

Lez 16 23/11/2016

- Lezioni in http://www.fisgeo.unipg.it/~fiandrini/didattica_fisica/did_fis1617/

- Il secondo principio della termodinamica è stato descritto con riferimento a enunciati su quali trasformazioni sono possibili e quali sono impossibili.

Entropia

- Nel 1865 Clausius introdusse il concetto di Entropia per esprimere in forma astratta il secondo principio senza riferirsi a nessun dispositivo particolare.

- Si può definire la variazione di entropia di un sistema in due modi:

1. In termini di energia scambiata sotto forma di calore e di temperatura alla quale avviene lo scambio.

2. Contando le disposizioni microscopiche con cui è possibile realizzare lo stesso stato macroscopico (meccanica statistica).

- L'entropia è una misura del disordine di un sistema
- Un sistema, a parità di energia, tende a portarsi verso lo stato di massimo disordine.

Secondo Principio della Termodinamica ed Entropia

- Nel caso del primo principio della termodinamica abbiamo introdotto una nuova funzione di stato U (Energia Interna)
- Anche il secondo principio della termodinamica è caratterizzato da una variabile di stato. Tale variabile si chiama **Entropia** e il suo valore è legato allo stato di ordine di un sistema...
- Essendo una variabile di stato il valore delle variazioni di entropia dipendono solo dagli stati iniziale e finale del sistema...
- Per focalizzare meglio le idee possiamo dare alcune informazioni sull'entropia:
 - l'entropia di un sistema **aumenta** per processi spontanei
 - l'aumento di entropia è legato all'aumento del **disordine** di un sistema...
 - L'entropia non è una grandezza che si conserva (come ad esempio l'energia) ma **tende spontaneamente ad aumentare**...
 - E' una grandezza di natura prettamente **statistica**.
 - Può essere definita in 2 modi: il primo dipende dalla **temperatura** del sistema in funzione del **calore** (energia) acquisita o ceduta dal sistema e il secondo è legato al **numero di configurazioni** che un sistema di atomi (o molecole) può assumere

Entropia: proprietà

- L'entropia è una grandezza estensiva, vale a dire è una grandezza additiva.
- La grandezza che interessa in una trasformazione è la variazione di entropia e non il suo valore assoluto.
- L'entropia è definita a meno di una costante arbitraria. Il terzo principio della termodinamica stabilisce il valore di questa costante.
- In una trasformazione reversibile l'entropia dell'universo (sistema più ambiente) rimane costante, mentre in una trasformazione irreversibile l'entropia dell'universo aumenta sempre.
- Le trasformazioni spontanee (che sono irreversibili) avvengono in modo tale da aumentare l'entropia dell'universo.

Entropia

- Immaginiamo un sistema che faccia una trasformazione infinitesima reversibile scambiando il calore δQ alla temperatura T .

[dato che la trasformazione è reversibile, la temperatura della sorgente e del sistema è la stessa. Se fossero diverse, come succede nei casi reali, la trasformazione sarebbe irreversibile].

- Si definisce come variazione infinitesima di entropia la quantità:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

- La variazione di entropia tra uno stato iniziale i ed uno stato finale f è pari a:

$$\Delta S = S(f) - S(i) = \int_{i \text{ rev}}^f \frac{\delta Q}{T}$$

NB: T è sempre la temperatura della sorgente e non del sistema. Solo per trasf rev le due sono le stesse

L'entropia

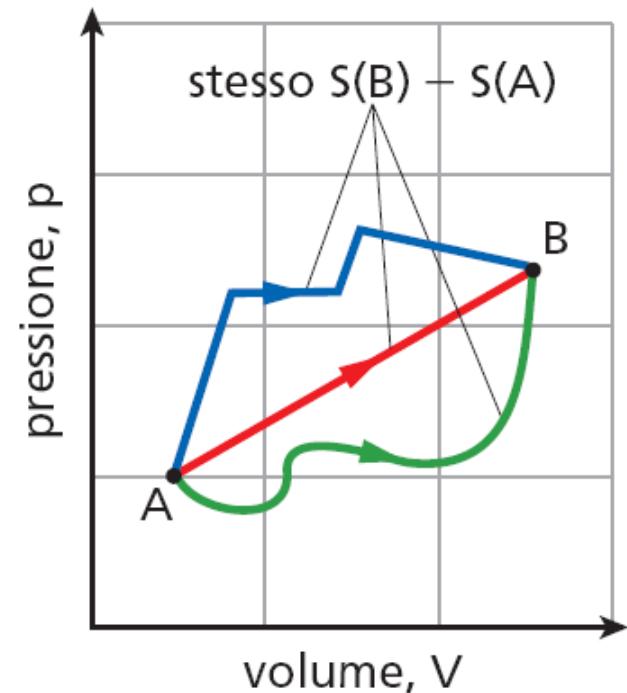
- Definiamo ***variazione di entropia*** di un sistema che passa dallo stato A allo stato B :

$$S(B) - S(A) = \left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B}^{\text{rev}},$$

