# Fisica Generale B

## *Entropia*

Scuola di Ingegneria e Architettura

UNIBO – Cesena

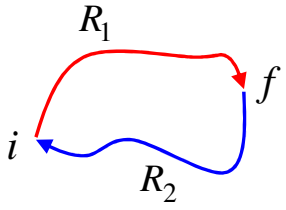
Anno Accademico 2014 – 2015

# Entropia

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

***Nel caso di cicli reversibili:*** $\Rightarrow$ $$\oint_R \frac{\delta Q}{T} = 0$$

***Ogni parte di un ciclo reversibile è reversibile, quindi dati due stati intermedi qualunque i ed f del ciclo:***




$$_{R_1}\int_i^f \frac{\delta Q}{T} + {}_{R_2}\int_f^i \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow {}_{R_1}\int_i^f \frac{\delta Q}{T} = {}_{R_2}\int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

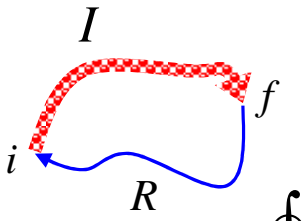
$$\Rightarrow {}_R\int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f dS = S_f - S_i \equiv \Delta S$$

***S = funzione di stato: Entropia***

$$S(A) = {}_R\int_O^A \frac{\delta Q}{T} \qquad dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R$$

***Formulazione matematica del secondo principio della termodinamica.***

# Entropia




***Trasformazione non reversibile:***

$$\oint_I \frac{\delta Q}{T} = \int_{i,I}^{f} \frac{\delta Q}{T} + \int_{f,R}^{i} \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad \Rightarrow \quad \int_{i,I}^{f} \frac{\delta Q}{T} < \int_{i,R}^{f} \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$$

$$\Delta S = \int_{i,R}^{f} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S > \int_{i,I}^{f} \frac{\delta Q}{T}$$

***Integrali di Clausius*** $\Rightarrow$ $\int_i^f \frac{\delta Q}{T} \leq \Delta S$

***Metodo per scoprire se una trasformazione è reversibile:***

1. ***Si calcola l'integrale di Clausius lungo la trasformazione in esame (N.B.: T è la temperatura dei termostati con i quali si scambia il calore $\delta Q$ ).***
2. ***Si calcola l'integrale di Clausius lungo una trasformazione sicuramente reversibile, ottenendo $\Delta S$.***
3. ***Si confrontano i due risultati.***

# Entropia

***Principio di aumento dell'entropia***

***L'entropia di un sistema isolato termicamente aumenta se esso esegue una trasformazione irreversibile, resta costante se la trasformazione è reversibile.***

*Siccome* $\delta Q = 0$ $\Rightarrow$ $\Delta S \geq \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = 0$ $\Rightarrow$ $\Delta S \geq 0$

*Esempio 1: espansione adiabatica di un gas perfetto*

*1. Espansione libera*

$$\delta Q = 0 \quad \Rightarrow \quad {}_I\int_i^f \frac{\delta Q}{T} = 0 \qquad \left.\begin{matrix}\Delta T = 0 \\ \Delta U = 0\end{matrix}\right\} \quad \Rightarrow \quad \Delta S = {}_{\substack{isot \\ R}}\int_i^f \frac{\delta Q}{T} = nR\int_i^f \frac{p\,dV}{pV} = nR\ln\frac{V_f}{V_i} > 0$$

*2. Espansione reversibile (non libera: ad esempio "accompagnata" con un pistone)*

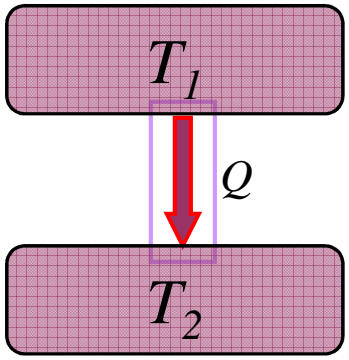
$$\delta Q = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S = {}_R\int_i^f \frac{\delta Q}{T} = 0$$

# Entropia

$\Delta S \geq 0$

## *Principio di aumento dell'entropia*

*Esempio 2: passaggio spontaneo di calore tra due termostati*




*Ipotesi: Il conduttore di collegamento non cambia il suo stato.*

*Per calcolare ΔS, visto che $T_1$ e $T_2$ non cambiano, si considerino trasformazioni reversibili isoterme.*

$$\Delta S_1 = \int_{i,\,isot\,R}^{f} \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{1}{T_1}\int_{i,\,isot\,R}^{f} \delta Q = -\frac{|Q|}{T_1} \qquad \Delta S_2 = \int_{i,\,isot\,R}^{f} \frac{\delta Q}{T_2} = \frac{1}{T_2}\int_{i,\,isot\,R}^{f} \delta Q = \frac{|Q|}{T_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{|Q|}{T_1} + \frac{|Q|}{T_2} = |Q|\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} > 0$$

$$T_2 \Delta S = |Q|\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = L_C$$

