



# Capitolo 7 Entropia

Fisica Tecnica

Docente: Riccardo Zamolo (rzamolo@units.it)



A.A. 2025/2026





#### Introduzione - 1

#### Disuguaglianza di Clausius

Si considera un sistema generico che esegue un **ciclo** scambiando calore attraverso il contorno.  $\delta Q$  è la **quantità di calore** scambiata lungo un tratto infinitesimo del ciclo attraverso una parte del **contorno** del sistema che si trova alla **temperatura assoluta** T, variabile lungo la trasformazione ciclica:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0$$

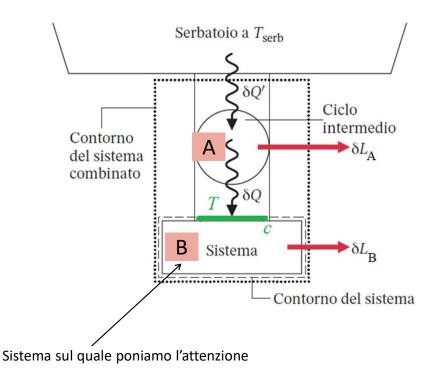
- T temperatura assoluta (in [K]) della **parte di contorno** (non del sistema!) attraverso cui si scambia  $\delta Q$
- il segno di **uguaglianza** vale solo per processi **internamente reversibili**,  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$
- in presenza di **irreversibilità (interne)** vale il segno di **minore**,  $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$ . In tal caso, a maggior ragione, la temperatura T assume il significato di temperatura del contorno, in quanto in un processo irreversibile perdiamo il controllo dell'evoluzione del valore delle variabili termodinamiche (come T) lungo la trasformazione





#### Introduzione - 2

#### Disuguaglianza di Clausius - dimostrazione



 ${\bf A}$  – sistema **ciclico reversibile** ausiliario che assorbe  $\delta Q'$ da un serbatoio termico a temp.  $T_{\rm serb}$  (costante) e cede calore  $\delta Q$  a  ${\bf B}$  attraverso il contorno c a temperatura T, producendo lavoro  $\delta L_A$ . Per definizione di scala Kelvin (rapporto calori = rapporto temperature assolute), per un **ciclo** infinitesimo:

$$\frac{\delta Q'}{\delta O} = \frac{T_{\rm serb}}{T}$$

NB: possiamo scriverlo solo perché A è reversibile

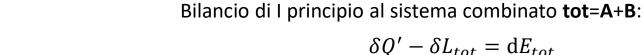
 ${f B}$  – sistema che assorbe calore  $\delta Q$  attraverso il contorno c a a temperatura T producendo lavoro  $\delta L_B$ 

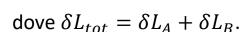




#### Introduzione - 3

#### Disuguaglianza di Clausius - dimostrazione





Dalla formula dei rapporti calori/temperature assolute:

$$\delta Q' = T_{\rm serb} \frac{\delta Q}{T}$$

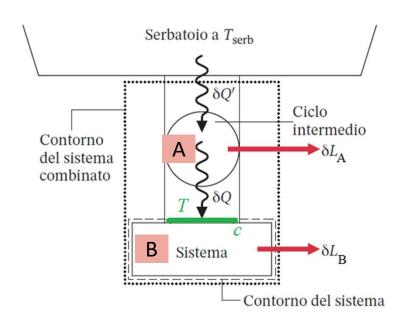
ottenendo:

$$\delta L_{tot} = T_{serb} \frac{\delta Q}{T} - dE_{tot}$$

che integrato lungo un ciclo ( $\oint dE_{tot} = 0$ ) fornisce:

$$L_{tot} = \oint \delta L_{tot} = T_{serb} \oint \frac{\delta Q}{T} \le 0 \quad \Rightarrow \quad \oint_{B} \frac{\delta Q}{T} \le 0$$

dove la disuguaglianza deriva da II principio K-P per sistema **tot** che scambia calore con un'unica sorgente ( $L_{tot} \leq 0$ ).