- la sommatoria è su tutti gli scambi di calore che fanno passare da A a B con una trasformazione reversibile.
- Si dimostra che $S(B) - S(A)$ *non dipende dalla trasformazione, ma solo da A e B.*

L'entropia

- Quindi **l'entropia è una funzione di stato.**
- Per calcolare $S(B) - S(A)$ basta:
- scegliere una qualsiasi trasformazione reversibile ;
- eseguire la sommatoria di tutti i termini $\frac{\Delta Q_i}{T_i}$.
- L'unità di misura di S è J/K.



Definizione di entropia

- Per definire l'entropia si parte da $S(B) - S(A)$: **l'entropia S , così come l'energia potenziale, è definita a partire da un livello di zero arbitrario:**
- se R è lo stato per cui $S(R) = 0$, per ogni stato C:

$$S(C) = S(C) - 0 = S(C) - S(R) = \left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{R \rightarrow C}^{\text{rev}}.$$

- Si può scegliere come stato R quello di un cristallo perfetto di atomi identici a $T = 0 \text{ K}$.
- ***L'entropia è una grandezza estensiva.***

Entropia 3

- Se il processo è irreversibile le formule usate non sono più valide...
- L'entropia però è una funzione di stato e quindi è ancora una quantità che può essere calcolata...
- Considerando una qualunque trasformazione reversibile compatibile con i vincoli imposti al sistema TD che porta dallo stato iniziale allo stato finale
- La variazione di entropia non dipende dal percorso di integrazione e quindi il risultato ottenuto è valido anche per la trasformazione irreversibile considerata inizialmente

Espansione libera

- L'espansione libera di un gas è un processo irreversibile

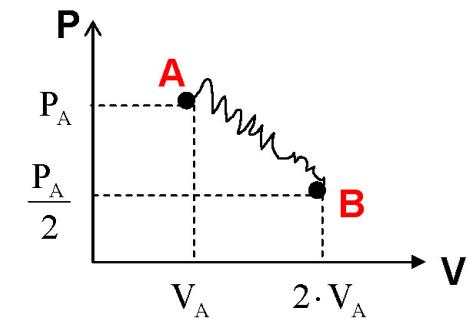
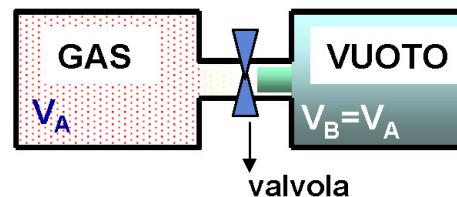
- Stato iniziale: $V = V_A$; $P = P_A$; $T = T_A$
- Stato finale: $V=2 \cdot V_A$; $P = P_A/2$; $T = T_A$

- La trasformazione è un'espansione libera nel vuoto. Non viene scambiato né calore e né lavoro.

- $Q = 0$; $L = 0$; $\Delta U = 0$; $\Delta T = 0$

- Valutiamo l'integrale di Clausius:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_A} \int_A^B \delta Q = \frac{Q}{T_A} = 0$$



- Allora $\Delta S = 0$? **NO**

perché il calcolo dell'entropia va fatto lungo una trasformazione reversibile che abbia lo stesso stato iniziale e lo stesso stato finale della trasformazione irreversibile.

- Dato che la temperatura dello stato iniziale e dello stato finale è la stessa, si può scegliere come trasformazione reversibile un'isoterma.

$$\Delta S = \int_{A^{\text{rev}}}^B \frac{\delta Q}{T}$$

- Nell'isoterma si ha: $\Delta U = Q - L = 0 \Rightarrow Q = L$

$$\delta Q = \delta L = PdV = \frac{nRT}{V} dV$$

$$\Delta S = \int_{A^{\text{rev}}}^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{nRT}{TV} dV = nR \int_A^B \frac{dV}{V} = nR \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta S = \int_{A^{rev}}^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{nRT}{TV} dV = nR \int_A^B \frac{dV}{V} = nR \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

- Dato che nel nostro esempio $V_B = 2V_A$, si ha:

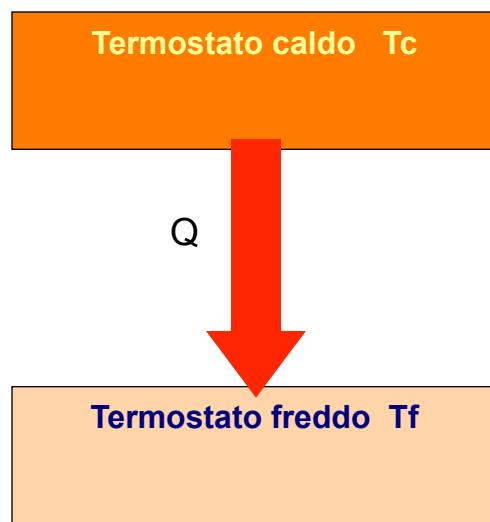
$$\Delta S = S(B) - S(A) = nR \cdot \ln 2 > 0$$

- In una espansione libera l'entropia S è aumentata, cioè è aumentato il disordine del sistema.
- N.B. vale sempre la diseguaglianza di Clausius

$$\int_{A^{in}}^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A)$$

Il segno di uguale vale solo per trasformazioni reversibili

Esempio 1 - Il passaggio di calore da un corpo caldo ad uno freddo è un processo spontaneo irreversibile in cui si verifica un aumento dell' entropia dell' universo e un aumento del disordine.



$$T_c = 576 \text{ K}$$

$$Q = 1050 \text{ J}$$

$$T_f = 305 \text{ K}$$

Variazione d' entropia termostato caldo

$$\Delta S_C = \frac{Q_C}{T_C} = \frac{-1050}{576} = -1,82 \text{ J/K}$$

Variazione d' entropia termostato freddo

$$\Delta S_F = \frac{Q_F}{T_F} = \frac{1050}{305} = +3,44 \text{ J/K}$$

Variazione d' entropia dell' universo

$$\Delta S_U = \Delta S_C + \Delta S_F = 3,44 + (-1,82) = +1,62 > 0$$

L' entropia dell' universo è aumentata.

Sistemi Viventi ed Entropia.

I sistemi viventi, come sappiamo, sono in grado di organizzare materiale grezzo e produrre strutture organizzate anche molto complesse:



L'embrione utilizza le sostanze nutritive per svilupparsi in un individuo completo.

Le piante utilizzano l'energia del sole, l'anidride carbonica e i nutrienti contenuti nel terreno per svilupparsi in strutture complesse.



Negli esempi precedenti e in tutti i sistemi viventi si osserva un aumento dell'ordine e quindi una diminuzione dell'entropia. Tuttavia, se teniamo conto che gli organismi viventi per vivere e svilupparsi devono utilizzare energia, vedremo che anche in questi casi l'entropia totale del **Sistema + Ambiente**, cioè l'entropia dell'universo, aumenta sempre.

Entropia

- In tutti i **processi irreversibili** la variazione di entropia è positiva...
- Nei **processi reversibili** (è un'astrazione) la variazione di entropia dell'universo (ambiente+sistema) è nulla
- La formulazione *matematica* del secondo principio della termodinamica è:

Ogni processo conduce ad una variazione positiva o nulla dell'entropia dell'universo termodinamico.
La variazione è nulla solo per processi reversibili

→ In ogni sistema isolato $dS > 0$

Le trasformazioni irreversibili aumentano l'entropia di un sistema isolato

- In un sistema isolato dove hanno luogo trasformazioni irreversibili l'**entropia aumenta**.
- Sia: Ω_2 l'interno di una macchina di Joule a temperatura T ; Ω_1 l'esterno della macchina, compresa la Terra.
- Ω_1 compie lavoro W su Ω_2 , la cui entropia aumenta di $\Delta S = W/T$;
- l'entropia di Ω_1 è **invariata** (non ha avuto scambi di calore).



