

Recap:

Secondo Principio della Termodinamica: Principio di aumento dell'entropia

L'entropia di un sistema termicamente isolato NON può diminuire; essa aumenta se la trasformazione è irreversibile, resta costante se reversibile

$$S_b - S_a \geq 0 \quad dS \geq 0$$

Un sistema isolato si ottiene sempre quando si considera un sistema "propriamente detto" ed il suo ambiente:

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}}$$

Recap:

Secondo Principio della Termodinamica: Principio di aumento dell'entropia

Se l'universo compie una trasformazione REVERSIBILE:

$$\Delta S_u = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} = -\Delta S_{\text{amb}}$$

Se il sistema compie una trasformazione ciclica $\Delta S_{\text{sys}} = 0$

REVERSIBILE: $\Delta S_u = \Delta S_{\text{amb}} = 0$

IRREVERSIBILE: $\Delta S_u = \Delta S_{\text{amb}} > 0$

L'irreversibilità è sempre accompagnata da un aumento di entropia dell'universo. Dato che i processi naturali sono tutti sostanzialmente irreversibili, possiamo affermare che ogni processo naturale si svolge necessariamente nel verso che determina un aumento dell'entropia complessiva del sistema e del suo ambiente.

Ovvero, ogni sistema termicamente isolato evolve spontaneamente verso lo stato di entropia massima. Una volta raggiunto il massimo valore di entropia compatibile con il sistema-ambiente vi permane indefinitivamente.

Energia Inutilizzabile:

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

W = lavoro prodotto da una macchina IRREVERSIBILE

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

→ variazione Entropia Universo
Temperatura più bassa T tra quelle delle sorgenti disponibili nell'amb.
lente


Energia Inutilizzabile:

Espansione Libera:

Il gas non compie lavoro: $W = 0 = Q$

e la Temperatura resta costante

$$\Delta S_u = \underbrace{\Delta S_{sys} + \Delta S_{amb}}_0 = m R \ln V_B / V_A$$


$$\Delta S = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{Rev} = m R \int_A^B \frac{dV}{V}$$

Calcoliamo il W_R ottenibile passando da A a B
considerando una ISOTERMA REVERSIBILE

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

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

Energia Inutilizzabile:

Passaggio di calore da una sorgente calda ad una fredda

Sia Q il calore sottratto alla sorgente calda T_2 per cederlo alla sorgente fredda a T_1 ($T_1 < T_2$)

$W=0 \Rightarrow$ lavoro prodotto in corrispondenza del passaggio di calore

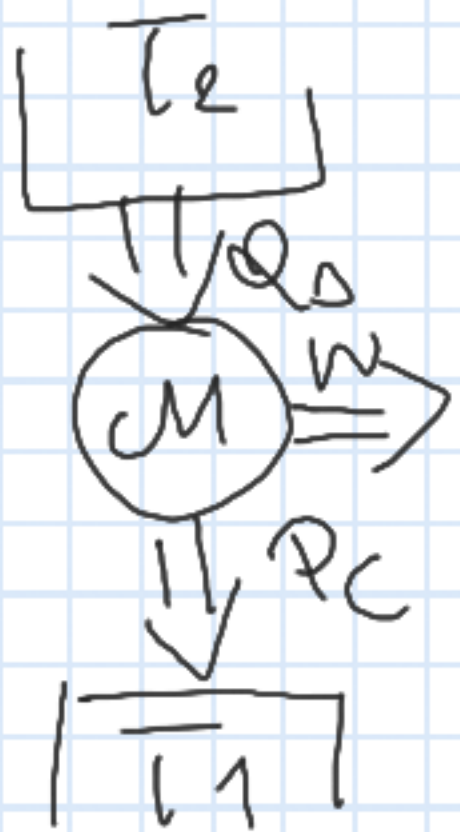
$$\Delta S_u = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} \rightarrow Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Temperature sorgenti
costante

$$\eta_c = \frac{W_R}{Q_A}$$

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

Nuovamente $E_{IN} = W_R - W = T_1 \Delta S_u$



Conclusioni termodinamiche sull'entropia:

L'entropia, in quanto funzione di stato, in generale cambia valore al variare delle coordinate termodinamiche del sistema. Non bisogna associare la variazione di entropia esclusivamente a scambi di calore (e.g. adiabatica irreversibile); solo nelle trasformazioni reversibili la variazione di entropia è sempre conseguenza di uno scambio di calore.

