

• Energia Inutilizzabile:

Conseguenza dell'irreversibilità dei processi naturali, e quindi dell'aumento di entropia dell'universo, è la "degradazione" dell'energia trasformabile in lavoro.

Dato un processo irreversibile che produce il lavoro W e la quantità di energia "persa", non sfruttata per produrre lavoro è:

$$E_{IN} = W_R - W = T_0 \Delta S_u$$

Annotations:
- W_R : Massimo lavoro ottenibile
- W : dissipata in calore
- T_0 : Temperatura più bassa tra quelle disponibili nell'ambiente delle sorgenti
- ΔS_u : Variazione entropia Universo

dato che W_R è il massimo lavoro ottenibile eseguendo la trasformazione in modo reversibile

E_{IN} corrisponde all'energia che dovrei spendere (in modo reversibile) per riportare il sistema allo stato iniziale.

Esempio: espansione libera gas ideale

In questo caso il gas non produce lavoro né scambia calore ($W=Q=0$) e la T resta costante:

$$\Delta S_u = \Delta S_{sys} + \Delta S_{amb} = \Delta S_{amb} = mR \ln V_B / V_A$$

Annotations:
- $\Delta S_{sys} = 0$ (Adiabatica)
- $\Delta S_{amb} = 0$ (Viteza = ISOTERMA REVERSIBILE * calcolo)

Per calcolare W_R possiamo collegare gli stati A e B con una ISOTERMA REVERSIBILE:

$$W_R = \int_A^B p dV = mRT \int_A^B \frac{dV}{V} = mRT \ln V_B / V_A = \Delta S_u T$$

Per cui l'energia inutilizzabile sarà:

$$E_{IN} = W_R - W = \Delta S_u T = 0$$

Esempio: Passaggio di Calore da una sorgente calda ad una fredda:

In questo caso si sottrae il calore Q da una sorgente a T_2 per cederlo ad una sorgente a $T_1 < T_2$.

Il lavoro prodotto in corrispondenza del passaggio di calore è nullo ($W=0$).

La variazione di entropia calcolata ~~risultando un flusso reversibile tra~~ ~~le sorgenti.~~

$$\Delta S_u = \cancel{\Delta S_{s1}} + \Delta S_{smb} = + \frac{Q_u}{T_1} - \frac{Q_u}{T_2}$$

\rightarrow Calore sottratto alla Sorgente Calda
 ΔS_1 ΔS_2
 Temperatura Sorgenti Costante

\rightarrow poiché la macchina compie un ciclo

Se prelevassimo Q dalla sorgente calda con una macchina reversibile operante tra T_1 & T_2 , produrremmo il lavoro:

$$W_R = Q \eta_c = Q \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) = T_1 \Delta S_u$$

Neurovolmente avremo:

$$E_{in} = W_R - \underbrace{W}_0 = \Delta S_u T_1$$

• Entropia e Statistica

→ Come abbiamo visto ^{studiamolo} la Teoria cinetica dei gas allo stesso stato Termodinamico - individuato da certe coordinate Termodinamiche - possono corrispondere molti stati dinamici - descritti dalle posizioni e velocità delle molecole.

Per chiarire questo concetto si consideri una scatola con m -particelle identiche (indistinguibili) di gas.

In qualsiasi istante una data molecola può trovarsi nella metà sinistra o destra della scatola, con la stessa probabilità.

Immaginiamo di identificare uno stato

Termodinamico in base al numero di

molecole che si trovano in ogni metà del

recipiente, e contiamo il numero di stati dinamici N

(o microstati) corrispondenti ad uno stato Termodinamico:

E.g.

$m=2$

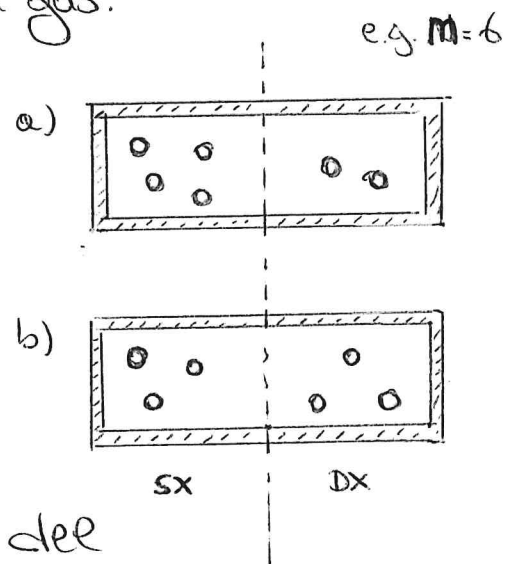
| SX | DX | N |
|----|----|---|
| 0 | 2 | 1 |
| 1 | 1 | 2 |
| 2 | 0 | 1 |

