaneo in cui l'energia Q fluisce dalla sorgente calda alla sorgente fredda:

a) quello in cui si sottrae da T_1 la quantità di calore Q e si cede a T_2 la quantità inferiore

$Q_{down} = \frac{T_2}{T_1} Q$ e nel quale la macchina farà il lavoro

$$W^a_{\mathrm{Rev}} = Q - Q_{down} = \frac{Q}{T_1}(T_1 - T_2) \qquad (4)$$

b) quello in cui si cede a T_2 la quantità di calore Q e si sottrae a T_1 la quantità $Q_{Up} = \frac{T_1}{T_2} Q$

nel quale la macchina farà il lavoro

$$W^b_{\mathrm{Rev}} = Q_{Up} - Q = \frac{Q}{T_2}(T_1 - T_2) \qquad (5)$$

Cosa differenzia i due processi?

La quantità di lavoro prodotto nel primo processo reversibile è inferiore a quella prodotta nel secondo. Il salto di temperatura è lo stesso in entrambi i casi, ma la quantità di entropia che viene trasferita dalla sorgente T_1 alla sorgente T_2 è minore nel primo processo, cioè il processo di tipo b) è quello in cui viene trasferita da T_1 a T_2 una maggiore quantità di entropia ed è anche quello in cui si sottrae alla sorgente T_1 una maggiore quantità di calore

Dunque $W^b_{\mathrm{Rev}} > W^a_{\mathrm{Rev}}$ e quindi $W^b_{Lost} > W^a_{Lost}$

Le due espressioni del lavoro perduto, W_{Lost} , sono entrambe in relazione con la produzione di entropia $\pi_U = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = \frac{Q}{T_2 T_1}(T_1 - T_2)$

infatti

$$W^b_{Lost} = W^b_{\mathrm{Rev}} = Q_{Up} - Q = \frac{Q}{T_2}(T_1 - T_2) = T_1\, \pi_U \qquad (6)$$

$$W^a_{Lost} = W^a_{\mathrm{Rev}} = Q - Q_{down} = \frac{Q}{T_1}(T_1 - T_2) = T_2\, \pi_U \qquad (7)$$

Solitamente nei testi universitari [6] si fa riferimento solo alla (7), forse tratti in inganno dalla seguente scrittura della produzione di entropia

$$\pi_U = \Delta S_U = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = \frac{Q}{T_2}(1 - \frac{T_2}{T_1}) = \frac{1}{T_2}\left[Q(1 - \frac{T_2}{T_1}) \right]$$

dove il termine nelle quadre rappresenta W^a_{Rev} cioè il lavoro fatto da una macchina termica reversibile che riceve il calore Q dalla sorgente T_1 .

Invece dalla analisi appena fatta appare che la (6) (che rappresenta la maggiore energia dissipata) sia l'espressione giusta per esprimere in generale il W_{Lost} , poiché il processo ciclico di *tipo b)* è quello in cui c'è un maggiore trasferimento di entropia, quello in cui abbiamo a portata di mano una maggiore quantità di energia.

Questo risultato è, d'altronde coerente con quanto si fa solitamente nell'analisi del W_{Lost} relativamente all'esempio emblematico dell'espansione isoterma irreversibile di un gas ideale (A→B). In tale semplice processo del calore Q fluisce dalla sorgente T al gas ideale. C'è dunque una riduzione di entropia della sorgente ($-\frac{Q}{T}$) e c'è un aumento di entropia del gas

$\Delta S_{gas} = \int_A^B \frac{\delta Q_{\mathrm{Re}v}}{T} = \int_A^C \frac{PdV}{T} = R\ln\frac{V_B}{V_A}$, la produzione di entropia totale è pertanto

$\pi_U \equiv \Delta S_U = R\ln\frac{V_B}{V_A} - \frac{Q}{T} > 0$ cioè nel sistema si ritrova più entropia di quanta ne sia stata sottratta alla sorgente .

Per questo processo anche i testi piu riduttivi [6] pongono $W_{Lost} = T\Delta S_U = RT\ln\frac{V_B}{V_A} - Q$.