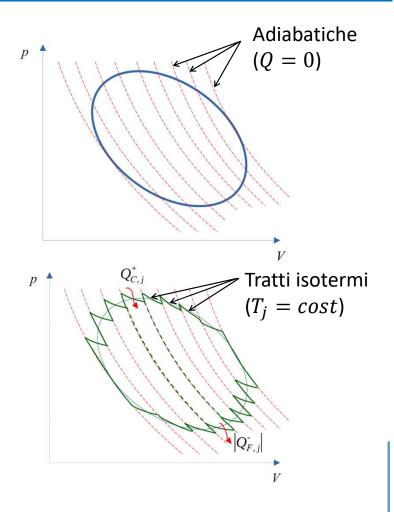
# Entropia

- Ciclo reversibile arbitrario suddiviso/approssimato in *n* cicli di Carnot (= 2 adiabatiche + 2 isoterme)
- Lungo le isoterme scambio lo stesso calore del ciclo di partenza
- I contributi dei tratti **adiabatici** si **annullano** (ogni tratto percorso 2 volte, in sensi opposti)
- Ciclo Carnot: rapporto calori = rapporto temperature:

$$\frac{Q_{C,j}^+}{\left|Q_{F,j}^-\right|} = \frac{T_{C,j}}{T_{F,j}}$$
 Temp. assolute [K]

$$\Rightarrow \frac{Q_{C,j}^{+}}{T_{C,j}} - \frac{|Q_{F,j}^{-}|}{T_{F,j}} = \frac{Q_{C,j}^{+}}{T_{C,j}} + \frac{Q_{F,j}^{-}}{T_{F,j}} = 0$$

$$\Delta S_n = \sum_{j=1}^{2n} \frac{Q_j}{T_j} = 0 \quad \Rightarrow \quad \lim_{n \to \infty} \Delta S_n = \oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} = 0$$







# **Entropia**

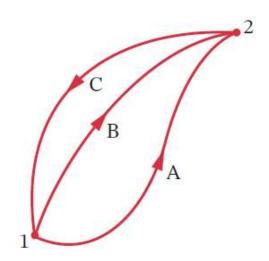
• Se l'integrale circolare di una funzione è sempre nullo  $(\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} = 0)$  allora la funzione (il cui differenziale è l'argomento dell'integrale) è **funzione di stato**: la variazione della funzione lungo un percorso dipende **solo dai punti iniziale** (1) **e finale** (2) ma **non dal percorso scelto**:

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} = \int_{1}^{2} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} + \int_{2}^{1} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} = 0 \quad \Rightarrow \quad \int_{A,rev} \frac{\delta Q}{T} = \int_{B,rev} \frac{\delta Q}{T}$$

- Tale funzione è detta **entropia**  $S: dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}$  (NB reversibile)
- Variazione di entropia:

$$\Delta S_{1\to 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} \qquad \left[\frac{J}{K}\right]$$

• Entropia S è proprietà estensiva

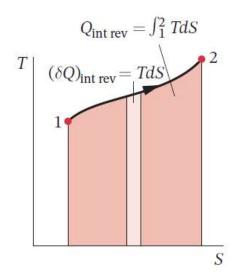






#### Processi internamente reversibili

Per processi intern. rev. 
$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}$$
  $(\delta Q)_{rev} = TdS$ 



Il calore scambiato lungo un processo reversibile è proporzionale all'area sottesa dal tracciato del processo su un diagramma (T,S)

$$(Q)_{rev} = \int_{1}^{2} TdS$$





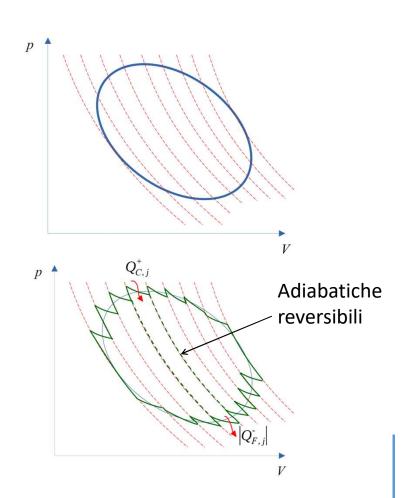
## Entropia - irreversibilità

- Ciclo arbitrario (anche non reversibile) suddiviso/approssimato in *n* cicli di Carnot
- Lungo le isoterme (temperatura contorno) scambio lo stesso calore del ciclo di partenza
- Per il I corollario Carnot, il rendimento  $\eta_j$  è sempre  $\leq$  di quello del ciclo di Carnot tra le medesime isoterme