$m=6$

| SX | DX | N |
|----|----|----|
| 0 | 6 | 1 |
| 1 | 5 | 6 |
| 2 | 4 | 15 |
| 3 | 3 | 20 |
| 4 | 2 | 15 |
| 5 | 1 | 6 |
| 6 | 0 | 1 |

$m=10$

| SX | DX | N |
|----|----|-----|
| 0 | 10 | 1 |
| 1 | 9 | 10 |
| 2 | 8 | 45 |
| 3 | 7 | 120 |
| 4 | 6 | 210 |
| 5 | 5 | 252 |
| 6 | 4 | 210 |
| 7 | 3 | 120 |
| 8 | 2 | 45 |
| 9 | 1 | 10 |
| 10 | 0 | 1 |



Approssimazione di Stirling:

$$\ln m! \approx m \ln m - m$$

• Verifica 5

Una scatola contiene 1 mole di gas. Si considerino 2 configurazioni:

a) Ciascuna metà della scatola contiene metà delle molecole

b) Ciascun Terzo della scatola contiene $\frac{1}{3}$ delle molecole. Quale configurazione ammette più microstati:

$$N_a = \frac{m!}{\left(\frac{m}{2}\right)! \left(\frac{m}{2}\right)!} \quad N_b = \frac{m!}{\left(\frac{m}{3}\right)! \left(\frac{m}{3}\right)! \left(\frac{m}{3}\right)!}$$

$$\ln \frac{N_a}{N_b} = \ln \left(\frac{\left(\frac{m}{3}\right)!^3}{\left(\frac{m}{2}\right)!^2} \right) = 3 \ln \frac{m}{3}! - 2 \ln \frac{m}{2}! \stackrel{\text{Stirling}}{\approx} 3 \left[\frac{m}{3} \ln \frac{m}{3} - \frac{m}{3} \right] -$$

$$- 2 \left[\frac{m}{2} \ln \frac{m}{2} - \frac{m}{2} \right] = m \ln \frac{2}{3} < 0 \rightarrow \frac{N_a}{N_b} < 1 \rightarrow N_a < N_b$$

Il numero di microstati corrispondenti ad uno stesso stato termodinamico è dato dalla formula di calcolo combinatorio:

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

↗ permutazioni possibili

con "m" numero particelle identiche, "m" numero di particelle in un lato del recipiente (e "m-m" particelle nell'altro lato)

← Verifica 5

→ Assumendo che tutti gli stati dinamici (microstati) siano equiprobabili ne consegue che gli stati termodinamici più probabili sono quelli realizzati dal maggior numero di microstati ⇒ Gli stati termodinamici più probabili sono quelli in cui le molecole sono equipartite nelle 2 metà del recipiente, mentre i più improbabili quelli in cui tutte le molecole si trovano in una metà della scatola.

→ Con l'aumentare del numero di particelle ~~in m~~ la probabilità di una distribuzione uniforme rispetto ad una configurazione non di equilibrio ^(es. tutte le particelle a sx) cresce molto rapidamente:

Eg:

| | m=2 | m=6 | m=10 | m=20 | m=100 |
|---------------------------|---------------|----------------|-----------------|--------------------|--------------------------|
| $\frac{P(m=m/2)}{P(m=0)}$ | $\frac{2}{1}$ | $\frac{20}{1}$ | $\frac{252}{1}$ | $\frac{184756}{1}$ | $\sim \frac{10^{29}}{1}$ |

$\frac{N}{N_{TOT}}$

Nota:

La relazione logaritmica tra S e N è intuibile dal fatto che l'entropia è una quantità additiva - cioè l'entropia di un sistema è data dalla somma delle entropie dei vari costituenti - mentre la probabilità è una grandezza moltiplicativa - ovvero la probabilità che si verificano 2 eventi indipendenti è data dal prodotto delle singole probabilità.