E' evidente che il W_{Lost} così calcolato è il lavoro perduto rispetto al processo reversibile che sottrae alla sorgente la stessa quantità di entropia che viene fornita al sistema (processo di *tipo b)*), cioè quello in cui si sottrae alla sorgente una quantità di calore maggiore di quella effettivamente sottratta nel processo irreversibile. Il relativo processo di tipo a) sarebbe quello che fornisse al sistema la stessa entropia che viene sottratta alla sorgente, cioè quello in cui si sottraesse alla sorgente la quantità di calore Q, quella sottratta nel processo irreversibile [34]

Insomma anche in questo caso emblematico W_{Lost} viene calcolato rispetto al processo reversibile che trasferisce la maggiore quantità di entropia e che sottrae alla sorgente una maggiore quantità di calore.

Questo rafforza la validità della posizione

$$W_{Lost} = W^b_{Lost} = Q_{Up} - Q = \frac{Q}{T_2}(T_1 - T_2) = T_1\,\pi_U \ .$$

Relazione che è stata recentemente trovata anche nell'analisi di W_{Lost} in alcuni semplici processi irreversibili [2].

In questa prima sezione dunque abbiamo analizzato W_{Lost} per un semplice processo irreversibile. I processi ciclici usati sono stati necessari per valutare il lavoro perduto.

Nella prossima sezione analizziamo alcuni processi ciclici non reversibili, cioè le macchine termiche non reversibili.

2- Produzione di entropia nelle macchine termiche non reversibili

Considerazioni analoghe a quelle riportate nella **Sez. 1** si possono fare per le macchine termiche non reversibili.

Data una macchina termica non reversibile che operi tra le sorgenti T_1 e T_2 , il lavoro da essa realizzato sarà $W = Q_1 - Q_2$, Sia, ad esempio, $T_1 = 300K$, $T_2 = 273K$, $Q_1 = 300Cal$ e $Q_2 = 290\,Cal$ avremo $W = 10\,Cal = 41{,}8J$.

L'entropia che arriva a T_2 , cioè $\frac{Q_2}{T_2} = 1{,}062\ Cal / K$, è maggiore di quella che parte da T_1. C'è dunque una produzione di entropia

$$\pi_U = \Delta S_U = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \tag{8}$$

Nell'esempio

$$\pi_U = \Delta S_U = 0{,}062\,Cal / K \tag{8bis}$$

Il rendimento di questa macchina termica non reversibile è

$$\eta_{irrev} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{10}{300} = 3{,}3\ \%$$

Il rendimento della macchina termica reversibile corrispondente sarà

$$\eta_{\mathrm{Re}\,v} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{27}{300} = 9\ \%$$

Vogliamo trovare il Lavoro perduto, cioè l'energia che avevamo a portata di mano e non abbiamo utilizzato.

Dalla relazione (3) cioè $W_{Lost} = W_{\mathrm{Re}\,v} - W$, bisogna vedere quanto lavoro potevamo ottenere usando la macchina reversibile nelle stesse condizioni.

E' chiaro che abbiamo due alternative:

a) fare eseguire alla macchina reversibile un processo (ciclico reversibile) in cui essa assorbe dalla sorgente T_1 la quantità di calore $Q_1 = 300Cal$ e cede alla sorgente T_2 la quantità di calore $Q_2^{\mathrm{Rev}} = Q_1 \frac{T_2}{T_1} = 273Cal$ ed in cui, quindi, fa un lavoro $W^a_{\mathrm{Re}\,v} = Q_1 - Q_2^{\mathrm{Re}\,v} = 27Cal$

b) fare eseguire alla macchina reversibile un processo (ciclico reversibile) in cui essa cede a T_2 la quantità $Q_2 = 290\,Cal$ ed assorbe da T_1 la quantità di calore $Q_1^{\mathrm{Rev}} = Q_2 \frac{T_1}{T_2} = 318{,}68Cal$

e fa, quindi, un lavoro $W^b_{\mathrm{Re}\,v} = Q_1^{\mathrm{Re}\,v} - Q_2 = 28{,}68Cal$.

Nel processo a) abbiamo $W^a{}_{Lost} = 17\,Cal$, nel processo b) abbiamo $W^b{}_{Lost} = 18{,}68Cal$

Appare evidente che il Lavoro perduto è $W^b{}_{Lost}$.