Quando si considerano trasformazioni reali, l'entropia complessiva dell'universo (termodinamico) cresce sempre. L'aumento di entropia dell'universo è il segnale dell'irreversibilità: una volta che la variazione di entropia dell'universo si è verificata, non è possibile tornare allo stato entropico precedente.

L'energia che l'irreversibilità dei processi costringe a "sprecare" è proporzionale alla variazione di entropia dell'universo; quindi maggiore è la variazione di entropia, ovvero la trasformazione lontana da un possibile equilibrio, maggiore è lo spreco di energia

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{Rev}}$$

$$E_{\text{VN}} = T \Delta S_{\text{u}}$$

Entropia e probabilità:

Come abbiamo visto dalla studio della teoria cinetica dei gas, allo stesso stato termodinamico - cioè descritto da certe coordinate termodinamiche - possono corrispondere molti stati dinamici (microstati), descritti dalle posizioni e velocità delle molecole

$$M! \quad m=0 = 1$$

- Microstati di un sistema:

E.g. $m=2$

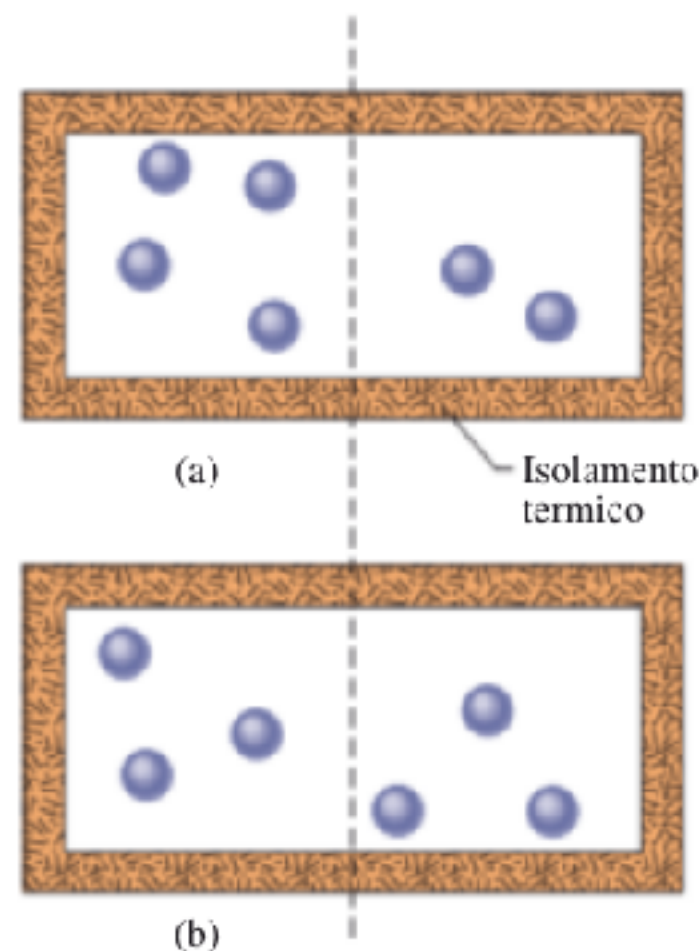
SX	DX	N
0	2	1
1	1	2
2	0	1

$m=6$

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



di particelle nella scatola

$$N = \binom{m}{m} =$$

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

$$m! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot m$$

di particelle in un lato

molecole
nella
scatola



VERIFICA 5

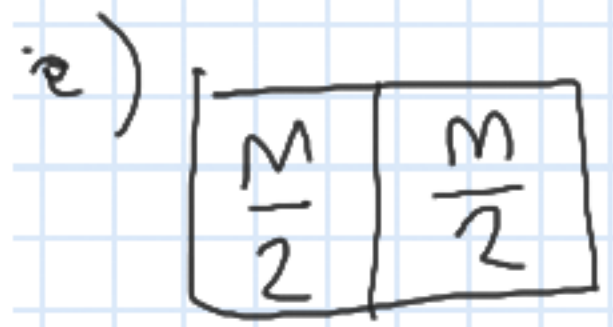
Una scatola contiene una mole di gas. Si considerino due configurazioni: (a) ciascuna metà della scatola contiene metà delle molecole e (b) ciascun terzo della scatola contiene un terzo di molecole. Quale configurazione ammette più microstati?

