

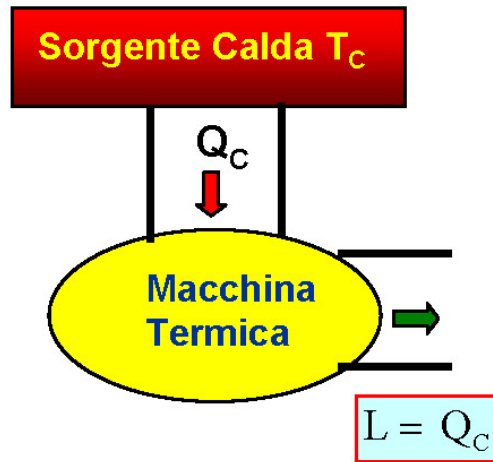
Lezioni in [http://www.fisgeo.unipg.it/~fiandrin/didattica\\_fisica/did\\_fis1718/](http://www.fisgeo.unipg.it/~fiandrin/didattica_fisica/did_fis1718/)

## Lez 14 13/11/17

### Fisica Sperimentale e Applicazioni Didattiche

# 2° principio della termodinamica

## Enunciato di Kelvin-Planck



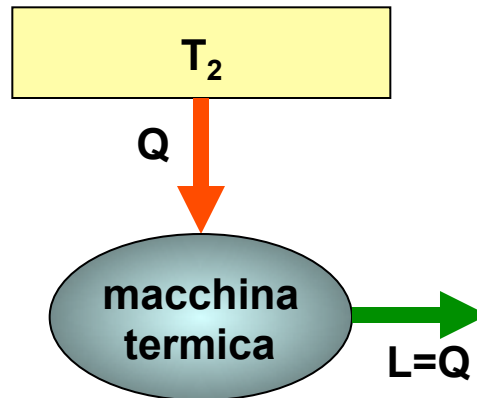
È impossibile una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia la sottrazione di calore ad una sorgente a temperatura  $T$  e la conversione completa di questa energia termica in lavoro meccanico.

**[non esiste la macchina termica perfetta]**

Una macchina termica deve funzionare scambiando calore con almeno due sorgenti

## ENUNCIATO DI KELVIN

È impossibile realizzare una trasformazione il cui *unico* risultato sia quello di convertire in lavoro *tutto* il calore assorbito da una *sola* sorgente.



**MACCHINA  
IMPOSSIBILE!**

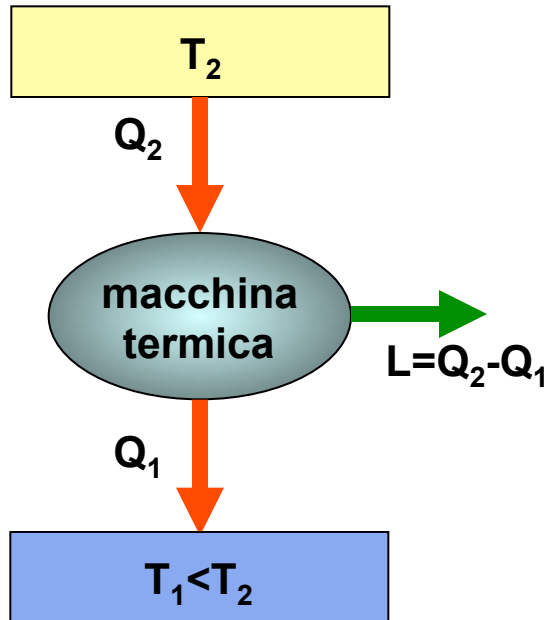


Non è possibile realizzare una macchina termica ciclica come quella schematizzata in figura, cioè una macchina che abbia come unico effetto la totale trasformazione in lavoro  $L$  del calore  $Q$  assorbito da un'unica sorgente. Una tale macchina violerebbe l'enunciato di Kelvin del secondo principio della termodinamica.



## ENUNCIATO DI KELVIN

È impossibile realizzare una trasformazione il cui *unico* risultato sia quello di convertire in lavoro *tutto* il calore assorbito da una *sola* sorgente.



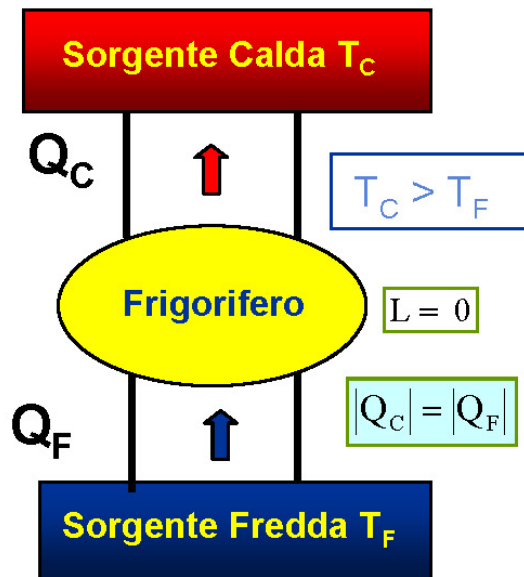
**MACCHINA  
PERMESSA!**



Per funzionare ciclicamente, la macchina assorbe calore da una sorgente a temperatura maggiore e ne cede una parte ad una sorgente a temperatura minore. La differenza tra l'energia assorbita e quella ceduta è uguale al lavoro utile compiuto dalla macchina.

# 2° principio della termodinamica

## Enunciato di Clausius



È impossibile una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia la trasmissione di calore da un corpo a temperatura più bassa ad uno a temperatura più alta.