Vogliamo ora trovare la relazione tra W_{Lost} e π_U. Ricaviamo Q_2 dalla relazione (8), cioè $Q_2 = T_2(\pi_U + \frac{Q_1}{T_1})$ e sostituiamolo nell'espressione del lavoro :

$$W = Q_1 - Q_2 = Q_1 - \frac{Q_1}{T_1}T_2 - T_2\,\pi_U = \frac{Q_1}{T_1}(T_1 - T_2) - T_2\pi_U \tag{9}$$

che, con i valori dell'esempio dà il seguente risultato:

$$W = 10Cal = \frac{Q_1}{T_1}(T_1 - T_2) - T_2\,\pi_U = 27Cal - 17Cal \tag{9bis}$$

Il primo termine a destra nelle relazioni (9) è il lavoro della macchina reversibile che fa il processo *a)* cioè che trasporta l'entropia $\Delta S_{up} = \frac{Q_1}{T_1}$ dalla sorgente T_1 alla sorgente T_2 e il secondo termine $T_2\pi_U$ rappresenta il lavoro perduto rispetto al processo *a)* cioè W^a_{Lost} .

Parimenti dalla (8) per Q_1 abbiamo $Q_1 = T_1(\frac{Q_2}{T_2} - \pi_U)$

$$W = Q_1 - Q_2 = \frac{Q_2}{T_2}T_1 - Q_2 - T_1\,\pi_U = \frac{Q_2}{T_2}(T_1 - T_2) - T_1\pi_U \tag{10}$$

che, con i valori dell'esempio dà il seguente risultato

$$W = 10Cal = \frac{Q_2}{T_2}(T_1 - T_2) - T_1\pi_U = 28{,}68Cal - 18{,}68Cal \tag{10bis}$$

Il primo termine a destra nelle relazioni (10) è il lavoro della macchina reversibile che fa il processo *b)* cioè che trasporta l'entropia $\Delta S_{down} = \frac{Q_2}{T_2}$ dalla sorgente T_1 alla sorgente T_2 e il secondo termine $T_1\pi_U$ rappresenta il lavoro perduto rispetto a tale processo cioè W^b_{Lost} .

Abbiamo dunque visto che alla macchina termica non reversibile data corrispondono due possibili processi per la macchina termica reversibile corrispondente. Per il processo *b)* il lavoro reversibile prodotto è maggiore e dunque è maggiore il lavoro perduto; quindi, anche in questo caso è naturale porre

$$W_{Lost} = W^b_{Loat} = T_1\,\pi_U \tag{11}$$

3-Analisi di π e W_{Lost} in una espansione adiabatica irreversibile

In questa sezione vogliamo mostrare che le analisi delle sezioni precedenti si possono applicare anche al caso, più complesso, di una espansione adiabatica irreversibile (A→B) di un gas ideale.

Sia W il lavoro fatto dal gas nella trasformazione data. Dalla relazione generale (3), $W_{Lost} = W_{\mathrm{Re}\,v} - W$ è chiaro che per calcolare il Lavoro perduto bisogna scegliere un processo reversibile che vada dallo stato A allo stato B e calcolare il relativo $W_{\mathrm{Re}\,v}$. Per ciascun processo reversibile avremo il relativo W_{Lost}. Le singole determinazioni sono dunque semplici, invece per il calcolo di esse in termini della produzione di entropia, calcolo che riportiamo a fine sezione, dobbiamo usare una relazione dimostrata altrove [2].

Consideriamo un caso concreto

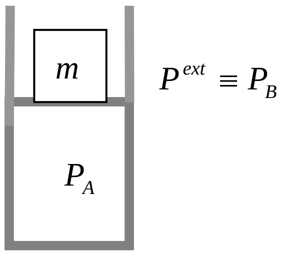

Fig 2 Cilindro adiabatico e gas ideale nello stato A

Supponiamo di avere un cilindro termicamente isolato. In esso è contenuto una mole di gas ideale mono-atomico che è tenuto alla pressione $P_A = 4P_B = 4P^{ext}$ mediante una massa *m* sul pistone mobile di massa trascurabile e sezione Σ. Sia V_A il suo volume iniziale del gas e $T_A = \dfrac{P_A V_A}{R}$ la sua temperatura iniziale. La massa viene tolta dal pistone, il gas fa un'espansione adiabatica irreversibile ed arriva al volume V_B ed alla pressione $P_B = P^{ext}$. Poiché non c'è stato scambio di calore, il lavoro irreversibile fatto dal gas nell'espansione è

$$W = P^{ext}\Sigma \frac{(V_B - V_A)}{\Sigma} = -\Delta U_{sys} = -C_V\,(T_B - T_A) = C_V\,(T_A - T_B)$$

In questo caso i processi reversibili corrispondenti sono infiniti! Limitiamoci a considerare solo due di essi, riportati in Figura 3:

1) l'isoterma reversibile (che inizia dallo stato A e termina nello stato C a volume $V_C = V_B$) + l'isocora reversibile che va da C a B.