Approssimazione di Stirling: $\ln N! \approx N \ln N - N$

nel 1877 Ludwig Boltzmann propose per la prima volta la relazione tra l'entropia di un certo stato termodinamico ed il numero di microstati che lo realizzano:

$$S = k_B \ln N + \text{cost.} \quad (\text{legge di Boltzmann})$$

→ lo stato termodinamico più probabile, ovvero quello di equilibrio, è quello di maggior entropia; ovvero, in una trasformazione spontanea il sistema evolve verso stati termodinamici più probabili ($N_{fin} > N_{in}$) con un'entropia maggiore ($\Delta S = S_{fin} - S_{in} > 0$).

→ Secondo questa ~~interpretazione~~ ^{l'evoluzione di un sistema} formulazione in stati termodinamici lontani dall'equilibrio - ovvero stati con entropia minore - non ~~è~~ impossibile, ma ~~è~~ ^è talmente improbabile che ~~è~~ ^è praticamente impossibile da osservare in natura.

$$\Delta S = S_{fin} - S_{in} = k_B \ln \left(\frac{N_{fin}}{N_{in}} \right) \sim 10^{-23} \ln \left(\frac{N_{fin}}{N_{in}} \right) \Rightarrow \frac{N_{fin}}{N_{in}} \sim e^{\Delta S / 10^{-23}}$$

• Se $N_{fi} = N_{im} \Rightarrow \Delta S = 0$
 ↓ ↓
 ovvero passa a stati equiprobabili

↓
 Rapporto
 probabilità
 stato iniziale
 stato finale

(*)
 → Nota:

la variazione di entropia per l'espansione libera del gas può anche essere derivata usando la meccanica statistica:

Sia A il numero di molecole di gas. ^{in m moli di gas} La molteplicità iniziale

sarà: $N_i = \frac{A!}{A!0!} = 1$ (N.B. In realtà anche in 1 recipiente per $N \gg 1$ corrispondente a stati dinamici differenti)

nello stato finale

$$N_{fin} = \frac{A!}{A/2! A/2!}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta S_u = S_f - S_i &= K_B \ln N_{fin} - K_B \ln N_i = \\ &= K_B \ln(A!) - 2 K_B \ln\left(\frac{A!}{2}\right) \quad \text{usando} \\ &\quad \ln A - \ln 2 \quad \text{Approx. Stirling} \end{aligned}$$

$$= K_B [A \ln A - A] - 2 K_B \left[\frac{A}{2} \ln \frac{A}{2} - \frac{A}{2} \right] = K_B [A \ln A - A \ln A + A \ln 2] = K_B A \ln 2$$

$$= m R \ln 2 \quad \text{c.v.d.}$$

$$A = N_A \cdot m$$

$$R_B = R_{N_A}$$

- Esempio: Passaggio di calore Tra 2 sorgenti
 di calore $Q = 1 \text{ J}$ passa da una sorgente a $T_2 = 301 \text{ K}$
 ad una sorgente $T_1 = 300 \text{ K}$. Calcolare il rapporto
 tra le probabilità dello stato finale ed iniziale

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_2 + \Delta S_1 = \underbrace{-\frac{Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1}}_{\substack{\text{calore calore} \\ \approx 10^{-5} \text{ J/K}}} = k_B \ln \frac{N_{\text{fin}}}{N_{\text{in}}}$$

$$\ln \frac{N_{\text{fin}}}{N_{\text{in}}} = \frac{\Delta S_{\text{tot}}}{k_B} \approx \frac{10^{-5}}{10^{-23}} \approx 10^{18} \Rightarrow \frac{N_{\text{fin}}}{N_{\text{in}}} \approx e^{10^{18}}$$

→ l'osservazione del processo inverso, ovvero il passaggio spontaneo di calore da T_1 a T_2 è ESTREMAMENTE improbabile

- Esempio: Espansione libera gas

Una mole di gas ideale inizialmente contenuta in un recipiente di volume V si espande liberamente fino ad occupare $2V$.

Calcolare $N_{\text{fin}}/N_{\text{in}}$: $\rightarrow p \cdot nRT/V$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \int_{\text{in}}^{\text{fin}} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} = nR \ln \frac{2V}{V} \stackrel{(*)}{=} 5.76 \text{ J/K} = k_B \ln \frac{N_{\text{fin}}}{N_{\text{in}}}$$

$dQ = dW = p dV$

$$\Rightarrow \frac{N_{\text{fin}}}{N_{\text{in}}} = e^{4.2 \cdot 10^{23}}$$

Novamente si constata come il processo inverso - ovvero il gas passi da $2V$ a V spontaneamente - sia improbabile