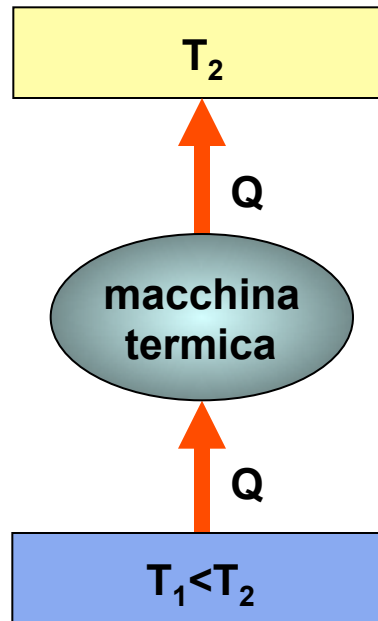
**[non esiste il frigorifero perfetto]**

Il calore fluisce spontaneamente solo dai corpi caldi a quelli freddi e non viceversa

I due postulati sono equivalenti. Se non è vero l'uno si può dimostrare che non è vero nemmeno l'altro e viceversa

## ENUNCIATO DI CLAUSIUS

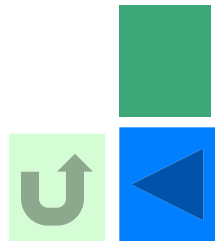
È impossibile realizzare una trasformazione il cui *unico* risultato sia quello di trasferire calore da un corpo ad un altro avente una temperatura maggiore o uguale a quella del primo.



**MACCHINA  
IMPOSSIBILE!**

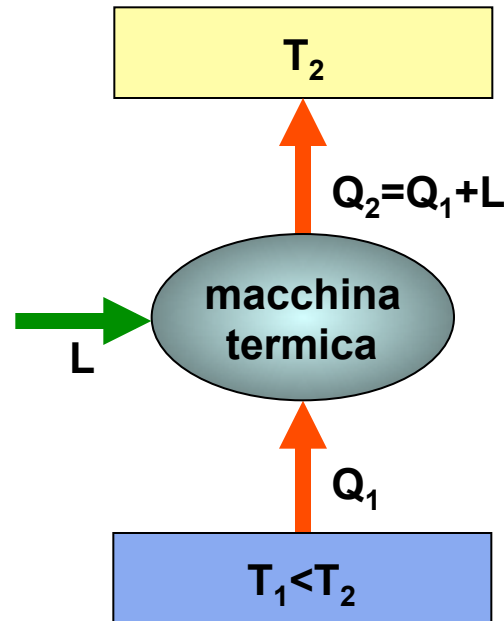


Non è possibile realizzare una macchina ciclica come quella schematizzata in figura, cioè una macchina che abbia come unico effetto il passaggio di una certa quantità di calore  $Q$  da un corpo ad un altro avente una temperatura maggiore o uguale a quella del primo. Una tale macchina violerebbe l'enunciato di Clausius del secondo principio della termodinamica.



## ENUNCIATO DI CLAUSIUS

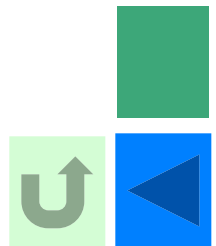
È impossibile realizzare una trasformazione il cui *unico* risultato sia quello di trasferire calore da un corpo ad un altro avente una temperatura maggiore o uguale a quella del primo.



**MACCHINA  
PERMESSA!**



Un passaggio di calore da un corpo più freddo ad uno più caldo può essere realizzato mediante una macchina solamente a spese di un lavoro fornito dall'ambiente esterno (come nel caso del frigorifero, che assorbe energia elettrica).



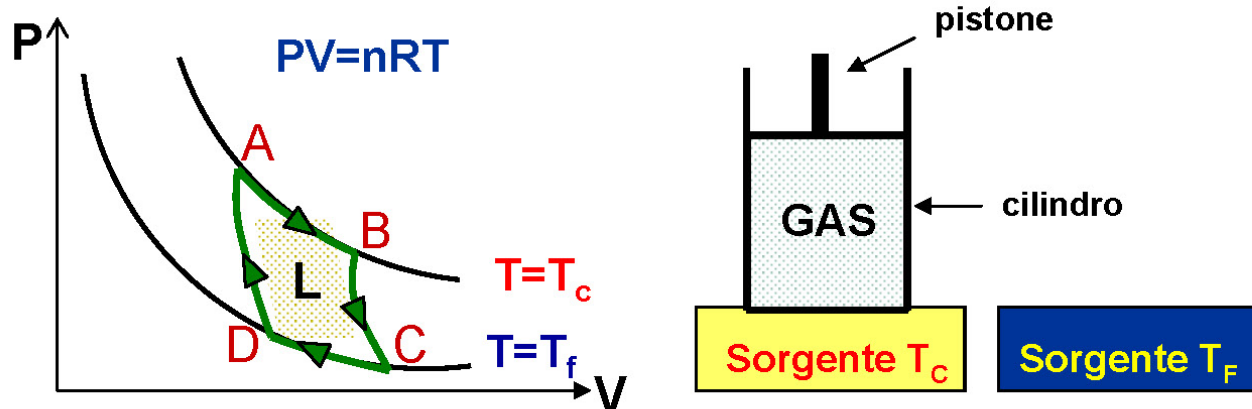
# Processi Reversibili

- Un processo si dice reversibile quando in esso è possibile **invertire l'asse dei tempi**, cioè quando è possibile **riportare tutto nella situazione iniziale in modo tale che il sistema ripercorra gli stessi stati di equilibrio**.
- Per esempio, un corpo che scivola su un piano con attrito perdendo tutta la sua energia cinetica  $K$ : essa è trasformata in calore, cioè in energia interna delle molecole coinvolte nel processo d'attrito:  $\Delta U = -\Delta K$ . Per invertire questo processo occorrerebbe prelevare l'energia interna  $U$  da un'unica sorgente e trasformarla per intero in energia meccanica contro il 2° principio.
- Analogamente per un processo di trasferimento di calore da un corpo caldo ad uno freddo.
- I requisiti affinché una trasformazione sia reversibile sono:
  - sia quasistatica
  - assenza di trasformazioni di energia meccanica in calore (assenza di attrito)
  - assenza di scambi di calore tra corpi a temperatura diversa
- Sono reversibili la trasformazione adiabatica e isoterma del gas perfetto
- **Tutte le trasformazioni reali, spontanee o non, sono irreversibili**, le trasformazioni reversibili sono una utile **idealizzazione**



# Macchina di Carnot

Consideriamo una macchina termica che usi un gas perfetto come fluido termodinamico.