*Se* $T_1 = T_2$, $\Delta S = 0$

*Se* $T_1 >> T_2$, $\Delta S \approx \frac{|Q|}{T_2}$

*Lavoro di una macchina di Carnot che funziona tra $T_1$ e $T_2$ assorbendo il calore Q da $T_1$.*

***La variazione di entropia di un sistema isolato misura il grado di irreversibilità delle trasformazioni avvenute al suo interno.***

# Entropia

***Principio di aumento dell'entropia***

***Ogni fenomeno fisico procede in modo da far aumentare la somma delle entropie di tutti i corpi che partecipano al fenomeno (la somma rimane costante nel caso ideale in cui tutte le trasformazioni coinvolte siano reversibili)***

*È utile definire* ***l'universo****, formato dal* ***sistema in esame + tutti i sistemi con esso interagenti (ambiente)****, tale da costituire un sistema isolato termicamente.*

*Essendo l'universo isolato termicamente, si ha:*

$$\Delta S_U \geq 0$$

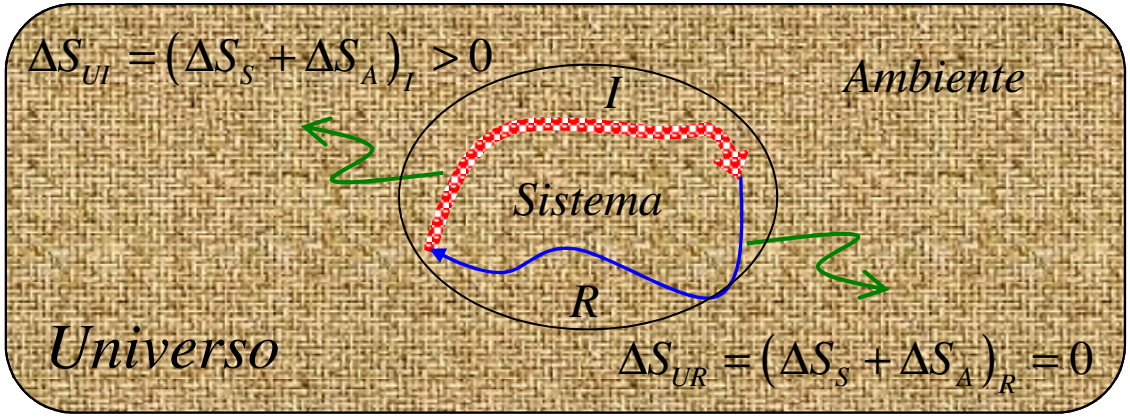
***Ulteriore formulazione del secondo principio della termodinamica.***

# Entropia

## *Principio di aumento dell'entropia*

$$\Delta S_U \geq 0$$

***In una trasformazione ciclica di un sistema**, formata da più trasformazioni, **la variazione di entropia dell'universo è data dalla somma delle variazioni di entropia dell'universo corrispondenti alle sole trasformazioni irreversibili**: ciascuno di questi contributi è la somma delle corrispondenti variazioni di entropia del sistema e dell'ambiente.*