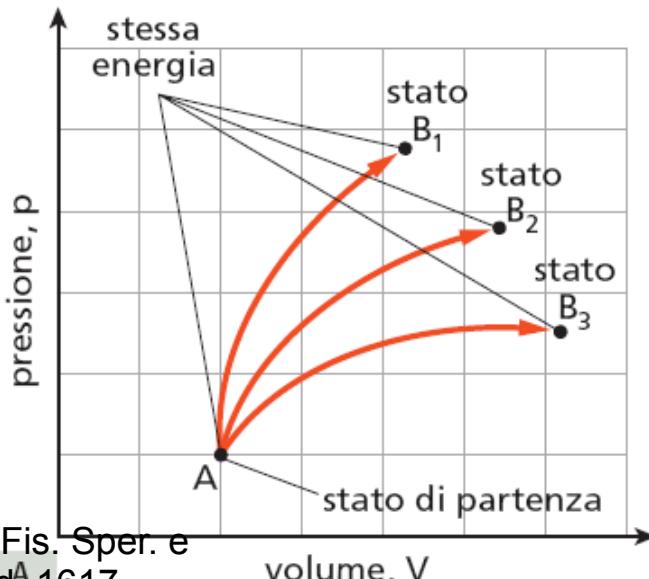
L'entropia dell'Universo

- Per quanto visto finora:
- ogni trasformazione che avviene in un sistema isolato provoca una variazione di entropia $\Delta S \geq 0$ (= 0 se e solo se la trasformazione è reversibile);
- l'Universo è tutto ciò che esiste: non c'è un ambiente “esterno” con cui scambiare energia;
- in esso avvengono continuamente trasformazioni irreversibili, quindi *l'entropia dell'Universo è in aumento incessante.*

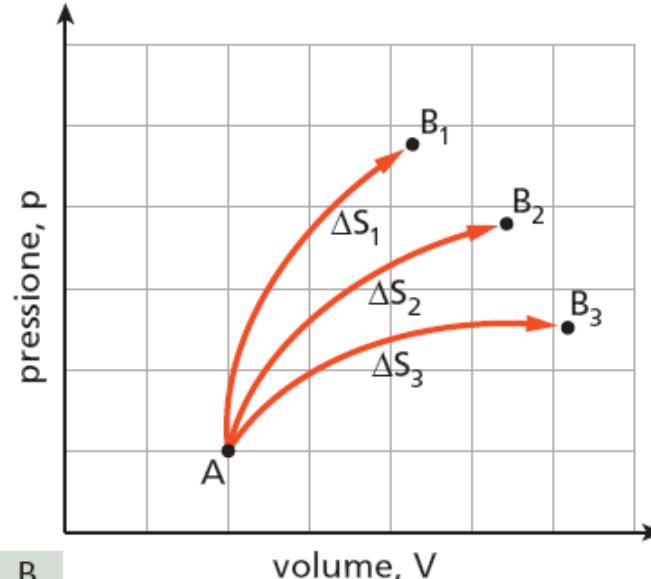
4. Il quarto enunciato del secondo principio

- Un sistema isolato parte da uno stato iniziale A e viene lasciato **libero di evolvere nel tempo**.
- L'energia totale del sistema si conserva;

► esistono vari stati finali con la stessa energia di A e che, quindi, rispettano la conservazione dell'energia.



► A ognuno di questi stati finali B_i corrisponde una variazione di entropia $\Delta S_i = S(B_i) - S(A)$.

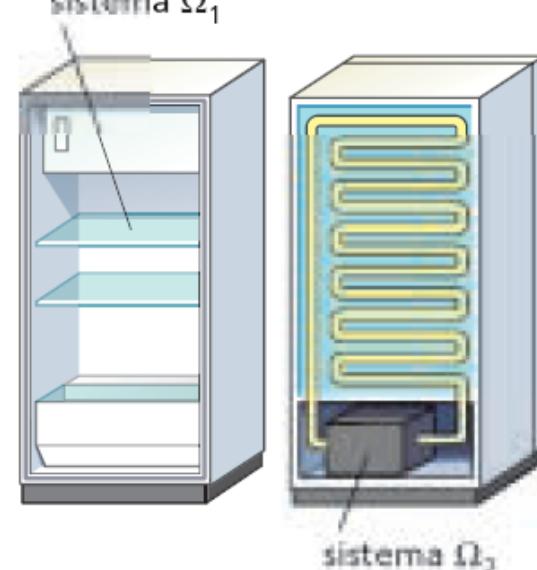


Il quarto enunciato del secondo principio

- Dallo stato A allo stato B la variazione di entropia sarà sempre $\Delta S \geq 0$.
- Quarto enunciato del Secondo principio della termodinamica:
- *l'evoluzione spontanea di un sistema isolato giunge ad uno stato di equilibrio a cui corrisponde il massimo aumento dell'entropia*
- (compatibilmente con il primo principio della termodinamica).