■ Immaginiamo la seguente trasformazione ciclica reversibile.

## 1. AB: espansione a T costante (isoterma reversibile)

$$\Delta U = Q - L \text{ dato che } \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = nC_V\Delta T = 0$$

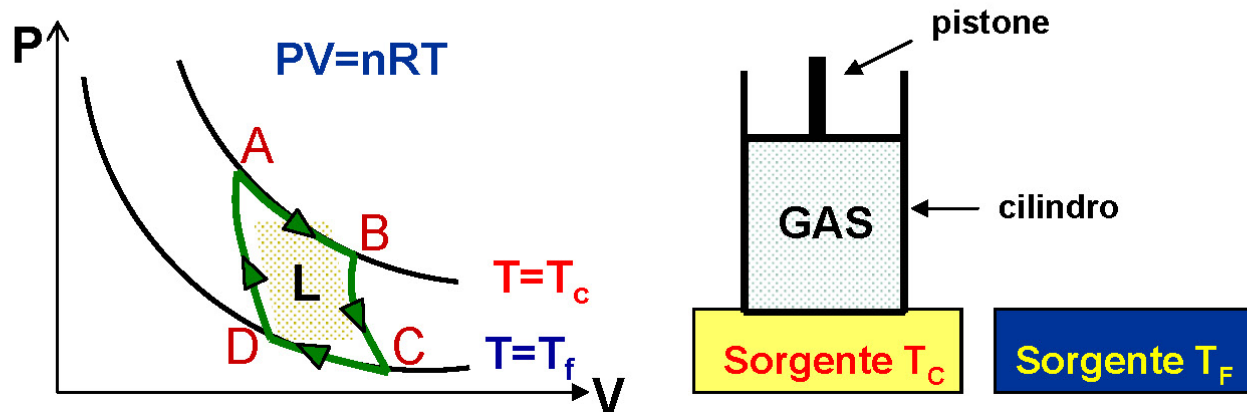
$$\Rightarrow Q_C = L_{AB}$$

il lavoro fatto dal gas è uguale al calore assorbito dalla sorgente a temperatura  $T_c$ .

## 2. BC: espansione adiabatica reversibile: $Q = 0$

in questo caso il lavoro fatto dal gas è pari alla variazione di energia interna.  $\Delta U_{BC} = -L_{BC}$

# Macchina di Carnot



### 3. CD: compressione isoterma reversibile

in questo caso viene ceduto il calore  $Q_F$  alla sorgente a temperatura  $T_F$ .  $Q_F = L_{CD}$

### 4. DA: compressione adiabatica reversibile: $Q = 0$

N.B. Il lavoro è uguale all'area racchiusa dal ciclo.  
Verso orario: L positivo; verso antiorario: L negativo.

# ...macchina di Carnot...

- L'effetto totale del ciclo di Carnot è l'assorbimento della quantità di calore  $Q_C$ , il compimento del lavoro meccanico  $L$  da parte della macchina e la cessione del calore  $Q_F$ .

$$L = |Q_C| - |Q_F| \quad \eta = \frac{|Q_C| - |Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|}$$

$$Q_C = L_{AB} = \int_A^B P dV = nRT_C \int_A^B \frac{dV}{V} = nRT_C (\ln V_B - \ln V_A) = nRT_C \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_F = L_{CD} = nRT_F \ln \frac{V_D}{V_C} \Rightarrow |Q_F| = nRT_F \ln \frac{V_C}{V_D}$$

$$\frac{|Q_F|}{|Q_C|} = \frac{T_F \ln \frac{V_C}{V_D}}{T_C \ln \frac{V_B}{V_A}}$$

# ...macchina di Carnot

$$\frac{|Q_F|}{|Q_C|} = \frac{T_F \ln \frac{V_C}{V_D}}{T_C \ln \frac{V_B}{V_A}}$$

- I volumi  $V_A$ ,  $V_B$ ,  $V_C$ ,  $V_D$  non sono indipendenti gli uni dagli altri perché sono collegati da isoterme e adiabatiche.

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A} \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = \frac{T_F}{T_C}$$

- Allora il rendimento della macchina vale:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

- Tramite il secondo principio della termodinamica si dimostra che  $\eta = 1 - T_F/T_C$  vale per qualsiasi macchina reversibile che lavori tra le due temperature  $T_C$  e  $T_F$  e non solo per la macchina di Carnot

# Teorema di Carnot

- Una macchina termica che effettua un ciclo fatto di trasformazioni reversibili è anch'essa detta reversibile. Lo studio di una tale macchina è fondamentale in termodinamica per capire i limiti di rendimento di un processo. Vale il Teorema di Carnot:

nessuna macchina termica, operante fra  $T_1$  e  $T_2$ , può avere un rendimento maggiore di quello di una macchina reversibile che operi fra le stesse temperature;