2) l'isobara reversibile (che va dallo stato A allo stato E con volume $V_E = V_B$) + l'isocora reversibile che va da E a B.

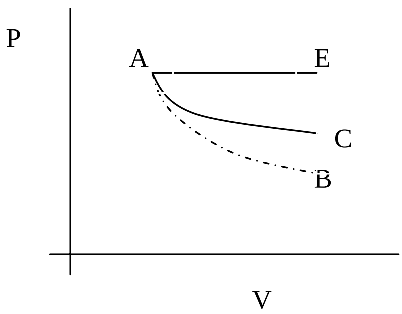

Figura 3 L'adiabatica irreversibile A--> B è tratteggiata

Per realizzare tali processi reversibili occorrono sorgenti termiche con $T_E \geq T \geq T_B$ e occorre che la massa M sia divisibile in elementi infinitesimi *dm*.

Per il processo 1), poiché non c'è lavoro lungo l'isocora (C→B), abbiamo

$$W^{1)}_{\mathrm{Re}\,v} = \int_A^B PdV = \int_A^C PdV = RT_A \ln\frac{V_C}{V_A}$$

Il lavoro perduto è dunque, per il processo 1)

$$W^{1)}_{Lost} = W^{1)}_{\mathrm{Re}\,v} - W = RT_A \ln\frac{V_B}{V_A} - C_V\,(T_A - T_B) \tag{12}$$

Per il processo 2), poiché non c'è lavoro lungo l'isocora (E→B), abbiamo solo lavoro lungo l'isobara reversibile (A→E).

$$W^{2)}_{\mathrm{Re}v} = \int_A^E PdV = P_A \int_A^E dV = P_A (V_E - V_{A)})$$

E poichè $V_E = V_B$ il lavoro perduto in tale processo è

$$W^{2)}_{Lost} = W^{2)}_{\mathrm{Re}\,v} - W = P_A (V_B - V_A) - C_V\,(T_A - T_B) \tag{13}$$

Ovviamente

$$P_A (V_B - V_A) > RT_A \ln\frac{V_B}{V_A}$$

e quindi

$$W^{2)}_{Lost} \geq W^{1)}_{Lost} \tag{14}$$

L'entropia trasferita al sistema nel processo 2) è

$$\Delta S_{syst}(2) = \int_A^E \frac{\delta Q_{\mathrm{Re}\,v}}{T_{sys}} + \int_E^B \frac{\delta Q_{\mathrm{Re}\,v}}{T} = \int_A^E \frac{C_P dT}{T} + \int_E^B \frac{C_V}{T} = C_P \ln\frac{T_E}{T_A} + C_V \ln\frac{T_B}{T_E}$$

ed è la stessa di quella trasferita nel processo 1), cioè

$$\Delta S_{syst}(1) = \int_A^C \frac{\delta Q_{\mathrm{Re}\,v}}{T_{sys}} + \int_C^B \frac{\delta Q_{\mathrm{Re}\,v}}{T} = \int_A^C \frac{PdV}{T} + \int_C^B \frac{C_V}{T} = R\ln\frac{V_B}{V_A} + C_V \ln\frac{T_B}{T_C}$$

Nel processo 2), complessivamente, parte dell'entropia viene trasferita attraverso un maggiore salto di temperatura (infatti $T_E > T_A$), questo spiega perché il lavoro fatto è maggiore rispetto a quello fatto nel processo 1).

Naturalmente tra gli altri possibili processi reversibili ce ne saranno sicuramente altri con un maggiore W_{Lost} , qui abbiamo confrontato solo due processi che richiedono le stesse condizioni pratiche cioè la disponibilità di sorgenti termiche con $T_E \geq T \geq T_B$ oltre alla condizione che la massa M sia, ad esempio, costituita di sabbia (di modo che nel processo reversibile isotermo la pressione si possa ridurre progressivamente).

Data la molteplicità dei possibili processi è evidente che la determinazione del W_{Lost} massimo non è decidibile ; a meno che non si trovi il processo reversibile che, a parità di condizioni al contorno, massimizzi il lavoro perduto.

Riportiamo ora il calcolo di $W^{1)}_{Lost}$ e $W^{2)}_{Lost}$ in termini della produzione di Entropia.