$$\eta_j = 1 - \frac{|Q_{F,j}^-|}{Q_{C,j}^+} \le 1 - \frac{T_{F,j}}{T_{C,j}} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_{C,j}^+}{T_{C,j}} \le \frac{|Q_{F,j}^-|}{T_{F,j}}$$

$$\frac{Q_{C,j}^{+}}{T_{C,j}} - \frac{|Q_{F,j}^{-}|}{T_{F,j}} \le 0 \qquad \Rightarrow \qquad \frac{Q_{C,j}^{+}}{T_{C,j}} + \frac{Q_{F,j}^{-}}{T_{F,j}} \le 0$$

$$\Delta S_n = \sum_{j=1}^{2n} \frac{Q_j}{T_j} \le 0 \qquad \Rightarrow \quad \lim_{n \to \infty} \Delta S_n = \oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_c \le 0$$



Temperatura al contorno c

Fisica Tecnica – Termodinamica





### (Dis)uguaglianza di Clausius

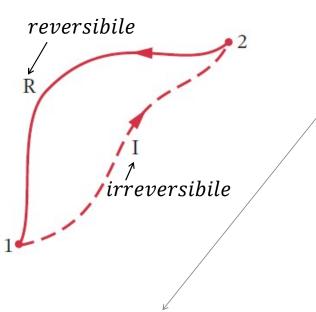
$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_c \leq 0 \qquad \Rightarrow \qquad \oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_c = -\sigma_{ciclo}$$
 Entropia generata a causa di irreversibilità

- $\sigma_{ciclo} = 0$  Trasformazione reversibile (NB:  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  induce funzione di stato S)
- $\sigma_{
  m ciclo} > 0$  Trasformazione irreversibile (NB:  $\frac{\delta Q}{T}$  non induce più una funzione di stato)
- $\sigma_{ciclo} < 0$  Trasformazione impossibile (non è possibile «distruggere» entropia)



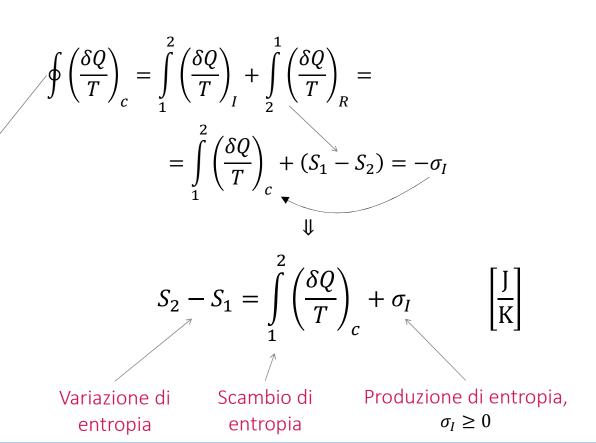


## Bilancio entropico sistemi chiusi - 1



Ciclo (chiuso)  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$  composto da:

- processo 1→2 irreversibile (I)
- processo 2→1 reversibile (R)





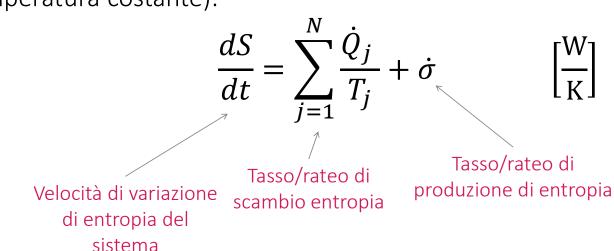


## Bilancio entropico sistemi chiusi - 2

#### Altre forme del bilancio entropico

Bilancio entropico istantaneo per sistema con N parti di contorno che scambiano calore a diversa temperatura (es. ciclo Carnot diretto, analisi di sistema complessiva come sistema chiuso, ma singole componenti sono sistemi aperti, scambi termici a temperatura costante):