- Macchine reversibili operanti fra eguali temperature hanno eguale rendimento

$$\eta_{irr} < \eta_{rev}$$

# Entropia

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

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

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

# L'entropia

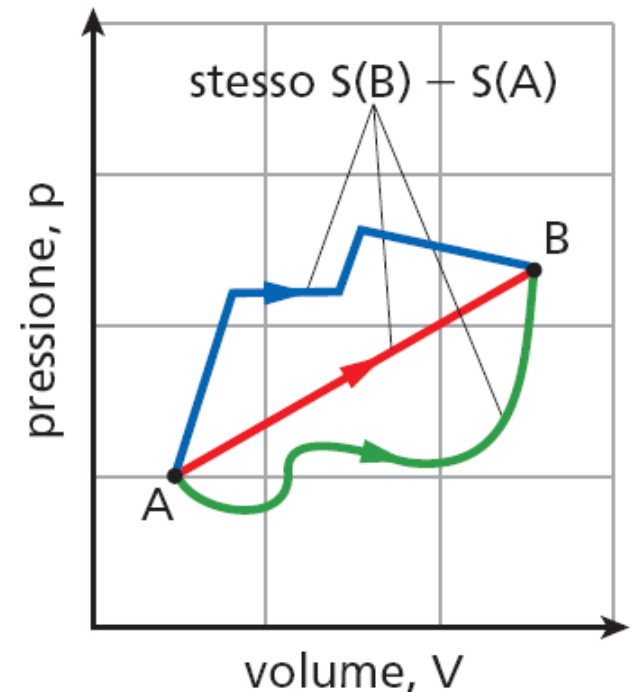
- Definiamo **variazione di entropia** di un sistema che passa dallo stato  $A$  allo stato  $B$ :

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

- 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  **$T = 0$  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

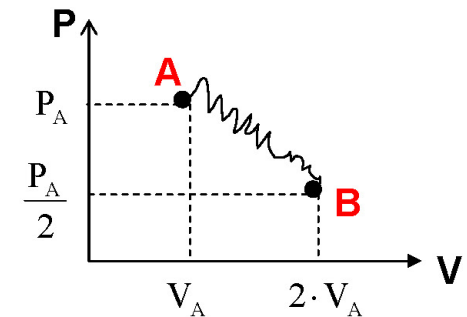
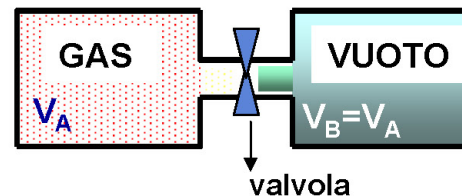
- Stato iniziale:  $V = V_A$  ;  $P = P_A$  ;  $T = T_A$
- Stato finale:  $V = 2 \cdot V_A$  ;  $P = P_A/2$  ;  $T = T_A$

- 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:  $\Delta U = Q - L = 0 \Rightarrow Q = L$

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

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

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

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

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

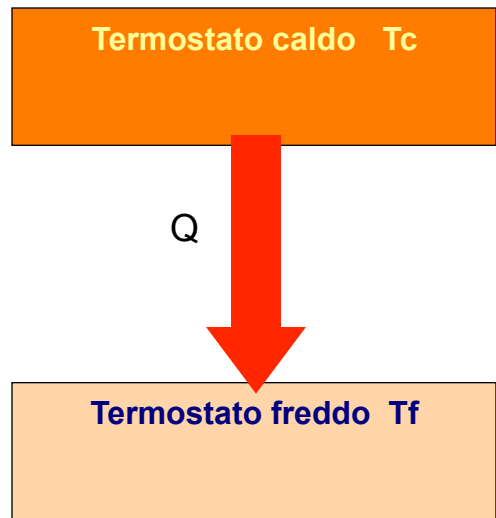
- In una espansione libera l'entropia  $S$  è aumentata, cioè è aumentato il disordine del sistema.
- N.B. vale sempre la disuguaglianza di Clausius

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

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:  $\Omega_2$  l'interno di una macchina di Joule a temperatura  $T$ ;  $\Omega_1$  l'esterno della macchina, compresa la Terra.
- $\Omega_1$  compie lavoro  $W$  su  $\Omega_2$ , la cui
- entropia aumenta di  $\Delta S = W/T$ ;
- l'entropia di  $\Omega_1$  è ***invariata*** (non
- ha avuto scambi di calore).



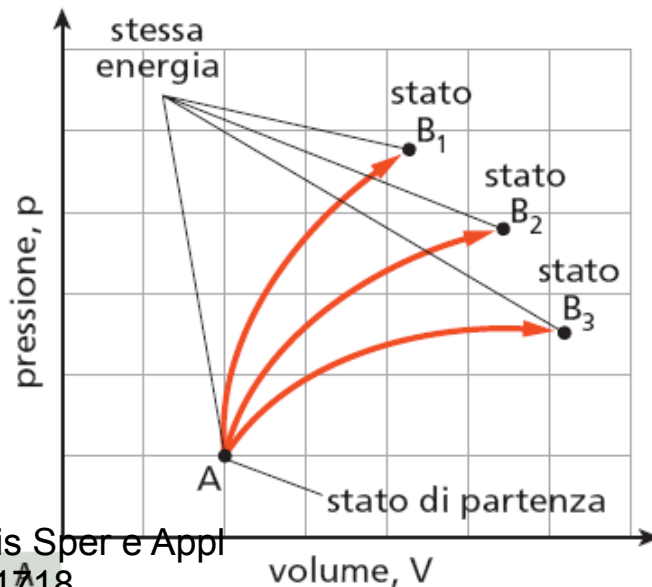
# L'entropia dell'Universo

- 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.*

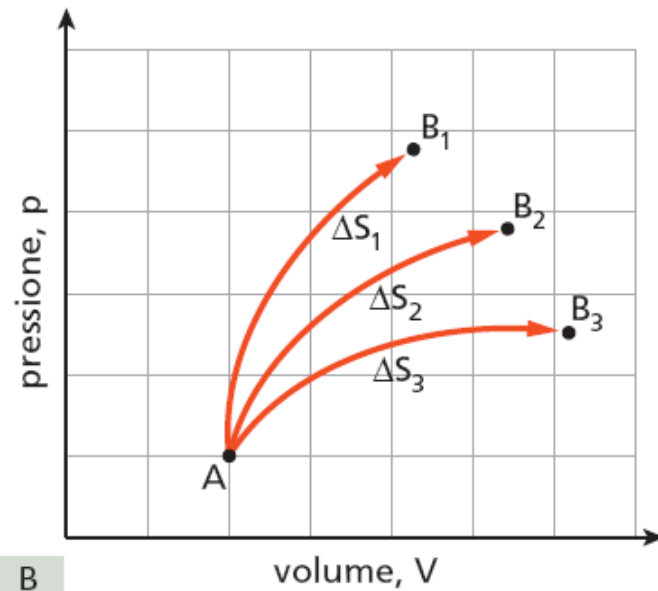
## 4. Il quarto enunciato del secondo principio

- 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  $\Delta S_i = S(B_i) - S(A)$ .