La relazione elementare $W_{Lost} = T\Delta S_U$ è inutilizzabile in quanto nel processo adiabatico non è presente alcuna sorgente esterna T. Recentemente [2], però, è stato mostrato che esiste tuttavia un modo per valutare W_{Lost} tramite la produzione di Entropia.

Bisogna premettere che si può facilmente mostrare[2] che in generale , nel generico processo irreversibile, la produzione di entropia dell' Universo, π_U, si può esprimere come somma della produzione di entropia del sistema, π_{int}, e della produzione di entropia dell'ambiente, π_{ext}, ciascuna delle quali positiva o nulla, cioè

$$\pi_U = \pi_{\text{int}} + \pi_{ext} \tag{15}$$

Risultato non banale poiché $\pi_{\text{int}} \neq \Delta S_{sys}$; sono infatti tanti i processi in cui $\Delta S_{sys} < 0$, ed invece $\pi_{\text{int}} \geq 0$. La definizione di π_{int} è data dalla seguente relazione [2,28]

$$\Delta S_{syst} = S_{in} - S_{out} + \pi_{\text{int}} \tag{16}$$

dove S_{in} *e* S_{out} sono rispettivamente, le quantità di entropia che entrano ed escono dal sistema durante il processo irreversibile e $\Delta S_{syst} = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{Rev}}}{T_{sys}}$ è la variazione di entropia del sistema tra gli stati A e B, indipendente dal particolare processo reversibile.

In relazione con π_{int} c'è la produzione di entropia nell'ambiente, π_{ext}, che può essere definita dalla stessa relazione (15).

Nel caso di processi irreversibili senza di sorgenti esterne, come nei processi adiabatici, $\pi_{ext} = 0$.

In questi casi, per il calcolo di W_{Lost} tramite la produzione di Entropia, si procede nel modo seguente [2]: si valuta π_{int} la produzione di entropia del sistema nel processo irreversibile effettivo, si sceglie uno dei possibili processi reversibili corrispondenti *(i = 1, … N*) e lungo tale processo, ad ogni passo infinitesimo, si calcola il relativo lavoro perduto,

$$\delta W_{Lost}^i = T_{sys}^i \delta\pi_{\text{int}} \tag{17}$$

dove T_{sys}^i è la temperatura del sistema al singolo passo *e* $\delta\pi_{\text{int}}$ è il differenziale di π_{int}, calcolato a singolo passo .

Il lavoro perduto, rispetto all'i-esimo processo reversibile, è dato da [2]

$$W_{Lost}^i = \int_A^B T_{sys}^i \, \delta\pi_{\text{int}} \tag{18}$$

Nel caso dell'espansione adiabatica irreversibile il calcolo è semplice. Infatti dalla (16) poichè $S_{in} = S_{out} = 0$, abbiamo

$$\pi_{in} = \Delta S_{sys} \quad \text{e quindi} \quad \delta\pi_{\text{int}} = dS_{sys} = \frac{\delta Q}{T_{sys}}$$

e dal Primo principio $\delta Q = PdV + C_V\, dT$, segue

$$\delta\pi_{\text{int}} = \frac{\delta Q}{T_{sys}} = \frac{PdV}{T_{sys}} + C_V \frac{dT}{T_{sys}}$$

Usando la relazione (18) per il processo 1) , abbiamo

$$W_{Lost}^{1)} = \int_A^B T_{sys}^{1)} \delta\pi_{\text{int}} = RT \ln \frac{V_B}{V_A} - C_V (T_A - T_B)$$

che coincide con la (12)

e per il processo 2) , abbiamo

$$W_{Lost}^{2)} = \int_A^B T_{sys}^{2)} \delta\pi_{\text{int}} = \int_A^E C_P dT + \int_E^B C_V dT = C_P (T_E - T_A) + C_V (T_B - T_E) =$$
$$= R(T_E - T_A) + C_V (T_B - T_A)$$

che coincide con la (13).

Il calcolo del Lavoro perduto tramite la produzione di entropia, nei casi in cui $\pi_{ext} > 0$ è ovviamente più complesso. Qualche esempio è riportato in Ref [2]

Conclusioni

Abbiamo visto che relativamente ad un dato processo irreversibile si possono definire molti W_{Lost} .

Dal confronto tra questi si constata che la perdita maggiore si ha relativamente al processo reversibile che trasferisce (al sistema o alla sorgente T_2) la maggiore quantità di entropia.