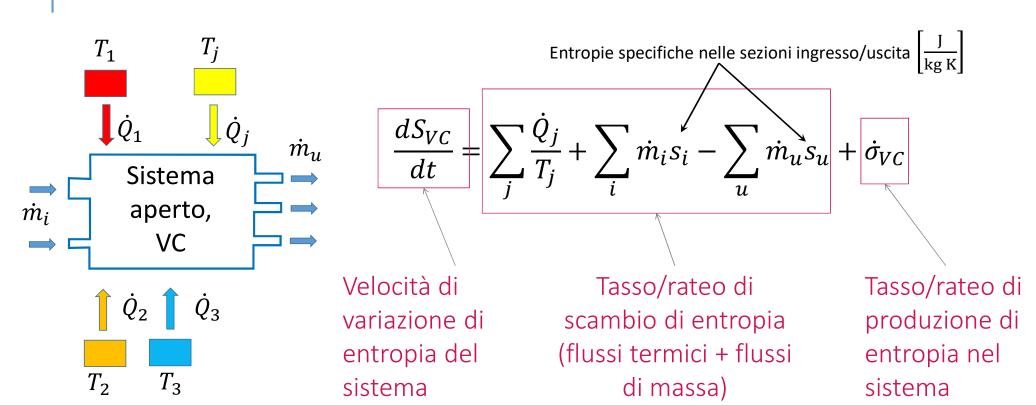
Sistema chiuso dS N  $\dot{Q}_{j}$   $\dot{Q}_{j}$ 







## Bilancio entropico sistemi aperti (volumi di controllo)







## Bilancio entropico volumi di controllo - 2

#### Analisi in regime stazionario

Bilancio di massa 
$$\sum_{i} \dot{m}_{i} = \sum_{u} \dot{m}_{u}$$

$$0 = \dot{Q}_{VC} - \dot{L}_{VC} + \sum_{i} \dot{m}_{i} \left( h_{i} + \frac{w_{i}^{2}}{2} + gz_{i} \right) - \sum_{u} \dot{m}_{u} \left( h_{u} + \frac{w_{u}^{2}}{2} + gz_{u} \right)$$

Bilancio di entropia 
$$0 = \sum_{i} \frac{\dot{Q}_{j}}{T_{j}} + \sum_{i} \dot{m}_{i} s_{i} - \sum_{u} \dot{m}_{u} s_{u} + \dot{\sigma}_{VC}$$

$$\left(\frac{dS_{VC}}{dt} = 0\right)$$





## Bilancio entropico volumi di controllo - 3

#### Analisi in regime stazionario

Per volumi di controllo con un solo ingresso (1) e una sola uscita (2):

Bilancio di entropia

$$s_2 - s_1 = \frac{1}{\dot{m}} \left( \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} \right) + \frac{\dot{\sigma}_{VC}}{\dot{m}}$$

Entropie specifiche nelle in ingresso/uscita  $\left[\frac{J}{kg K}\right]$ 

Nel caso particolare in cui non vi sia scambio di calore ( $\dot{Q}_j=0$ ), c'è comunque generazione di entropia nei processi reali ( $\dot{\sigma}_{VC}>0$ ,  $\dot{\sigma}_{VC}=0$  solo per processi reversibili):

$$s_2 - s_1 = \frac{\dot{\sigma}_{VC}}{\dot{m}}$$





#### Acqua e fluidi frigoriferi

#### Entropia specifica

$$s = \frac{S}{m} \qquad \left[ \frac{J}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

Valori di entropia sono tabulati (Tabelle T-4 e T-8) assieme ai dati di volume specifico, energia interna, entalpia relativi a liquido saturo e a vapore saturo (secco) per acqua e refrigerante R134a

Entropia specifica di vapore saturo a titolo x

$$s = (1 - x) \cdot s_l + x \cdot s_v = s_l + x \cdot (s_v - s_l)$$

 $s_l \rightarrow \text{liquido saturo}$ 

 $s_v \rightarrow$  vapore saturo (secco)





#### Acqua e fluidi frigoriferi

#### Entropia specifica di un liquido compresso

La tabella T-5 riporta i dati di volume specifico, energia interna, entalpia ed entropia specifiche relativi ad acqua liquida in funzione di pressione e temperatura:

$$s = s(T, p)$$

Si può approssimare il valore per un liquido compresso con il valore di saturazione alla stessa temperatura, esattamente come per l'energia interna  $(u(T,p) \approx u_l(T))$ :

$$s(T,p) \approx s_l(T)$$





#### Acqua e fluidi frigoriferi

#### Entropia specifica di un vapore surriscaldato

Le tabelle T-4 e T-8 riportano per acqua e R134a i dati di volume specifico, energia interna, entalpia ed entropia specifiche relativi a vapore surriscaldato in funzione di pressione e temperatura:

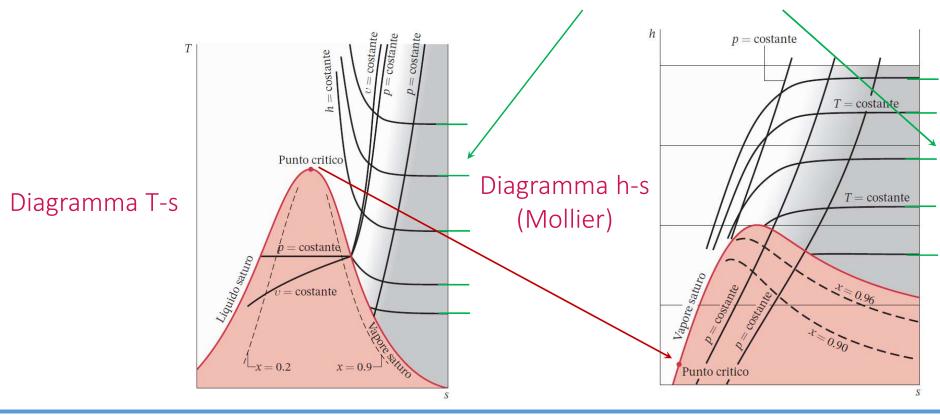
$$s = s(T, p)$$





# Valutazione dell'entropia - Diagrammi termodinamici





Fisica Tecnica – Termodinamica





#### Equazioni del Tds

Permettono di valutare le variazioni di entropia a partire da proprietà termodinamiche più facilmente determinabili (vedi eq. I principio sist. chiusi, Capitolo 1).

Forma 1 in funzione di energia interna u (e lavoro di volume):  $(\delta q)_{rev} = Tds = du + pdv$ 

Forma 2 in funzione di entalpia h (e lavoro di pressione):

$$(\delta q)_{rev} = Tds = dh - vdp$$

Tutte grandezze specifiche





Entropia gas ideali in funzione di T e v (forma 1 in funzione di u e dv)

$$Tds = du + p \, dv = c_v dT + p \, dv$$

$$\Downarrow$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dv = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

Integrando da 1 a 2:

$$s(T_2, v_2) - s(T_1, v_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) \frac{dT}{T} + R \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right)$$





Entropia gas ideali in funzione di T e p (forma 2 in funzione di h e dp)

$$Tds = dh - v dp = c_p dT - v dp$$

 $\prod$ 

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \frac{v}{T} dp = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

#### Integrando da 1 a 2:

$$s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) \frac{dT}{T} - R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$





#### Approssimazione per gas ideali e $c_p$ e $c_v$ costanti

$$s(T_2, v_2) - s(T_1, v_1) = c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

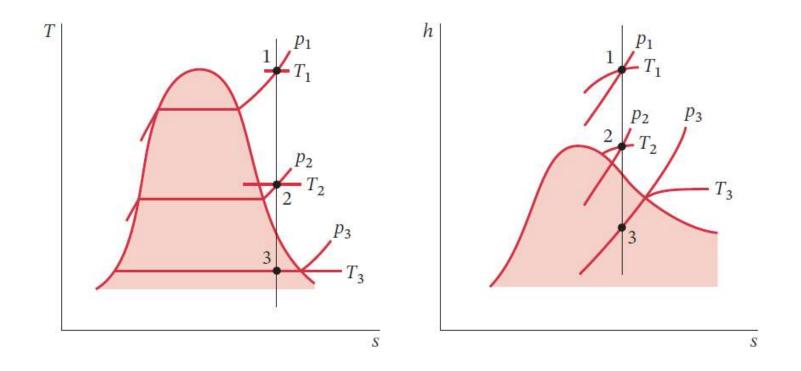
$$s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1) = c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$