5. L'entropia di un sistema non isolato

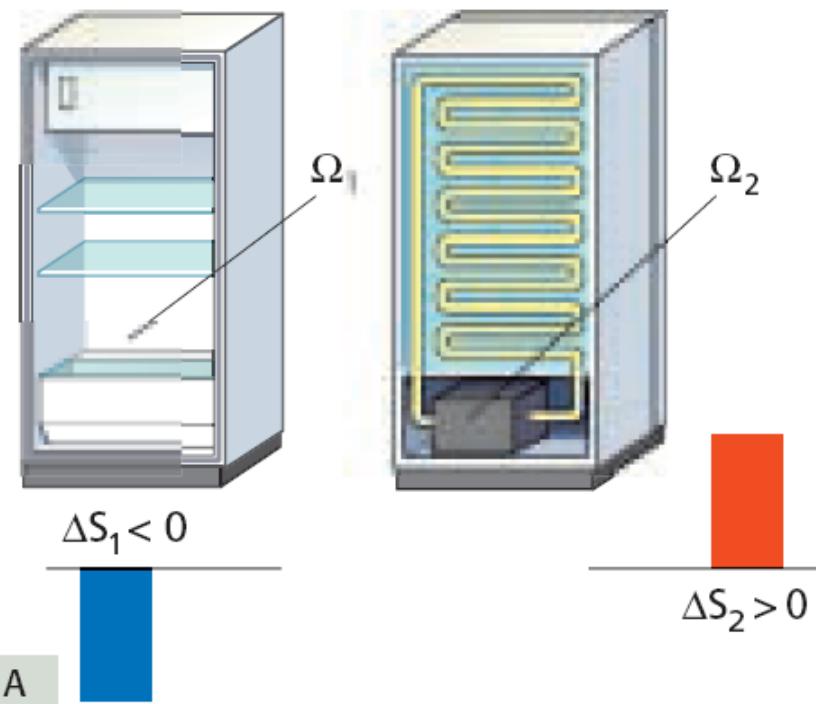
- In un sistema non isolato Ω_1 l'entropia **può diminuire** (ad es. nell'interno di un frigo);
- la diminuzione può avvenire solo **a spese** dell'energia fornita da un sistema Ω_2 .
- Nel caso del frigorifero, Ω_1 è formato dal motore, dal sistema elettrico
- dalle serpentine e dal fluido



L'entropia di un sistema non isolato

- **Caso ideale:** frigorifero reversibile. $\Delta S_{TOT} = 0$.

► nel caso *ideale* di un frigorifero reversibile la variazione di entropia di Ω_2 è opposta a quella che si ha in Ω_1 .

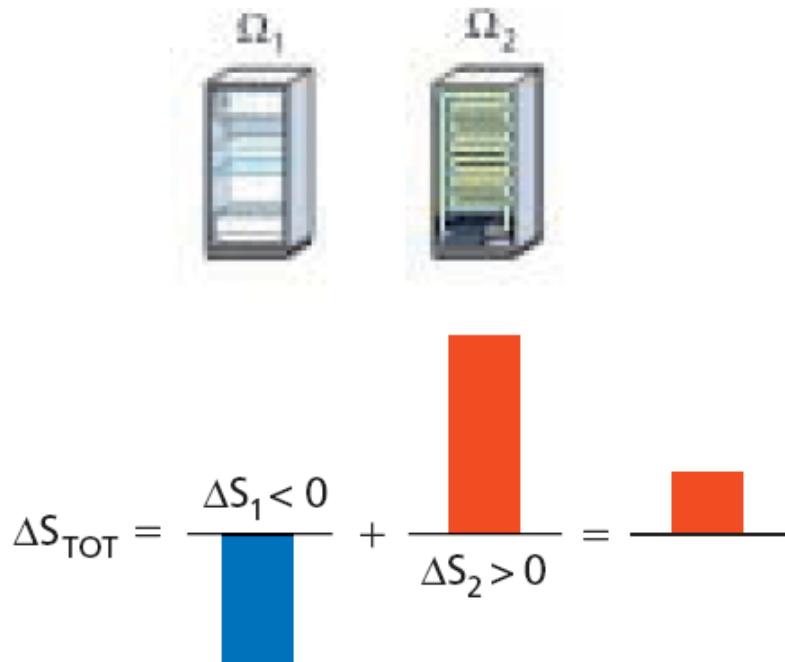


► Così, nel sistema complessivo (che supponiamo isolato) formato da Ω_1 e Ω_2 l'entropia si mantiene costante.

$$\Delta S_{TOT} = \frac{\Delta S_1 < 0}{\Delta S_1 < 0} + \frac{\Delta S_2 > 0}{\Delta S_2 > 0} = \underline{\hspace{2cm}}$$

L'entropia di un sistema non isolato

- **Caso reale:** frigorifero irreversibile.
- L'aumento di entropia in Ω_2 è maggiore del modulo della diminuzione in Ω_1 : $\Delta S_{TOT} > 0$.



Anche se in un sistema si ha $\Delta S < 0$, nel resto dell'Universo si ha un aumento di entropia maggiore di $|\Delta S|$.