Nel caso del flusso spontaneo tra due sorgenti tale perdita è $W_{Lost} = T_1\, \pi_U$

In letteratura e nei testi universitari l'argomento è appena accennato e solitamente si pone $W_{Lost} = T_2\, \pi_U$.

In un lavoro in preparazione si analizzerà la relazione tra la produzione di entropia e W_{EXTRA} cioè l'eccesso di lavoro che viene fatto in alcuni processi irreversibili (ad esempio una compressione isoterma irreversibile) e nel funzionamento delle pompe di calore o frigoriferi irreversibili.

Sia W_{Lost} che W_{EXTRA} rappresentano energia dissipata, il primo è lavoro che si poteva "ottenere" se si fosse operato reversibilmente, il secondo è lavoro "sprecato", lavoro fatto in eccesso rispetto a quello strettamente necessario per la realizzazione del corrispondente processo reversibile.

Appendice

A cosa è dovuta la creazione di Entropia nel flusso spontaneo di calore tra i due termostati con $T_1 > T_2$?

Nel passaggio dell'energia termica, Q dalla sorgente T_1 alla sorgente T_2 c'è stata la creazione di "disordine", sono aumentate le configurazioni accessibili [1,7]. Supponiamo ad esempio che, in condizioni normali di pressione, la sorgente T_1 sia una miscela di acqua e ghiaccio (T_1 =273,15 K) e T_2 una miscela di Bromo solido e Bromo liquido (T_2 = 265,8 K). Se l'energia Q lascia la sorgente T_1 accade che una parte delle molecole di acqua diventa solida, ma la stessa energia Q, quando arriva alla sorgente T_2, fa passare dallo stato solido allo stato liquido un maggior numero di molecole di Bromo, come si evince dal fatto che il calore latente (molare) di fusione del Bromo, λ_2 è inferiore a quello dell'acqua, λ_1 (λ_2=5,286 KJ/mole, λ_1 = 6,01 KJ/mole). In T_2 si è creato quindi un "disordine" maggiore di quello che era presente in T_1, (assumendo che lo stato liquido delle due sostanze abbia identico contenuto entropico molare).

Ringraziamenti

Si ringraziano entrambi i Referee e M. Zannetti per gli utili commenti e suggerimenti.

Referenze

[1] G. Job and R. Ruffler "Physical Chemistry" Job Foundation (Hamburg 2007)

[2] F. di Liberto " Entropy production and lost work for some irreversible processes" *Phil. Mag*. **87** 569 (2007)

[3] Badescu V., Optimal paths for minimizing lost available work during usual heat transfer processes, *J. Non-Equlib. Thermodyn.* Volume: **29**, pp. 53--73(2004),

[4] J. de Swaan Arons, H. van der Kooi and K. Sankaranarayanan "Efficiency and Sustainability in the Energy and Chemical Industries"(2004))

[5] J. M. Smith, H. C. Van Ness and M. M. Abbott "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," McGraw-Hill (2004)

[6] P. Mazzoldi, M. Nigro e C. Voci *Fisica vol 1* Edises (2000)
Tipler P. Corso di fisica, Meccanica, onde, termodinamica vol. 1 Zanidhelli- 1995

[7] P.V. Conevey The second law of thermodynamics: entropy, ….. *Nature* **333**, 409 (1988)
G. Gallavotti "Entropy production in nonequilibrium thermodynamics: a review " Chaos, **14**, 680--690, (2004)

[8] H.S. Leff and L. Jones Gerald, Irreversibility, entropy production and thermal efficiency, *Am. J. Phys.* **43** 973 (1975);

[9] H.S. Leff, Heat engine and the performance of the external work, *Am. J. Phys.* **46** 218 (1978);

[10] H.S. Leff, Thermal efficiency at maximum work output: new results for old heat engines, *Am . J. Phys* **55** 602 (1987)

[11] P.T. Landsberg and H.S. Leff, Thermodynamic cycles with nearly universal maximum-work efficiencies, *J. Phys. A: Math. and Gen* **22** 4019 (1989).

[12] Hoffmann, K.H., Andresen, B., Salamon, P., Measures of dissipation, *Phys. Rev. A*, 39 (1989), 3618–3621

[13] F. Angulo-Brown, An ecological optimization criterion for finite-time heat engines, *J. Appl. Phys*. **69** 7465 (1991).