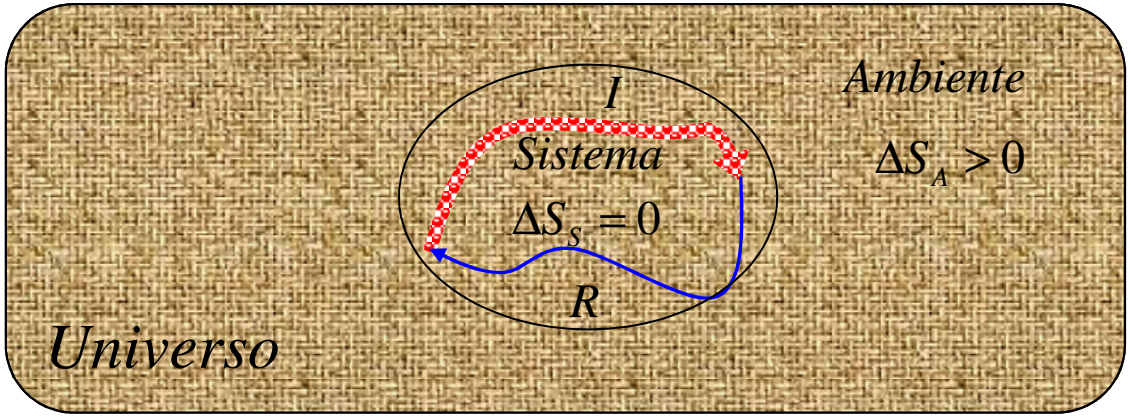

$$\Delta S_U = \cancel{\Delta S_{UR}} + \Delta S_{UI} > 0$$

# Entropia

## *Principio di aumento dell'entropia*

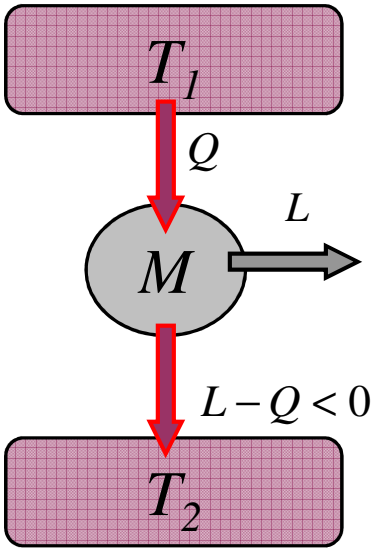
$$\Delta S_U \geq 0$$

***In una trasformazione ciclica di un sistema, la variazione di entropia dell'universo è data dalla sola variazione di entropia dell'ambiente sull'intero ciclo****, in quanto il sistema non cambia la sua entropia (funzione di stato).*




$$\Delta S_U = \cancel{\Delta S_S} + \Delta S_A > 0$$

# Entropia




*La macchina M scambia calore solo con i serbatoi $T_1$ e $T_2$, quindi il sistema macchina + serbatoi è isolato termicamente.*

## *…e rendimento*

$$\Delta S_U = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q-L}{T_2} \qquad \Delta S_U = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) - \frac{L}{T_2}$$

$$\eta = \frac{L}{Q} \qquad L = \underbrace{Q\left(1-\frac{T_2}{T_1}\right)}_{L_{\max}} - T_2\Delta S_U$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2}{Q}\Delta S_U$$

*Effetto Carnot*

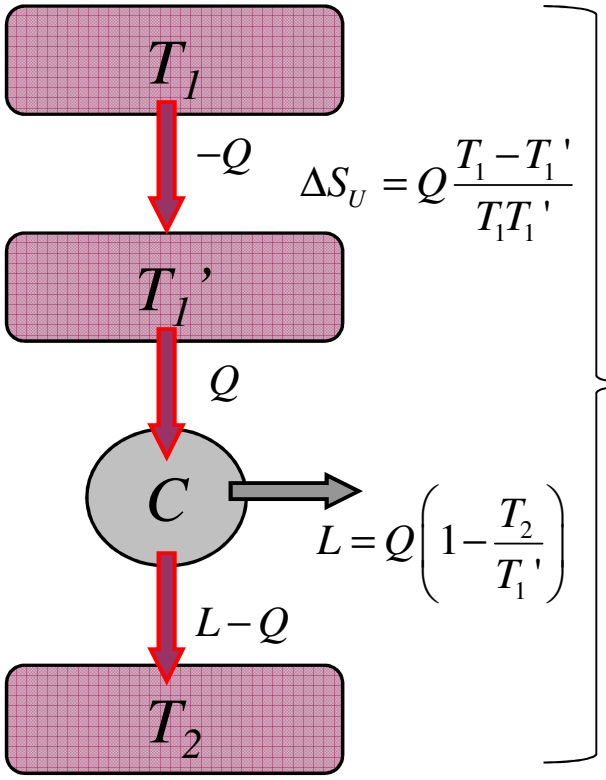
*Effetto Clausius*

$$L = L_{\max} - T_2\Delta S_U$$

- *Questo lavoro non fatto corrisponde a energia trasferita irreversibilmente a un termostato a temperatura minore.*
- *Se quest'ultimo è il termostato più freddo di cui si dispone, questa energia non potrà più essere trasformata in lavoro!*

# Entropia

***…e rendimento: macchina reale ⇔ macchina equivalente***




$$L_{\max} - L = Q\left(\frac{T_2}{T_1'} - \frac{T_2}{T_1}\right) = T_2 Q\frac{T_1 - T_1'}{T_1 T_1'} = T_2 \Delta S_U$$

$$\boxed{L = L_{\max} - T_2 \Delta S_U}$$

$$L_{\max} = Q\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad \textit{se fosse macchina di Carnot}$$

