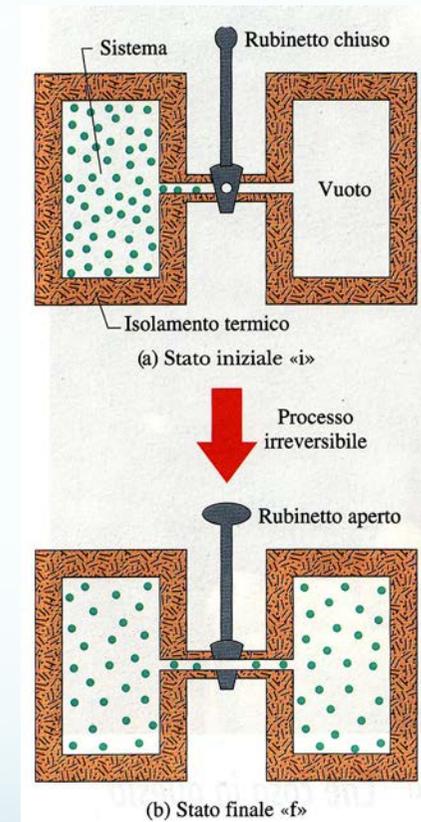


Entropia

2^a legge della
termodinamica

Processi irreversibili

- Esistono processi irreversibili \Leftrightarrow
 \Leftrightarrow sequenza temporale non invertibile
 - Unicità direzione temporale
 - Non viola alcun principio di conservazione (energia!)
- \rightarrow Direzione controllata da nuova variabile ENTROPIA
- Postulato entropia:
 - Processo irreversibile in sistema chiuso
 \rightarrow entropia aumenta sempre
 - Non obbedisce a principio conservazione



Entropia

- Def.1 macroscopica:
↔ temperatura sistema & energia trasferita sotto forma di calore
- Def.2 microscopica:
↔ numero configurazioni a disposizione di atomi/molecole del sistema

Entropia – Def.1 macro

- Espansione libera di un gas isolato (adiabatica)

- Variabili di stato: p, V, T, U

- Entropia

- Stati intermedi p, V, T non definibili
- Relazione $T \leftrightarrow Q$ non nota

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

- Ipotesi entropia = variabile di stato

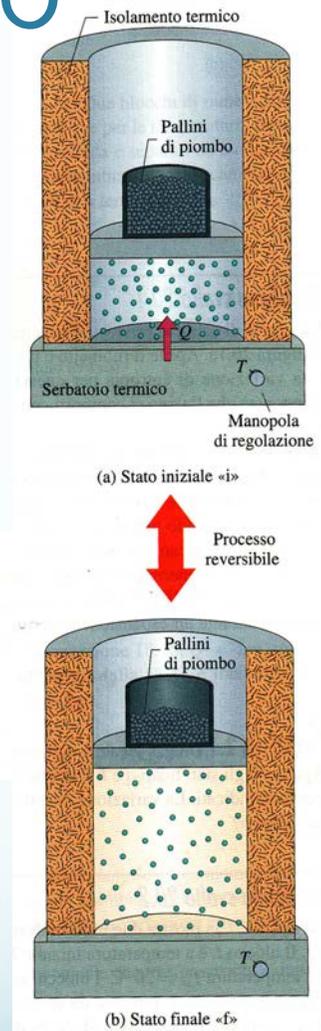
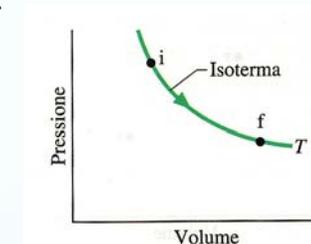
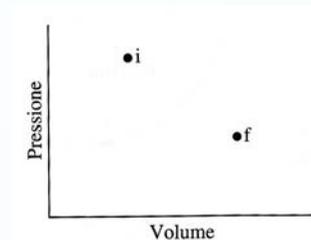
- \rightarrow sostituzione con processo reversibile opportuno
- Espansione libera \rightarrow Q assorbito, $T_i = T_f$
 \rightarrow isoterma

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{Q}{T} > 0$$

- Dimostrazione variabile di stato

- Processo reversibile qualunque

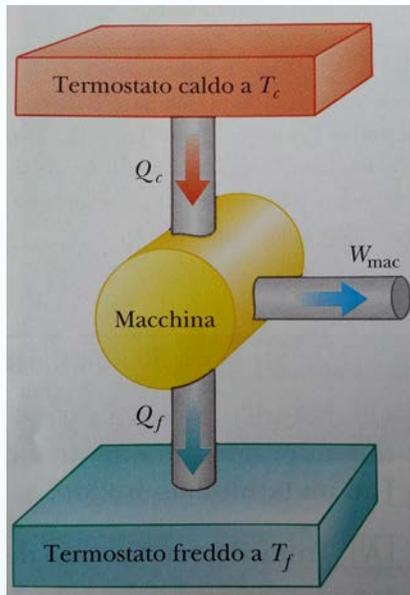
$$dU_{\text{int}} = dQ - dL \Rightarrow \begin{cases} dU_{\text{int}} = nC_V dT \\ dL = pdV \\ p = nRT / V \end{cases} \Rightarrow dQ = \frac{nRTdV}{V} + nC_V dT \Rightarrow \int_i^f \frac{dQ}{T} = nR \int_i^f \frac{dV}{V} + nC_V \int_i^f \frac{dT}{T}$$