[14] Z. Yan and L. Chen, The fundamental optimal relation and the bounds of power output efficiency for an irreversible Carnot engine, *J. Phys . A: Math. and Gen* **28**, 6167 (1995).

[15] A. Bejan, Entropy generation minimization: the new thermodynamics of finite size devices and finite-time processes, *J. Appl. Phys*. **79** 1191 (1996) and References therein.

[16] L.G. Chen, C. Wu and F.R. Sun, Finite time thermodynamics or entropy generation minimization ….., *J. Non- Equil. Thermodyn*. **25** 327 (1999) and References therein.

[17] A.M. Tsirlin and V. Kazakov, Maximal work problem in finite-time Thermodynamics, *Phys Rev*. **E 62** 307 (2000);

[18] E. Allahverdyan and T. M Nieuwenhuizen, Optimizing the Classical Heat Engine, *Phys. Rev. Letters* **85** 232 (2000);

[19] F. di Liberto, Complexity in step-wise ideal gas Carnot cycle, *Physica* **A 314** 331-344 (2002).
R.W. Chabay, & B.A. Sherwood " Matter and Interactions **"(**Sec. Edition) John Wiley & Sons(2007)

[20] H.L. Callendar, The Caloric Theory of Heat and Carnot's Principle**,** *Proc. Phys. Soc*. **23** 153 (1911);

[21] A. Sommerfeld, Thermodynamics and Statistical Mechanics, in *Lectures in Theoretical Physics* –Vol. V - Chp.II, Sec.21, pp. 152-155 (Academic Press, 1964);

[22] I.Prigogine, *Thermodynamics of irreversible Processes* (Interscience Publishers, New York, 1967).

[23] G. Job, *Neudarstellung der Warmlehre, die Entropie als Warme* (Berlin, 1972).

[24] G. Falk, F. Hermann and G.B. Schmid, Energy Forms or Energy Careers?, *Am. J. Phys.* **51**

1074 (1983).

[25] V.T. Marcella, Entropy production and the second law of thermodynamics: an introduction to second law analysis, *Am . J. Phys.* **60** 888-895 (1992).

[26] R.E. Reynolds, Comment on 'Entropy production and the second law of thermodynamics: an introduction to second law analysis', *Am. J. Phys.* **62** 92 (1994).

[27] Vittorio Silvestrini *Che cosa è l'Entropia* –Editori Riuniti (1985)-Ristampa(2006)
A.Panatta, *Energia perduta ed entropia*, in "Il Giornale di Fisica", 24, 103-107(1983)
Tarsitani, *Calore, energia, entropia*, Milano, F.Angeli, 1994

[28] M. Vicentini Missoni, *Dal calore all'Entropia* (La Nuova Italia Scientifica, Roma, 1992);
M. Vicentini e R. M. Sperandeo-Mineo " La cinematica generalizzata " FFC, Res. Project (2006)

[29] H.U. Fuchs, *The dynamics of heat* (Springer, New York 1996).

[30]F. Hermann, The Karlsruhe Physics Course, *Eur. J. Phys.* **21** 49 (2000) ;

[31] L. Viglietta Efficiency' in the teaching of energy *Phys. Educ.* **25** No 6 (1990) 317-321
Sgrignoli *S* and Viglietta L 1984 *Effcienza nell'uso dell' energia* (Bologna: Zanichelli)
Ogborn **J** 1986 Energy and fuel: the meaning of the 'go of things' *Sch. Sci. Rev.*242 30-5

[32] C. Agnes, M. D'Anna, F. Hermann and P. Pianezz, L'Entropia Giocosa, *Atti XLI Congresso AIF*, **34** (2002).

[33] M. D'Anna, U. Kocher, P. Lubini, S. Sciorini"L'equazione di bilancio dell'energia e dell'entropia" *La fisica nella Scuola* **Vol.XXXVIII** *(2005,)290*
M. D'Anna, P. Lubini "Adding water little by little" *GIREP-EPEC Conference – Opatija, 2007*

[34] Nell'espansione isoterma non reversibile realizzata con un cilindro uguale a quello riportato in Fig.2, ma posto a contatto termico con la sorgente a temperatura T si avrebbe $Q = W = P_B\,(V_B - V_A)$. Il processo reversibile di *tipo a)* dovrebbe essere fatto da una Isoterma $A \to C$, (con C tale che $\int_A^C \frac{dQ}{T} = \frac{W}{T}$)+ un'adiabatica reversibile $C \to B$!!