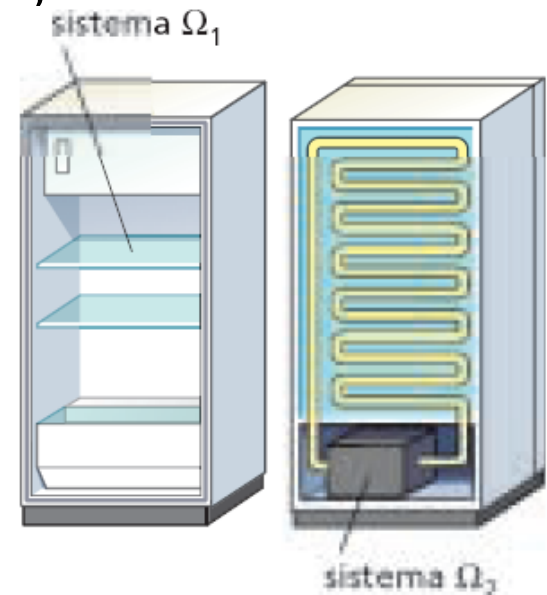


## Il quarto enunciato del secondo principio

- 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  $\Omega_1$  l'entropia **può diminuire** (ad es. nell'interno di un frigo);
- la diminuzione può avvenire solo **a spese** dell'energia fornita da un sistema  $\Omega_2$ .
- Nel caso del frigorifero,  $\Omega_1$  è formato dal motore, dal sistema elettrico
- dalle serpentine e dal fluido

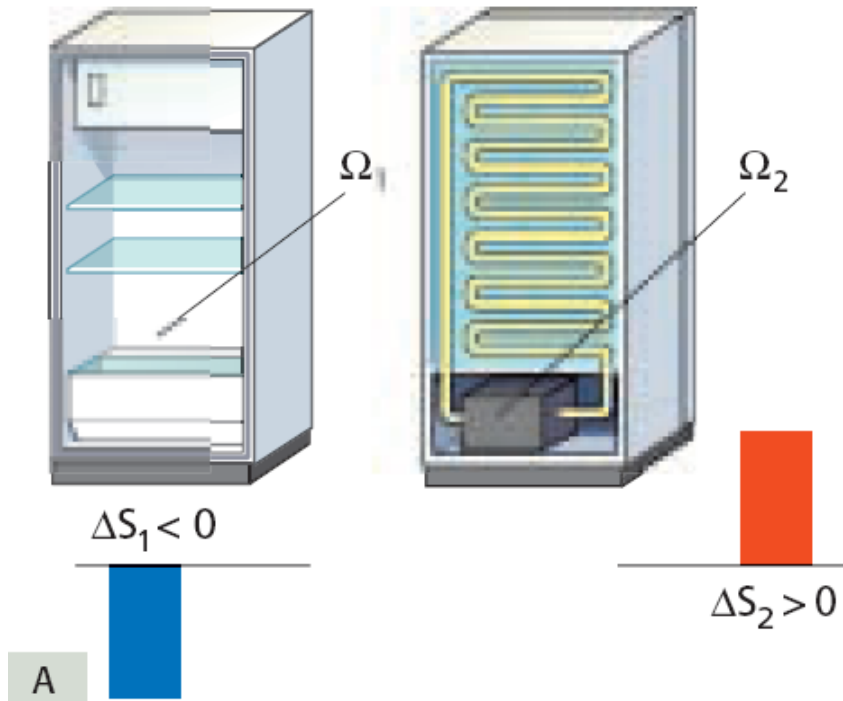




# L'entropia di un sistema non isolato

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

► nel caso *ideale* di un frigorifero reversibile la variazione di entropia di  $\Omega_2$  è opposta a quella che si ha in  $\Omega_1$ .

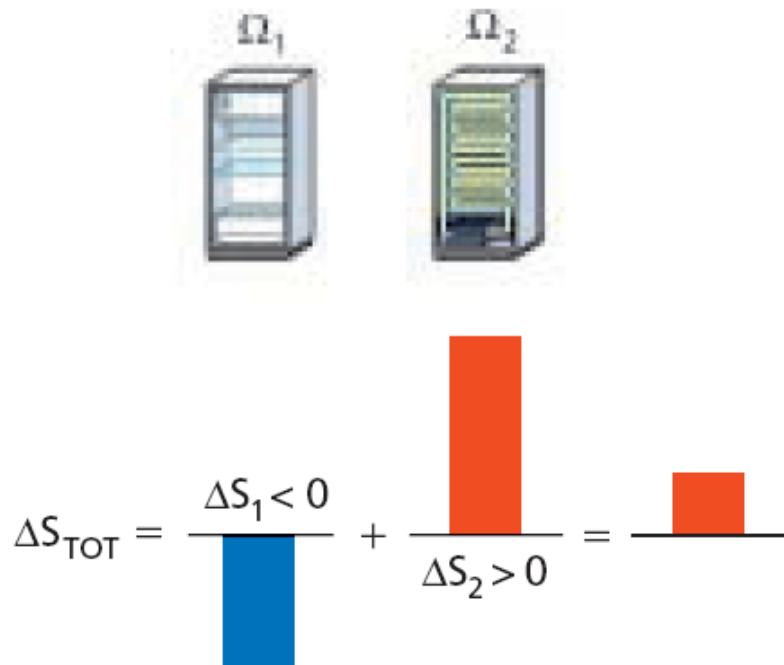


► Così, nel sistema complessivo (che supponiamo isolato) formato da  $\Omega_1$  e  $\Omega_2$  l'entropia si mantiene costante.

$$\Delta S_{\text{TOT}} = \frac{\Delta S_1 < 0}{\text{blue bar}} + \frac{\Delta S_2 > 0}{\text{red bar}} = \text{—}$$

# L'entropia di un sistema non isolato

- **Caso reale:** frigorifero irreversibile.
- L'aumento di entropia in  $\Omega_2$  è maggiore del modulo della diminuzione in  $\Omega_1$ :  $\Delta S_{TOT} > 0$ .