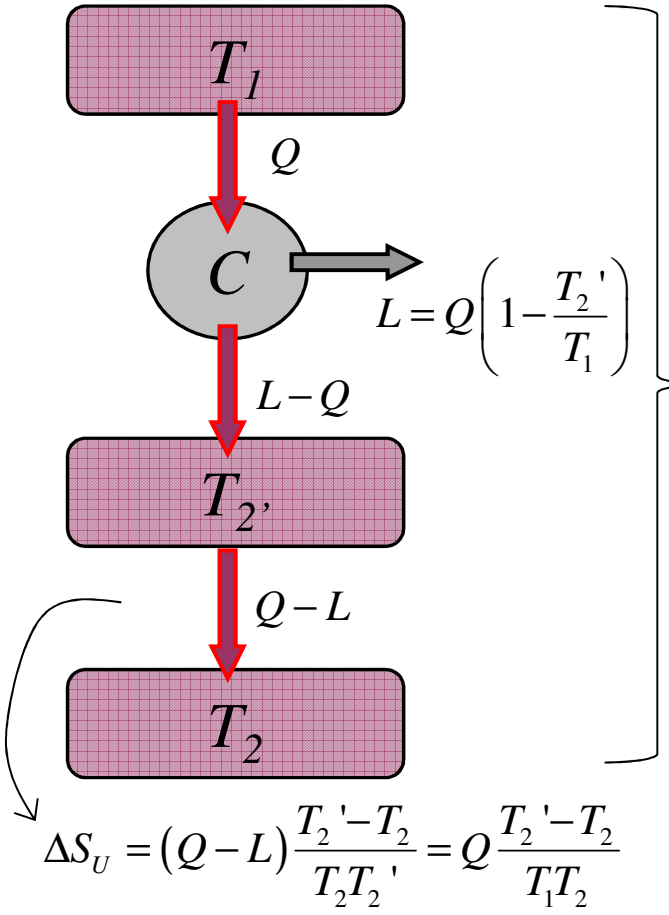
*Ogni macchina reale che funziona tra due termostati si comporta come un trasferimento irreversibile del calore Q dalla temperatura $T_1$ a una temperatura più bassa $T_1'$, seguito da una macchina di Carnot che funziona tra $T_1'$ e $T_2$ .*

$$T_1' = \frac{Q T_1}{\Delta S_U T_1 + Q}$$

*Il lavoro perso è legato alla variazione di entropia dell'universo in seguito al suddetto trasferimento spontaneo e irreversibile di calore.*

# Entropia

***…e rendimento: macchina reale ⇔ macchina equivalente***




$$\Delta S_U = (Q - L)\frac{T_2' - T_2}{T_2 T_2'} = Q\frac{T_2' - T_2}{T_1 T_2}$$

$$L_{\max} - L = Q\left(\frac{T_2' - T_2}{T_1}\right) = T_2 \Delta S_U$$

$$\boxed{L = L_{\max} - T_2 \Delta S_U}$$

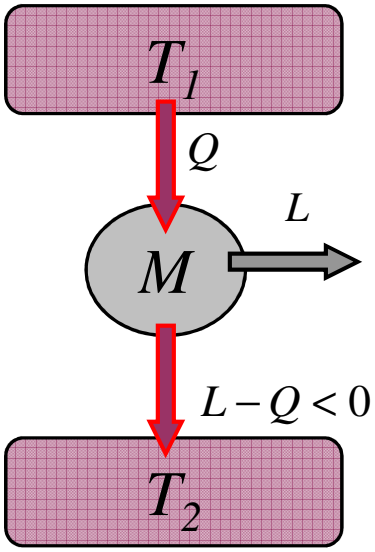
$$L_{\max} = Q\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad \textit{se fosse macchina di Carnot}$$

*Ogni macchina reale che funziona tra due termostati si comporta come una macchina di Carnot che funziona tra $T_1$ e $T_2$' seguita da un trasferimento irreversibile del calore residuo $Q - L$ dalla temperatura $T_2$' a quella più bassa $T_2$.*

$$T_2' = T_2\left(1 + \frac{T_1 \Delta S_U}{Q}\right)$$

*Il lavoro perso è legato alla variazione di entropia dell'universo in seguito al suddetto trasferimento spontaneo e irreversibile di calore.*