2° Principio Termodinamica

- **Direzione dei processi**
 - Processo irreversibile in sistema chiuso
→ entropia aumenta sempre
- **Generalizzazione – controesempi**
 - Espansione isoterma reversibile gas ideale → $\Delta S > 0$
 - Compressione isoterma reversibile gas ideale → $\Delta S < 0$
 - Nè processo reversibile nè sistema chiuso
 - Chiudendo il sistema con serbatoio $\Sigma(\Delta S_i) = 0$
- **Generalizzando: in un sistema chiuso → $\Delta S \geq 0$**
 - $\Delta S > 0$ se trasformazione irreversibile (REALE)
 - $\Delta S = 0$ se trasformazione reversibile (IDEALE)

Macchine termiche cicliche



- **Macchina termica**
 - Scambia calore
 - Produce lavoro
 - Processo ciclico: torna sempre alle condizioni iniziali

- **Ciclo di Carnot (ideale)**

- Trasformazioni reversibili
- No dispersioni energia

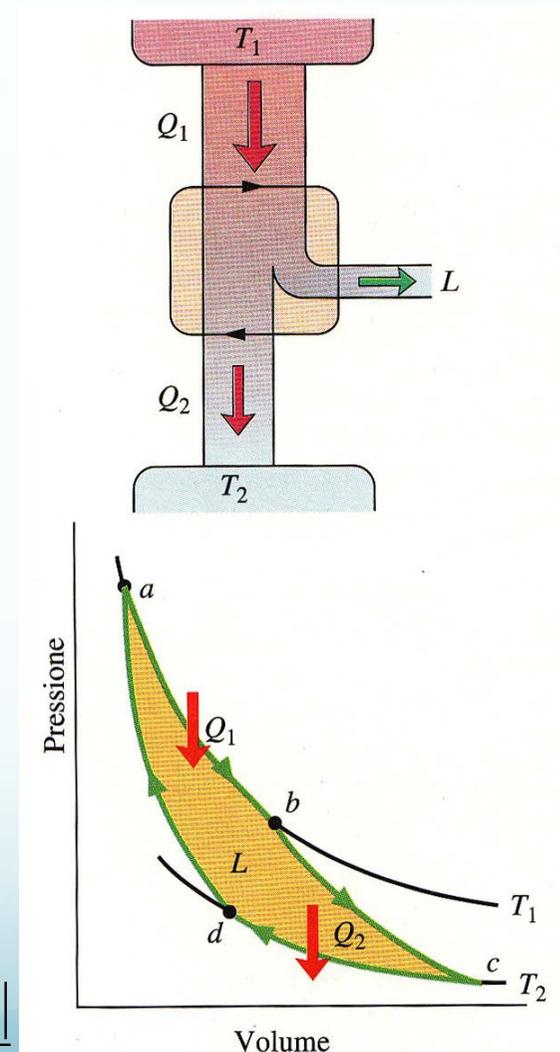
$$\Delta E_{\text{int}} = 0 = Q - L \Rightarrow L = |Q_1| - |Q_2|$$

$$\Delta S = 0 = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2}$$

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$$

$$\eta = \frac{\text{energia_ottenuta}}{\text{energia_spesa}} = \frac{|L|}{|Q_1|}$$

$$\eta_c = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|T_2|}{|T_1|}$$



Entropia – Def.2 Micro

(Meccanica statistica – Teoria cinetica dei gas)

- Comportamento microscopico (MOTO) delle particelle
 - ➔ Meccanica ma su base statistica
 - ↔ grandezze macroscopiche {p,V,T}
 - Media sul gran numero delle particelle
- Approccio analogo per entropia
 - Evoluzione obbligata di processi spontanei verso aumento di entropia
 - ↔ microscopicamente ➔ evoluzione verso “situazioni” più probabili
 - Probabilità legata al numero di configurazioni possibili su base microscopica

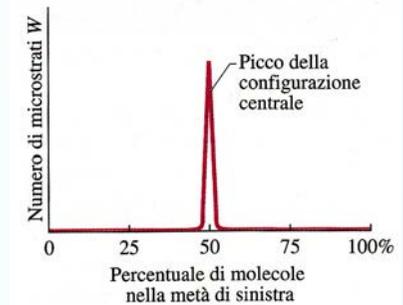
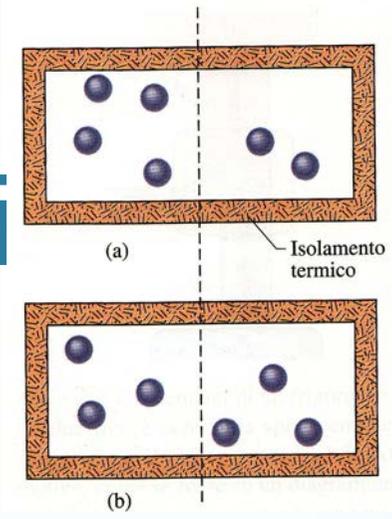
Stati dinamici e Stati termodinamici

- Stato termodinamico

- Caratterizzato da valori di variabili termodinamiche
- Indifferente quale particella si trova in una posizione o colpisce la parete

- Stati dinamici

- Configurazioni microscopiche con particelle distinguibili
- n particelle
- $n+1$ stati termodinamici con molteplicità N (di possibili stati dinamici)
- 2^n stati dinamici tutti equiprobabili



$n = 2$			$n = 6$			$n = 10$		
sinistra	destra	N	sinistra	destra	N	sinistra	destra	N
0	2	1	0	6	1	0	10	1
1	1	2	1	5	6	1	9	10
2	0	1	2	4	15	2	8	45
			3	3	20	3	7	120
			4	2	15	4	6	210
			5	1	6	5	5	252
			6	0	1	6	4	210
						7	3	120
						8	2	45
						9	1	10
						10	0	1

$$N = \binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

$n =$ particelle totali
 $k =$ particelle in una delle due parti

$$S = k \ln(N)$$

$$\ln(m!) \approx m(\ln m) - m$$

approssimazione di Stirling