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

# Entropia

- ❑ L'entropia e l'irreversibilit  dei processi sono strettamente connessi: una volta che l'universo termodinamico ha subito una trasformazione irrev ( $\Delta S_u > 0$ ) non   possibile tornare spontaneamente ad uno stato entropico precedente.
- ❑ Dal momento che tutti i processi reali sono irrev si puo' dire che ogni processo naturale si svolge nel verso che comporta un aumento complessivo dell'entropia dell'universo termodinamico.
- ❑ L'evoluzione di un sistema cessa quando l'entropia non puo' piu' cambiare, ovvero quando raggiunge il max compatibile con i vincoli imposti al sistema → quando l'entropia   max, il sistema TD   in equilibrio
- ❑ NB: il fatto che  $\Delta S_u > 0$  non implica che localmente l'entropia non possa diminuire; ma se si ha una diminuzione dell'entropia in una parte dell'universo termodinamico, ci deve essere altrove una variazione tale che complessivamente l'entropia aumenta
- ❑ P esempio nel passaggio di calore da un corpo caldo a uno freddo, l'entropia del corpo caldo diminuisce perche' cede calore  $Q$  alla temp  $T_1$ ,  $\Delta S_1 = -Q/T_1$ , Quello freddo assorbe calore  $+Q$  alla temp  $T_2$ , quindi  $S$  aumenta,  $\Delta S_2 = +Q/T_2$  Complessivamente  $\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q(-1/T_1 + 1/T_2) > 0$  perche'  $T_2 < T_1$

# Entropia

Il processo inverso non può avvenire spontaneamente perché comporterebbe  $\Delta S_u < 0$

Questo non significa che i due corpi non possano essere riportati alle temperature iniziali, ma per farlo occorre fornire energia, cioè spendere lavoro per prelevare calore dalla sorgente 1 e trasferirlo alla sorgente 2.

Il sistema subirebbe una trasformazione ciclica per cui  $\Delta S_s = 0$ , ma l'ambiente esterno è cambiato perché ha dovuto fare lavoro per riportare le sorgenti alle condizioni iniziali e in tal caso  $\Delta S_a > 0$  così che complessivamente ancora è  $\Delta S_u > 0$

# Il significato dell'entropia (1)

Dal punto di vista macroscopico entropia  $S$  e irreversibilit  dei processi sono collegate alla perdita di capacit  di compiere lavoro in trasformazioni irreversibili, cio  al fatto che in una qualsiasi processo irrev, l'energia si degrada in calore senza poter essere utilizzata come lavoro utile.

Per esempio nel caso dell'espansione libera, avremmo potuto fare lavoro con un pistone mobile che si oppone all'espansione.

Nel caso dell'espansione libera, l'ambiente esterno non cambia per niente  $L = Q = 0 \rightarrow \Delta S_a = 0$ , mentre  $\Delta S_s = nR \ln(V_f/V_i)$ . quindi  $\Delta S_u = \Delta S_s = nR \ln(V_f/V_i)$ .

Se ci fosse un'espansione reversibile contro una pressione  $p$ , il lavoro sarebbe stato  $L_{rev} = nRT \ln(V_f/V_i)$ .

Nel caso dell'esp libera ha fatto  $L_{esp} = 0 \rightarrow$  ho perso un lavoro utile  $L_u = L_{rev} - L_{esp} = nRT \ln(V_f/V_i) - 0 = nRT \ln(V_f/V_i) = T \Delta S_u$ .

# Il significato dell'entropia (2)

Un altro esempio e' quello del caso di due sorgenti a temperature  $T_1$  e  $T_2$  poste in contatto termico: si ha, come noto, passaggio di calore dalla sorgente calda a quella fredda.

In tal caso  $\Delta S_u = \Delta S_a + \Delta S_s = 0 + \Delta S_s$  perche' non c'e' scambio con l'ambiente esterno (il passaggio avviene solo fra le due sorgenti)

$\Delta S_s = -|Q_2|/T_2 + |Q_1|/T_1 = Q/T_2 - Q/T_1 > 0$  perche'  $T_1 < T_2$  e  $|Q_1| = |Q_2| = Q$  perche' isolato dall'esterno

Se avessimo posto una macchina termica reversibile ad operare ciclicamente tra le due sorgenti avremmo avuto  $L_{rev} = \eta_{rev} Q_A$  dalla def di rendimento  $\rightarrow L_{rev} = Q_2 (1 - T_1/T_2)$  dal teorema di Carnot

Nel caso di trasf irrev  $L_{irr} = |Q_2| - |Q_1|$  (dato che  $\Delta U = 0$  per trasformazioni cicliche)

$$\begin{aligned} \rightarrow L_{rev} - L_{irr} &= Q_2 (1 - T_1/T_2) - (Q_2 - Q_1) = Q_2 - Q_2(T_1/T_2) - Q_2 + Q_1 \\ &= -Q_2(T_1/T_2) + Q_1 (T_1/T_1) = T_1(-Q_2/T_2 + Q_1/T_1) = T_1 \Delta S_u \end{aligned}$$

# Il significato dell'entropia (3)

Questi sono esempi di una proprietà generale: quando avviene una trasformazione irreversibile in cui l'entropia dell'universo (termodinamico) aumenta di  $\Delta S_u$ , la grandezza  $E_{in} = T\Delta S_u$  è pari alla differenza tra il lavoro che si sarebbe potuto ottenere nel caso in cui la trasf fosse stata reversibile e quello che si ottiene con una trasf irrev.