# Entropia




***…e rendimento***

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

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2}{Q}\Delta S_U$$

*Effetto Carnot*

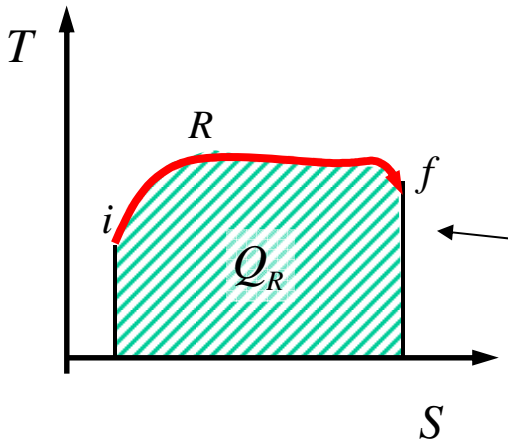
*Effetto Clausius*

$$L = L_{\max} - T_2 \Delta S_U$$

***Pur conservandosi, in seguito ad ogni processo irreversibile l'energia si degrada; cioè diventa sempre più difficile (meno efficiente) trasformarla in lavoro***

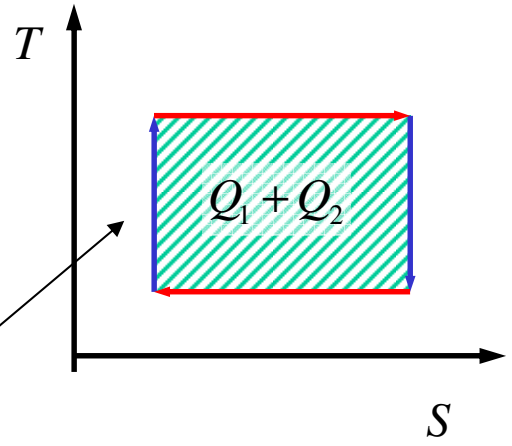
# Entropia

**…e i sistemi idrostatici**




$$\delta Q_R = TdS$$

$$Q_R = {}_R\int_i^f TdS$$




*Ciclo di Carnot*

$$dU = \delta Q - \delta L$$

*Per trasformazioni reversibili:* $dU = \delta Q_R - \delta L$

$$dU = TdS - pdV$$

*S e V sono "variabili naturali" per esprimere l'energia interna*

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V ; \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

$$TdS = pdV + dU$$

*Si ricavano espressioni specifiche per ΔS nel caso di fluidi termodinamici e, in particolare, di gas perfetti.*

# Entropia

***…e i sistemi idrostatici***

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

$dS = \text{differenziale esatto}$

$1^o\ P$ $2^o\ P$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\left\{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right\} = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\right\}$$

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right) = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right) + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]$$

$$\underbrace{U = U(T)}_{\Uparrow}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \xrightarrow[pV = nRT]{\text{gas perfetto}} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{nR}{V} - p = p - p = 0$$

# Entropia

*Si ricavano espressioni specifiche per ΔS nel caso di fluidi termodinamici e, in particolare, di gas perfetti.*

$\delta Q_R = TdS$

$$C_{V(p)} = \left(\frac{\delta Q_R}{dT}\right)_{V(p)} = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{V(p)} \qquad dS = C_{V(p)}\frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_i^f C_{V(p)}\frac{dT}{T}$$

*Isocora (isobara) reversibile*

*Per un gas perfetto:*

$$\delta Q = n c_V dT + p dV \qquad dS = n c_V \frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V} \qquad \Delta S = n c_V \ln\frac{T_f}{T_i} + nR\ln\frac{V_f}{V_i}$$

$$\delta Q = n c_p dT - V dp \qquad dS = n c_p \frac{dT}{T} - nR\frac{dp}{p} \qquad \Delta S = n c_p \ln\frac{T_f}{T_i} - nR\ln\frac{p_f}{p_i}$$

$$R = c_V(\gamma - 1) = c_p(1 - 1/\gamma)$$

$$\Delta S = n c_V \ln\frac{T_f V_f^{(\gamma-1)}}{T_i V_i^{(\gamma-1)}} = nc_V \ln\frac{p_f V_f^{\gamma}}{p_i V_i^{\gamma}} = n c_p \ln\frac{T_f p_f^{(1/\gamma-1)}}{T_i p_i^{(1/\gamma-1)}}$$