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

$$N_b = \frac{m!}{\left(\frac{m}{3}!\right)\left(\frac{m}{3}!\right)\left(\frac{m}{3}!\right)} = \binom{m}{3!}^3$$

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

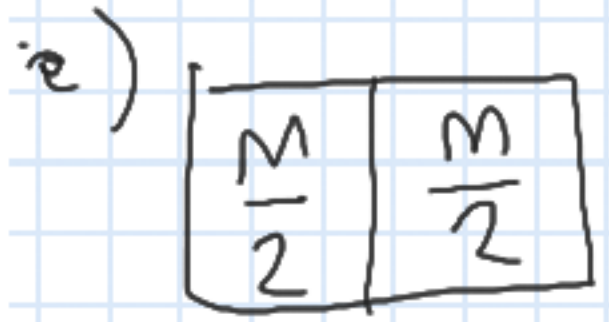
$$= 3 \cdot 2m \left(\frac{m}{3}! \right) - 2 \cdot 2m \left(\frac{m}{2}! \right) =$$





VERIFICA 5

Una scatola contiene una mole di gas. Si considerino due configurazioni: (a) ciascuna metà della scatola contiene metà delle molecole e (b) ciascun terzo della scatola contiene un terzo di molecole. Quale configurazione ammette più microstati?



Approssimazione di Stirling:

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

$$= 2 \left[\frac{M}{3} \ln \frac{M}{3} - \frac{M}{3} \right] - 2 \left[\frac{M}{2} \ln \frac{M}{2} - \frac{M}{2} \right] =$$

$$= m \ln \frac{M}{3} - m - m \ln \frac{M}{2} + m = m \ln \frac{2}{3} = \ln \frac{N_A}{N_B} < 0$$

$\ln \left(\frac{2}{3} \right)$

$\frac{N_A}{N_B} < 1 \Rightarrow N_A < N_B$

Entropia e probabilità:

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

Con l'aumentare del numero di molecole la probabilità di una distribuzione uniforme rispetto ad una configurazione di non equilibrio - e.g. tutte le molecole in un lato della scatola - cresce molto rapidamente:

	n=2	n=6	n=10	n=20	n=100
$\frac{P(m_1=m_2=n/2)}{P(m_1=0; m_2=n)}$	2/1	20/1	252/1	184756/1	$\sim 10^{29}/1$

$\frac{2}{2_{tot}}$

Legge di Boltzmann: (1877)

$$\rightarrow S_{T=0}$$

$$S = k_B \ln N + \text{cost}$$

\hookrightarrow # di microstati
che realizzano il
sistema termodinamico

\rightarrow Stato più probabile $\rightarrow N \uparrow \rightarrow S \uparrow$

\rightarrow II p. $\Delta S \geq 0 \rightarrow N_{\text{fim}} > N_{\text{im}}$

$$P(E_1 \wedge E_2) = P(E_1) P(E_2)$$

$$S(1 \wedge 2) = S_1 + S_2$$

$$\rightarrow S_1 = k_B \ln N_1 + \text{cost}$$

$$\rightarrow S_2 = k_B \ln N_2 + \text{cost}$$

$$\left. \begin{array}{l} S_1 = k_B \ln N_1 + \text{cost} \\ S_2 = k_B \ln N_2 + \text{cost} \end{array} \right\} S_{12} = k_B \ln(N_1 N_2)$$

$$\Delta S = S_{f_{im}} - S_{im} = k_B \ln \left(\frac{N_{f_{im}}}{N_{im}} \right) \sim 10^{-23} \ln \left(\frac{N_{f_{im}}}{N_{im}} \right)$$