# Trasformazioni isoentropiche - 1

Diagrammi Ts, h-s



Fisica Tecnica – Termodinamica





## Trasformazioni isoentropiche - 2

Approssimazione per gas ideali e  $c_p$  e  $c_v$  costanti

$$S_2 - S_1 = 0$$

$$0 = c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right), \qquad 0 = c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{k-1/k} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^k$$

Ricordando le relazioni già viste:

$$k = \frac{c_p}{c_v},$$
  $R = c_p - c_v$   $c_p = \frac{kR}{k-1},$   $c_v = \frac{R}{k-1}$ 





### Entropia di gas ideali, $c_p$ e $c_v$ non costanti

#### Approccio tabellare per «semplificare» l'integrale nel caso di $c_p$ non costante

Questo metodo si basa sulla scelta arbitraria di uno stato di riferimento e di un valore di riferimento per l'entropia specifica: s=0 per T=0 K e p=1 atm. Definiamo  $s^0(T)$  l'entropia a temperatura T [K] e p=1 atm :

$$s^{0}(T) - 0 = \int_{0}^{T} \frac{c_{p}(T)}{T} dT$$

che viene tabellato in funzione di T per ciascun tipo di gas. Di conseguenza l'integrale  $\int_{T_1}^{T_2} c_p(T) \frac{dT}{T}$  si riduce ad una differenza tra i valori tabellati di  $s^0$  a  $T_2$  e  $T_1$ :

$$s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1) = s^0(T_2) - s^0(T_1) - R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$





#### Sostanze incomprimibili

$$v = costante$$

$$c_v = c_p = c(T)$$

Dalla prima equazione del *Tds* 

$$ds = \frac{c_v(T)dT}{T} + \frac{pdv}{T} = \frac{c(T)dT}{T}$$

Variazione di entropia specifica tra 1 e 2:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c(T) \frac{dT}{T}$$
 (incomprimibile)  
 $s_2 - s_1 = c \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$  (incomprimibile, c costante)

$$s_2 - s_1 = c \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$
 (incomprimibile, *c* costante)





## Trasformazioni isoentropiche - 3

Gas ideali,  $c_p$  e  $c_v$  non costanti

$$s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1) = 0 \qquad 0 = s^0(T_2) - s^0(T_1) - R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = exp\left[\frac{s^0(T_2) - s^0(T_1)}{R}\right] = \frac{exp\left[\frac{s^0(T_2)}{R}\right]}{exp\left[\frac{s^0(T_1)}{R}\right]} = \frac{p_r(T_2)}{p_r(T_1)}$$

Si ha anche:

Valori tabulati Tabella T-9 (aria)

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_r(T_2)}{v_r(T_1)}$$





## Trasformazioni gas perfetto

Gas perfetti –politropiche

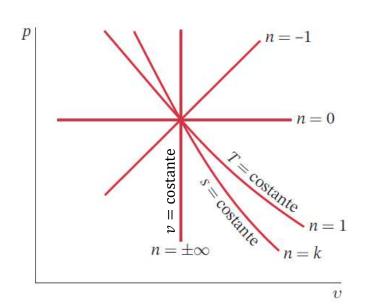
 $pv^n = cost$ 

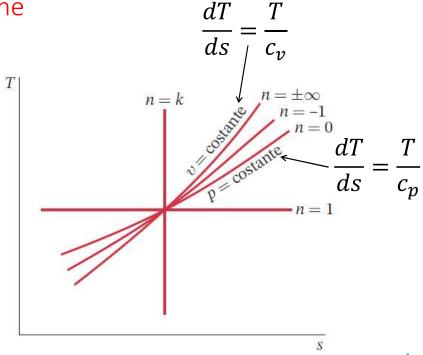
n = 0 isobara

n = 1 isoterma

 $n = \infty$  isocora

n = k isoentropica









## Calore e lavoro in trasformazioni int. reversibili

#### Lavoro scambiato

Calore scambiato per unità di massa  $\frac{J}{kg}$ 

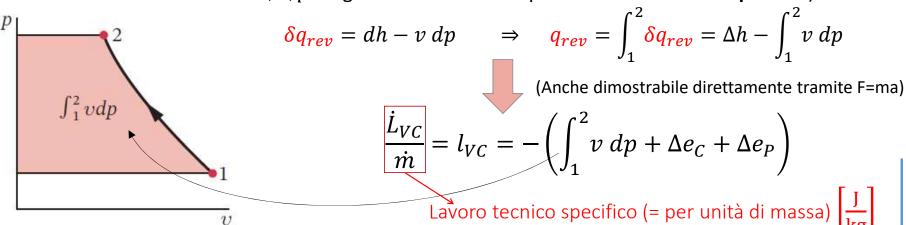
Assunzioni:

- V.C. (sistema aperto)
- 1 ingresso, 1 uscita
- Regime stazionario
- Flusso internamente reversibile

1° principio, sistema aperto:

$$rac{\dot{Q}-\dot{L}_{VC}}{\dot{m}}=q-l_{VC}=\Delta e=\Delta h+\Delta e_C+\Delta e_P,$$

1° principio, sistema chiuso e trasf. reversibile (si può seguire l'evoluzione di h, v, p lungo la trasformazione per successivi **stati di equilibrio**):





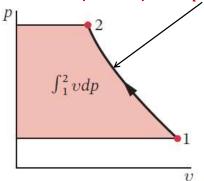


# Calore e lavoro in trasformazioni int. reversibili

#### Lavoro scambiato, trasformazioni politropiche

#### Assunzioni:

- V.C. (sistema aperto)
- 1 ingresso, 1 uscita
- Regime stazionario
- Flusso internamente reversibile
- Variazioni trascurabili en. potenziale e cinetica ( $\Delta e_C = \Delta e_P = 0$ )
- Trasformazione politropica:  $pv^n = cost$



$$l_{VC} = -\int_{1}^{2} v \, dp \longrightarrow \text{Lavoro specifico di pressione } \left[ \frac{J}{\text{kg}} \right]$$

$$pv^{n} = cost \quad \Rightarrow \quad -v \, dp = n \cdot p \, dv$$

$$\Rightarrow \quad l_{VC} = n \cdot l_{sist. \, chiuso}$$
Se gas ideale:
$$l_{VC} = \frac{n}{1-n} (p_{2}v_{2} - p_{1}v_{1}) \qquad \qquad = \frac{nR}{1-n} (T_{2} - T_{1})$$

Per 
$$n=1$$
 ( $l_{VC}=l_{sist.\,chiuso}$ ): 
$$l_{VC}=p_1v_1\ln\frac{v_2}{v_1}=-p_1v_1\ln\frac{p_2}{p_1} \qquad =RT\ln\frac{v_2}{v_1}=-RT\ln\frac{p_2}{p_1}$$
 Gas ideale,  $n=1$   $\Rightarrow$  isoterma





## Bilancio di energia meccanica - 1

#### Lavoro scambiato

#### Assunzioni:

- V.C. (sistema aperto)
- 1 ingresso, 1 uscita
- Regime stazionario
- Flusso internamente reversibile
- Fluido incomprimibile (v = cost)

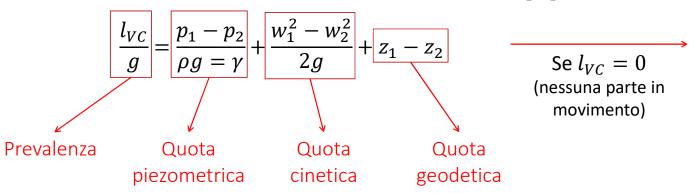
$$l_{VC} = -\int_{1}^{2} v \, dp - \Delta e_{C} - \Delta e_{P}$$

$$= v(p_1 - p_2) + \frac{w_1^2 - w_2^2}{2} + g(z_1 - z_2)$$

Lavoro tecnico specifico (=per unità di massa)

$$= v(p_1 - p_2) + \frac{w_1^2 - w_2^2}{2} + g(z_1 - z_2)$$

Dividendo per g si ottiene il bilancio in quote o altezze [m]:



Equazione di Bernoulli:

$$\frac{p}{\gamma} + \frac{w^2}{2g} + z = cost$$





## Bilancio di energia meccanica - 2

#### Lavoro scambiato

#### Assunzioni:

- V.C. (sistema aperto)
- 1 ingresso, 1 uscita
- Regime stazionario
- Flusso con irreversibilità

$$s_2 - s_1 = \int_{1}^{2} \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{c} + \sigma_I' = \frac{q}{\overline{T}_{c}} + \sigma_I'$$

$$s_2 - s_1 = \int_{1}^{2} \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{rev} = \frac{q_{rev}}{\overline{T}_c}$$

$$\Rightarrow q = q_{rev} - \overline{T}_c \sigma_l'$$

$$\left[\frac{J}{kg\ K}\right]$$

Trasformazione reversibile (se esiste) che condivide con quella reale gli stati estremi (1 e 2), e la temperatura  $T=T_c$  al contorno

$$\Rightarrow l_{VC} = -\left(\int_{1}^{2} (v)_{rev} dp + \Delta e_{C} + \Delta e_{P} + \frac{l_{L}}{l_{L}}\right)$$

Se fluido incomprimibile ( $v = (v)_{rev} = cost$ ):

$$l_{VC} = v(p_1 - p_2) + \frac{w_1^2 - w_2^2}{2} + g(z_1 - z_2) - l_L$$

$$r^{2}=l_{L}\geq0$$
, perdite  $(l_{L}=0 ext{ solo se reversibile})$ 

- riduce il lavoro «prodotto» (es. turbine)
- <u>aumenta</u> il lavoro «consumato» (es. pompe)





## Rendimenti isoentropici - 1

#### Turbina - Rendimento Isoentropico di Espansione

Regime stazionario

Sistema adiabatico (
$$\dot{Q}_i = 0$$
)

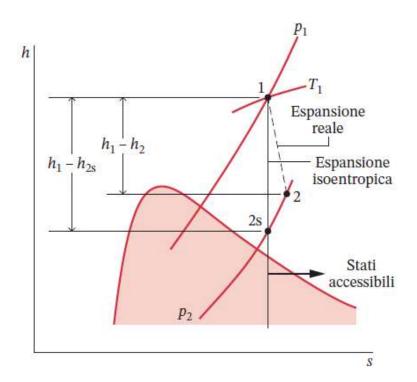
Variazioni di  $E_c$  ed  $E_p$  trascurabili

$$l_{VC} = h_1 - h_2$$

$$\frac{\dot{\sigma}_{VC}}{\dot{m}} = s_2 - s_1 \ge 0$$

$$(l_{VC})_s = h_1 - h_{2s}$$

$$\eta_{ie} = \frac{l_{VC}}{(l_{VC})_s} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}}$$







## Rendimenti isoentropici - 2

#### Compressore – rendimento Isoentropico di Compressione

Regime stazionario

Sistema adiabatico ( $\dot{Q}_i = 0$ )

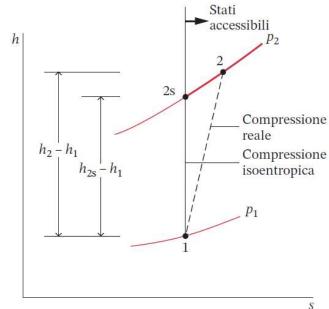
Variazioni di  $E_c$  ed  $E_p$  trascurabili

$$(-l_{VC}) = h_2 - h_1 > 0$$

$$(-l_{VC}) = h_{2s} - h_1 > 0$$



$$\eta_{ic} = \frac{(-l_{VC})_s}{-l_{VC}} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1}$$







## Rendimenti isoentropici - 3

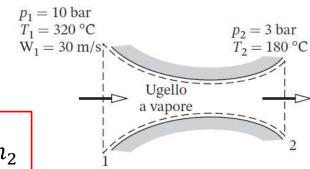
#### Ugello

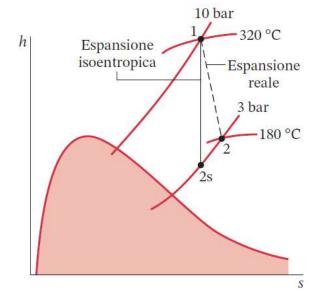
#### Assunzioni:

Regime stazionario

Sistema adiabatico

Variazioni di  $E_p$  trascurabili





$$\eta_{ugello} = \frac{\frac{w_2^2}{2}}{\left(\frac{w_2^2}{2}\right)_s} \approx \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}}$$
Se  $w_2^2 \gg w_1^2$ 





## Bilancio di energia interna