# Temperatura assoluta

***Partendo dal teorema di Carnot vogliamo trovare esplicitamente la dipendenza funzionale del rendimento di una macchina di Carnot dalla temperatura misurata da un qualunque termometro.***

$$f(T_1,T_2)=\frac{f(T_1,T_0)}{f(T_2,T_0)}=\frac{\psi(T_1)\cancel{\varphi(T_0)}}{\psi(T_2)\cancel{\varphi(T_0)}}$$

*Si può quindi definire una* ***temperatura assoluta****…*

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|}=\frac{\psi(T_1)}{\psi(T_2)}=\frac{T_A^1}{T_A^2}$$

$$\eta=1-\frac{T_A^2}{T_A^1}$$

*… e facendo la scelta di assegnare il valore $T_A(pta) = 273.16$ alla temperatura del punto triplo dell'acqua:*

$$T_A=273.16\,\frac{|Q|}{|Q_3|}\ \mathrm{K}$$

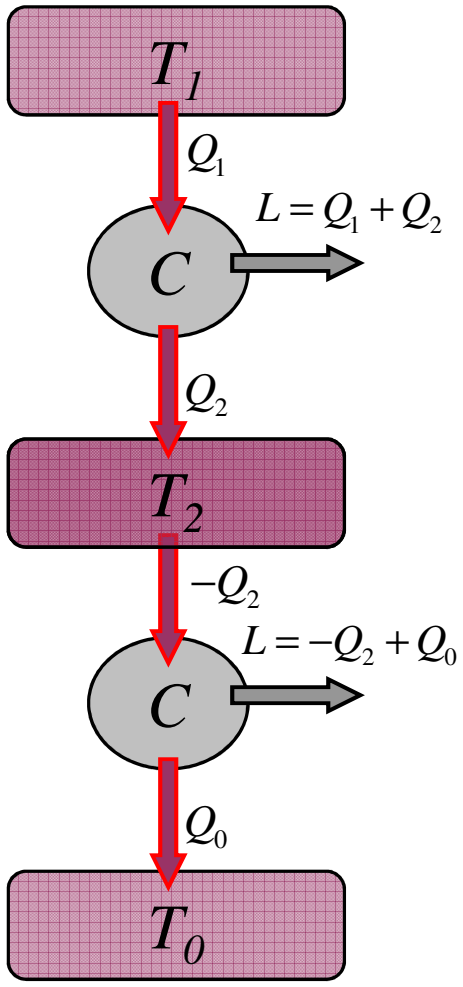
*Grazie al teorema di Carnot:*

$$T_A=T_{TGP}$$

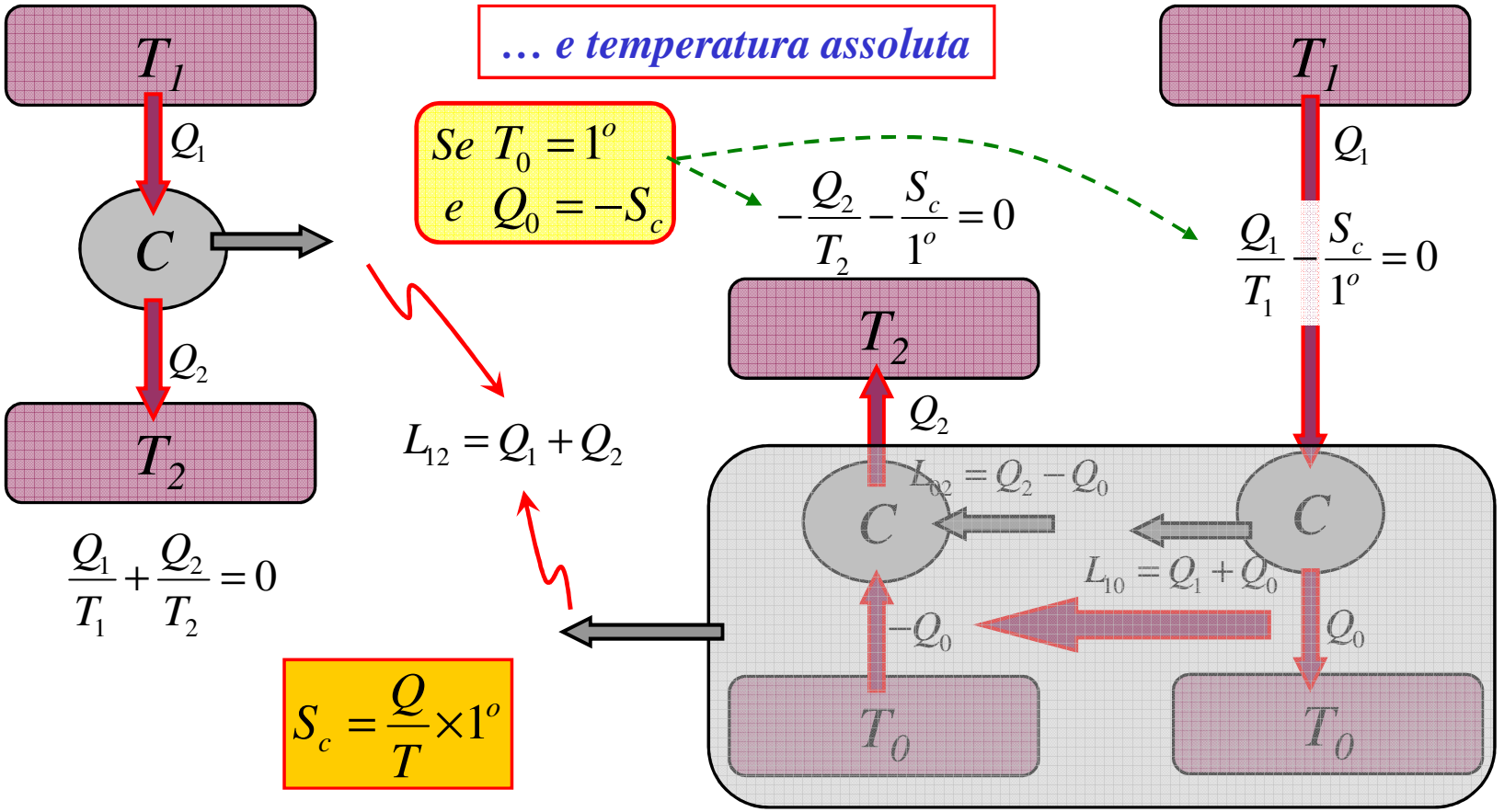
$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|}=f(T_1,T_2)$$