Tale quantità è detta appunto energia inutilizzabile  $E_{in}$  misura l'energia degradata dalla natura irrev del processo che appare come una conseguenza inevitabile dell'aumento di entropia, ed è una misura quantitativa della perdita di capacità di compiere lavoro da parte del sistema termodinamico e del suo ambiente quando  $\Delta S_u > 0$

## *L'entropia: alcune considerazioni*

Nel linguaggio corrente spesso vengono utilizzate frasi del tipo:

*L'umanità 'consuma' energia*, oppure:

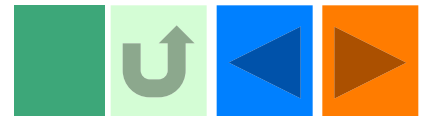
*Le risorse energetiche sulla Terra vanno 'esaurendosi'* e simili.

Eppure noi sappiamo che l'energia di un sistema isolato (per il I Principio della Termodinamica) si conserva sempre. Come abbiamo già ricordato l'energia si trasforma da una forma ad un'altra, si trasferisce da un corpo ad un altro, può essere accumulata o liberata, ma si mantiene costante.

Quando si parla impropriamente di 'consumo di energia', di 'diminuzione di energia', in realtà si intende parlare di un altro fenomeno che accompagna tutti i fenomeni irreversibili: la '**degradazione**' dell'energia.

Immaginiamo ad esempio di bruciare una certa quantità di combustibile e di raccogliere tutti i prodotti della combustione (calore, fumo, ceneri, ecc...) : in base al I Principio possiamo affermare che essi contengono esattamente la stessa quantità di energia che era contenuta nel combustibile di partenza.

Eppure è indubbio che se la **quantità** di energia è la stessa, la **qualità** è cambiata.





# Secondo principio della termodinamica

Può essere espresso in molti modi equivalenti:

Non è possibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia la conversione integrale di calore assorbito in lavoro (enunciato di Kelvin).

Non è possibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il trasferimento di calore da una sorgente a temperatura più bassa ad una sorgente a temperatura più alta (enunciato di Clausius).

Non è possibile realizzare una macchina termica con rendimento  $\eta = 100\%$ .

Non è possibile realizzare una macchina frigorifera che non assorba lavoro.

# 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. La variazione è nulla solo per processi reversibili  
→ In ogni sistema isolato  $dS > 0$

# Entropia

- L' **Entropia** puo' essere vista come una funzione che descrive il **numero di arrangiamenti possibili** (dell' energia e della materia) che sono disponibili
- La Natura procede **spontaneamente** verso gli stati che hanno **maggior probabilita'** di esistenza.
- Queste osservazioni sono le basi della Termodinamica Statistica

# Secondo principio e dadi

- Supponiamo di gettare due dadi e di ottenere un totale di nove. Questo risultato può essere ottenuto in quattro modi diversi come mostrato nella tabella seguente

Primo dado	Secondo dado
6	3
3	6
5	4
4	5

- Ognuna di queste quattro possibilità viene chiamata *stato microscopico*, mentre il totale di 9 viene chiamato *stato macroscopico*. Il numero di stati microscopici che corrispondono ad ogni stato macroscopico viene indicato con il simbolo  $W$ . Nel nostro caso  $W_9$  è uguale a 4

- Se con i dadi abbiamo un 12, ciò può accadere in un solo modo, con un 6 su ciascun dado, per cui avremo che  $W_{12}$  è uguale ad 1. Quindi ottenere un 9 è 4 volte più probabile che ottenere un dodici per il semplice fatto che allo stato macroscopico 9 corrispondono 4 stati microscopici, mentre allo stato macroscopico 12 ne corrisponde uno solo.
- Possiamo ora applicare queste idee al nostro modello di gas. Noi certamente considereremo la possibilità che tutte le particelle calde rimangano confinate nella parte sinistra della scatola come assai eccezionale, uno stato macroscopico molto improbabile per un gas. Ci apparirà invece più probabile lo stato con le particelle distribuite anche nella parte sinistra occupando tutto il volume a disposizione; infatti, come per i dadi, ad essa corrisponde un numero estremamente grande di stati microscopici. Si passa cioè sempre da uno stato con meno microstati cioè meno disordinato, ad uno stato con più microstati, cioè più disordinato, ma più probabile. Quindi.

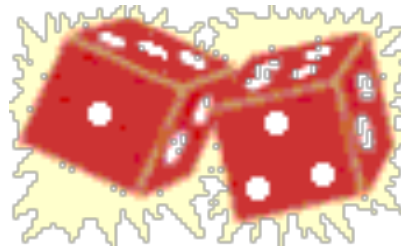
# Microstati e Macrostati

- La Termodinamica Classica classifica gli stati in base alle caratteristiche macroscopiche
- La Termodinamica Statistica utilizza i microstati (stati microscopici)
  - Microstato: posizione e momento di ogni molecola
  - Macrostato:  $(p, V, T)$
- Molteplicità: il numero di microstati corrispondenti ad un unico macrostato

# Ipotesi fondamentale

Ogni microstato ha la stessa  
probabilità di esistere

Come nel lancio dei dadi



# Ordine, Disordine e caso



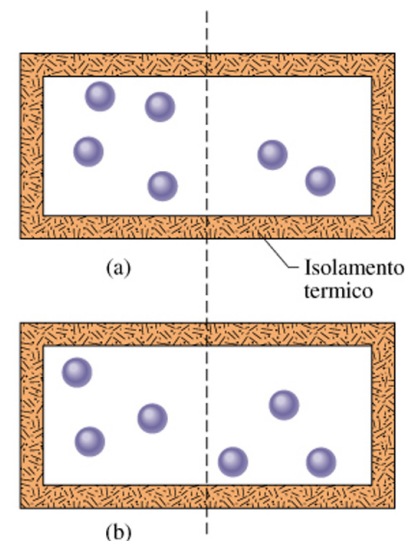


# Analogia: lanciando I Dadi

- Lanciando un dado: 1/2/3/4/5/6 sono egualmente probabili
- Lanciando due dadi:
  - Per ognuno 1/2/3/4/5/6 egualmente probabili
  - La somma 7 e' piu' probabile rispetto a 6 o 8
- Perché? 6 combinazioni (microstati) danno 7 (il macrostato): 1+6, 2+5, 3+4, 4+3, 5+2, 6+1. Ci sono 5 combinazioni che danno 6 o 8, etc.