↓

$$1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$\frac{N_{f_{im}}}{N_{im}} = e^{\Delta S \cdot 10^{23}}$$

se $\Delta S > 0 \rightarrow \frac{N_{f_{im}}}{N_{im}} \gg 1$

se $\Delta S < 0$

$e^{-10^{23} |\Delta S|} \rightarrow \ll 1$
 ~ 0

se $\Delta S = 0$

$$k_B \ln \frac{N_{f_{im}}}{N_{im}} = 0 \rightarrow N_{f_{im}} = N_{im} \Rightarrow$$

Passiamo per stati
 equiprobabili

Esempio: Passaggio di calore tra 2 sorgenti

Il 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 iniziale e finale.

$$\Delta S_u = \Delta S_2 + \Delta S_1 = -\frac{Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1} \approx 10^{-5} \text{ J/K}$$

$$\Delta S_u = k_B \ln \frac{N_{f_{im}}}{N_{i_{im}}} \approx 10^{-5} \text{ J/K} \Rightarrow \ln \frac{N_{f_{im}}}{N_{i_{im}}} = \frac{\Delta S_u}{k_B} \approx$$

$$S_{f_{im}} - S_{i_{im}} = k_B \ln N_{f_{im}} - k_B \ln N_{i_{im}}$$

$$\frac{\ln N_{f_{im}}}{\ln N_{i_{im}}} = \frac{10^{-5} [\text{J/K}]}{10^{-23} [\text{J/K}]} \approx 10^{18} \Rightarrow \frac{N_{f_{im}}}{N_{i_{im}}} \approx e^{10^{18}}$$

Esempio: Espansione libera di un gas

Una mole di gas ideale inizialmente contenuta in un recipiente di volume V , si espande liberamente fino ad occupare $2V$. Calcolare il rapporto tra le probabilità dello stato iniziale e finale

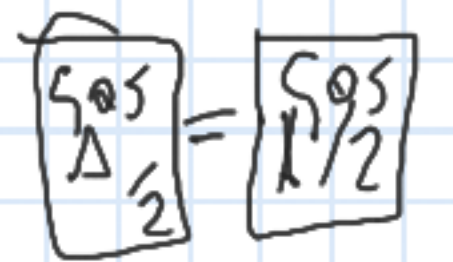
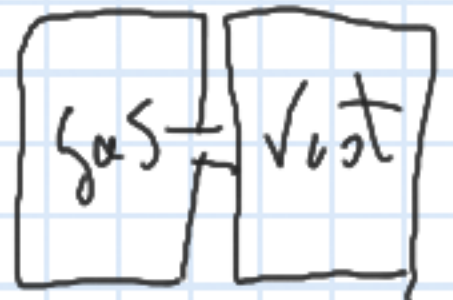
$$\Delta S_u = \int_{i,m}^{f,m} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{Rev}} = mR \int_{i,m}^{f,m} \frac{dV}{V} = mR \ln \frac{V_{f,m}}{V_{i,m}} = \underline{\underline{mR \ln 2}}$$

$dU=0 \rightarrow dQ=dW \quad dW=p dV \quad p = \frac{mRT}{V}$

Sia A il # di molecole di gas in " m " moli

$$N_i = \frac{A!}{A! \cdot 0!} = 1 \quad \Delta S_u = S_{f,m} - S_{i,m} = k_B \ln \frac{N_f}{N_i} =$$

$$N_f = \frac{A!}{\left(\frac{A}{2}\right)! \left(\frac{A}{2}\right)!} \quad = k_B \ln \left(\frac{A!}{\left(\frac{A}{2}\right)!^2} \right) =$$



$$= K_B \ln A! - 2 K_B \ln \frac{A!}{2} = \text{Approx Stirling}$$

$$2 \ln A! = A \ln A - A$$

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

$$= K_B A \ln A - \cancel{K_B A} - K_B A \ln \frac{A}{2} + \cancel{K_B A} = K_B A \ln 2$$

$$= mR \ln 2 = \int_{i}^{f} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{Rev}} = \Delta S_u = 5,76 \text{ J/K}$$

$$A = N_A m$$

$$K_B = \frac{R}{N_A}$$

$$\Delta S_u = K_B \ln \frac{N_f}{N_i} = 5,76 \rightarrow \frac{N_f}{N_i} \approx e^{4,2 \cdot 10^{23}}$$