$$\frac{|Q_1|}{|Q_0|}=f(T_1,T_0)$$

$$\frac{|Q_2|}{|Q_0|}=f(T_2,T_0)$$



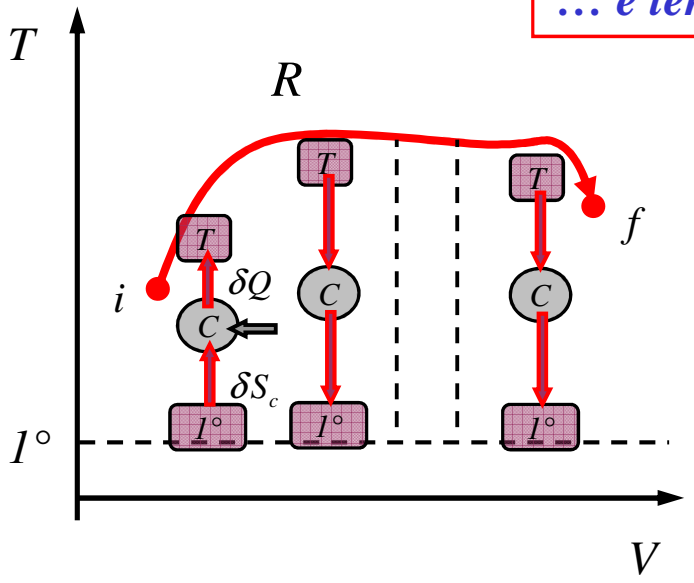
# Entropia




***$S_c$ rappresenta il calore scambiato con un serbatoio a 1° K da una macchina di Carnot funzionante tra le temperature T e 1° .***

# Entropia

*… e temperatura assoluta*




$$S_c^{tot} = \int_i^f \frac{\delta S_c}{1^o} = {}_R\int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$$

***La variazione di entropia di una trasformazione rappresenta il calore che verrebbe scambiato con un serbatoio a 1° K, qualora il calore scambiato durante la trasformazione fosse utilizzato reversibilmente per produrre lavoro .***

# Entropia

## …ed energia libera

**Energia libera di Helmholtz**

$$F = U - TS$$

$$G - F = H - U = pV$$
$$G = F + pV$$

**Energia libera di Gibbs**

$$G = H - TS$$

*Sistema termodinamico che interagisce con un termostato (ambiente)*

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} \le \Delta S \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_{if}}{T} \le \Delta S$$

$$U_f - U_i + L = Q_{if} \le TS_f - TS_i$$

$$\left(U_f - TS_f\right) - \left(U_i - TS_i\right) \le -L$$

$$\Delta F \le -L$$

***Se L = 0*** $\Delta F \le 0$

***Se la pressione esterna è costante:***

$$\Delta F \le -L = -p\left(V_f - V_i\right)$$

$$\Delta F + pV_f - pV_i \le 0$$

$$\left(F_f + pV_f\right) - \left(F_i + pV_i\right) \le 0$$

$\Delta G \le 0$

*(Potenziali termodinamici)*

# Entropia

***L'entropia è assoluta … ?***

$$\Delta S^{GP} = n R \left( \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_i} + \ln \frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$S^{GP} = N k \left( \frac{1}{\gamma - 1} \ln T + \ln V \right) + c$$