# Entropia e Statistica

- Un sistema termodinamico è costituito da un numero molto grande di particelle.
- Analizziamo da un punto di vista statistico tale sistema
- Il numero di particelle non può essere un parametro fondamentale... scegliamo un sistema con 6 particelle indistinguibili contenute in una scatola...
- Ad ogni istante ogni molecola può trovarsi nella metà a sinistra o destra indifferentemente (la probabilità è la stessa)
- Quante sono le possibili combinazioni (microstati) che si possono formare?



Numero identificativo	Configurazione		Molteplicità $W$ (numero dei microstati)	Calcolo di $W$ (eq. 21.18)	Entropia $10^{-23}$ J/K (eq. 21.19)
	$n_1$	$n_2$			
I	6	0	1	$6!/(6! 0!) = 1$	0
II	5	1	6	$6!/(5! 1!) = 6$	2.47
III	4	2	15	$6!/(4! 2!) = 15$	3.74
IV	3	3	20	$6!/(3! 3!) = 20$	4.13
Numero totale dei microstati = 64					

# Entropia e Statistica...

- In effetti poiché le 6 particelle sono indistinguibili ci sono **7 macrostati** che corrispondono ad un totale di  **$2^6=64$  microstati *diversi*** (in realtà non sono diversi perché le particelle sono indistinguibili)
- **Tutti i microstati sono ugualmente probabili** (le particelle sono indistinguibili)
- Ma ad ogni macrostato corrisponde un numero diverso di microstati...
- Quindi la probabilità di avere un particolare macrostato è diversa da un altro (vedi tabella precedente) perché il numero di microstati (**molteplicità  $W$** ) è diverso per ciascuno macrostato

# Entropia e Statistica...

- Esiste quindi un particolare macrostato che è il più probabile (nell'esempio precedente è lo stato con 3-3 e 20 microstati che ha una probabilità  $p=20/64=0.3125=31.25\%$ )
- Per un numero di particelle elevato il numero di microstati è enorme ma la quasi totalità di questi è comunque molto vicino allo stato con probabilità massima
- **Lo stato di probabilità massima** è lo stato verso cui il sistema tende...
- ...è **lo stato di equilibrio**!
- Boltzmann nel 1877 propose una relazione molto elegante tra la molteplicità di un macrostato e l'entropia:

$$S = k \ln W$$

- È naturale che  $S$  e  $W$  siano legati dalla funzione logaritmo: l'entropia totale di 2 sistemi è infatti data dalla somma delle singole entropie; mentre la probabilità di avere 2 sistemi indipendenti è data dal prodotto delle singole probabilità (ricordare che  $\ln ab = \ln a + \ln b$ )

## 9. Il terzo principio della termodinamica

- Negli ultimi due secoli si sono ottenute in laboratorio temperature sempre più basse:
  - nel 1834 Thilorier raggiunge **163 K** ( $\text{CO}_2$  solida);
  - nel 1898 Dewar liquefà l'ossigeno a **23 K**;
  - nel 1908 Onnes liquefà l'elio a **5 K**;
  - nel 1960 si raggiungono i  **$10^{-6}$  K**;
  - nel 1995 il condensato di Bose-Einstein arriva a  **$0,17 \times 10^{-6}$  K**;
  - nel 2003 si raggiungono sperimentalmente i  **$4,5 \times 10^{-10}$  K**.

# Il terzo principio della termodinamica

- Tuttavia, più la temperatura di un corpo si avvicina allo zero assoluto, più è difficile raffreddarlo ulteriormente,
- secondo il



- Terzo principio della termodinamica:
- *è impossibile raffreddare un corpo fino allo zero assoluto mediante un numero finito di trasformazioni. (Legge di Nernst)*

# Il terzo principio della termodinamica

- Riepilogo di tutti i principi della termodinamica.

## PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA

Principio	Enunciato
-----------	-----------

Zero	Se il corpo <i>A</i> è in equilibrio termico con un corpo <i>C</i> e anche un altro corpo <i>B</i> è in equilibrio termico con <i>C</i> , allora <i>A</i> e <i>B</i> risultano in equilibrio termico tra loro.
Primo	L'energia totale di un sistema si conserva ( $\Delta U = Q - W$ ).
Secondo	<b>Enunciato 1 (lord Kelvin).</b> È impossibile realizzare una trasformazione il cui <i>unico</i> risultato sia quello di assorbire una determinata quantità di calore da un' <i>unica</i> sorgente e trasformarla <i>integralmente</i> in lavoro. <b>Enunciato 2 (Clausius).</b> È impossibile realizzare una trasformazione il cui <i>unico</i> risultato sia quello di fare passare calore da un corpo più freddo a uno più caldo. <b>Enunciato 3.</b> È impossibile realizzare una macchina termica con rendimento uguale a 1. <b>Enunciato 4.</b> L'evoluzione spontanea di un sistema isolato lo porta a uno stato di equilibrio a cui corrisponde il massimo aumento dell'entropia (compatibile con il rispetto del primo principio della termodinamica).
Terzo	È impossibile raffreddare un corpo fino allo zero assoluto mediante una procedura che contiene un numero finito di trasformazioni.