***Teorema di Nernst***

***(Impropriamente detto Terzo Principio della Termodinamica)***

***L'entropia allo zero assoluto di una sostanza pura allo stato solido è pari a zero***

***Altro enunciato del (cosiddetto)Terzo Principio della Termodinamica***

***Non è possibile raffreddare un corpo fino allo zero assoluto con un processo composto da un numero finito di passi.***

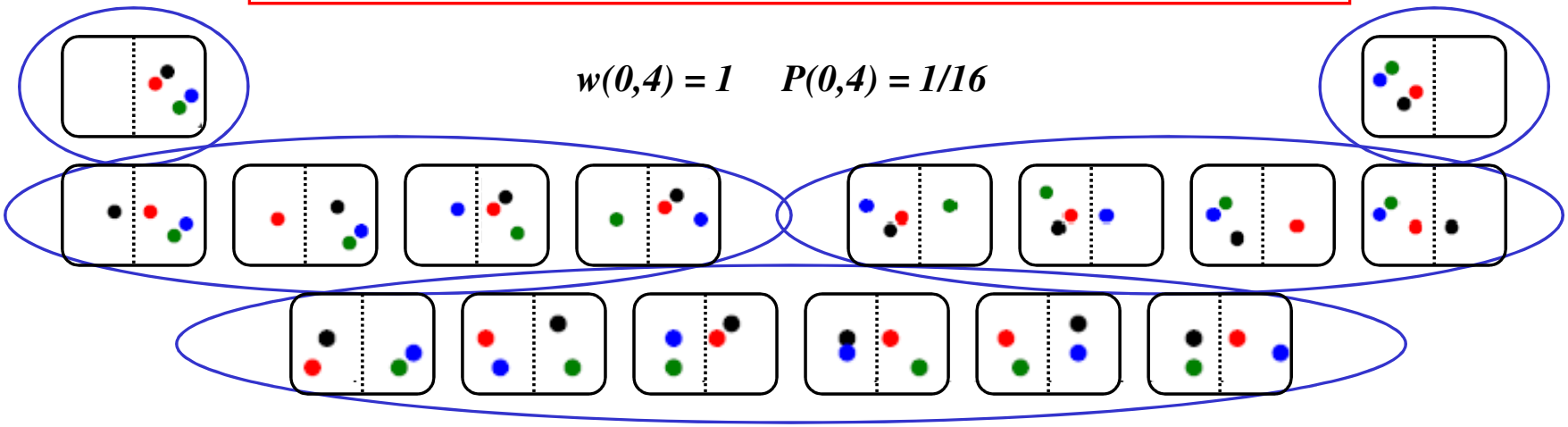
***… finestre sulla Meccanica Quantistica***

# Entropia

## …e probabilità

*È noto il **microstato** di un sistema quando si conoscono gli stati dinamici dei singoli costituenti.*
*È noto il **macrostato** di un sistema quando si conoscono le variabili macroscopiche che lo caratterizzano.*
***Ad un unico macrostato possono corrispondere più microstati.***

*Esempio: disposizione di 4 molecole nelle due metà di un volume*



***w(0,4) = 1*** ***P(0,4) = 1/16***

***w(2,2) = 6*** ***P(2,2) = 6/16***

# Entropia

## …e probabilità

*Lo **stato di equilibrio** è il macrostato cui è associato il maggior numero di microstati*

*Se un sistema, costretto inizialmente in un macrostato caratterizzato da un numero ridotto di microstati, viene lasciato "libero" di occupare altri microstati, **evolve spontaneamente verso il macrostato più probabile, compatibile con la conservazione dell'energia.***

***Parallelismo***

***Maggiore probabilità ⇔ Maggiore entropia***

*Esempio: espansione libera del gas perfetto.*
*Il volume maggiore, più probabile, è quello di entropia maggiore*

$$\Delta S^{GP} = N\,k \ln \frac{V_f}{V_i}$$

***Dalla Termodinamica Statistica:***

$$S = k \ln w$$