

## 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.

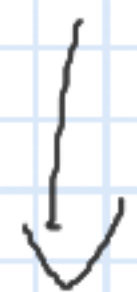
## Energia Inutilizzabile:

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

- Dato un processo IRREVERSIBILE che produce lavoro  $W$ , la quantità di ENERGIA "PERSA", ovvero non sfruttata per compiere lavoro:

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

$$\eta = \eta_R$$



↳ Temperatura più bassa tra tutte le sorgenti presenti nell'ambiente

Corrisponde all'energia che devei spendere in modo REVER. per riportare il sistema al suo stato iniziale



Energia Inutilizzabile:

Espansione Libera di un gas ideale:

$$W = Q = 0 \quad \text{ed unmutate} \quad T = \text{cost}$$

$$pV = mRT$$

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} = \Delta S_{\text{sys}} = \int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{Rev}} = \text{ISOTERMA}$$

$$= \int_A^B \frac{mRT}{V} dV = mR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

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

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

Energia Inutilizzabile:

Passaggio di calore da una sorgente calda ad una fredda

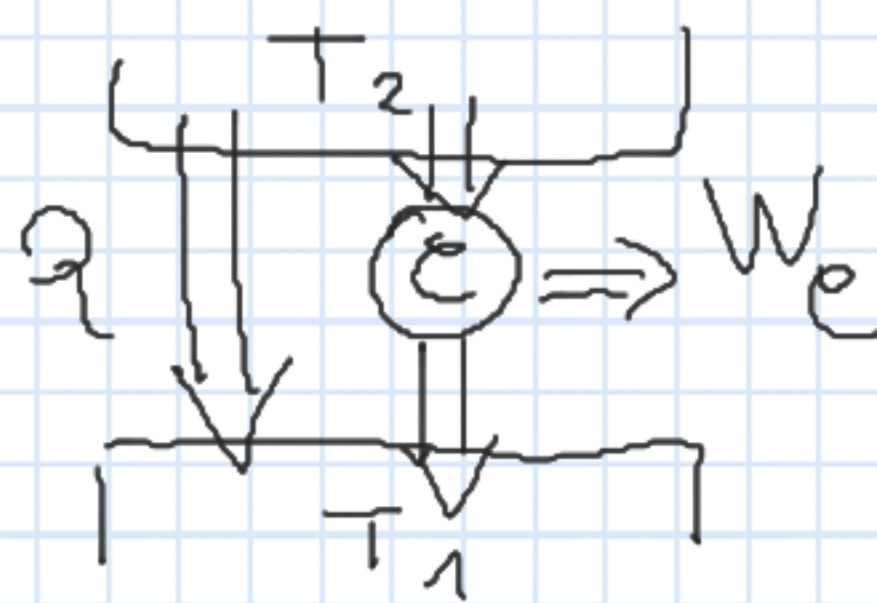
$$W = 0$$

$$\Delta S_u = \cancel{\Delta S_{\text{sys}}} + \Delta S_{\text{amb}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 =$$

$$= \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\eta = \frac{W}{Q_A}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{W_R}{Q_A}$$



•  $E_m = W_R - W$

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

$$E_m = W_R - W = T_1 \Delta S_u$$

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.

$$\Delta S = \int \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{Rev}}$$

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.



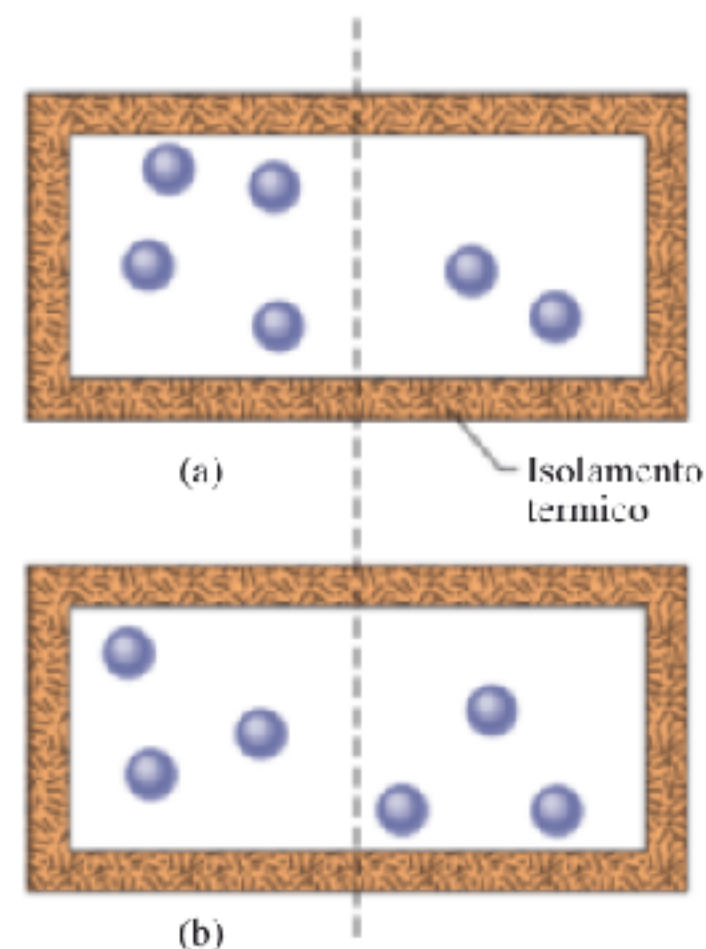
## Entropia e probabilità:

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

- Microstati di un sistema di  $n$  particelle indistinguibili:

TABELLA 13.1 Stati termodinamici per  $n$  piccoli

$n = 2$			$n = 6$			$n = 10$		
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



Numero di microstati corrispondenti ad uno stesso stato termodinamico:

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

$$m! = m \cdot (m-1) \cdot (m-2) \cdot \dots \cdot 1 \quad m=3 \Rightarrow 3! = 3 \cdot 2 \cdot 1$$

$m = \#$  di particelle

$m = \#$  di particelle in uno dei lati del contenitore





## 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?

$$m=6$$

$$\begin{array}{c} \hline 12 \mid 34 \mid 56 \mid \\ 13 \quad 24 \quad 56 \\ 32 \quad 14 \quad 56 \end{array}$$



## 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
$\frac{P(m_1=m_2=n/2)}{P(m_1=0; m_2=n)}$	<b>2/1</b>	<b>20/1</b>	<b>252/1</b>	<b>184756/1</b>	<b><math>\sim 10^{29}/1</math></b>

Legge di Boltzmann: 1877

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

Numero di microstati che realizzano lo stato termodinamico in esame

↳ Costante di Boltzmann

$$\Delta S > 0 \Rightarrow S_f - S_i > 0 \Rightarrow \ln N_f > \ln N_i$$

Nota:

$$S_{\text{sys}} = S_1 + S_2 + \dots + S_n$$

$$P_{\text{tot}} = P_1 \cdot P_2$$

$$\ln(P_1 \cdot P_2) = \ln P_1 + \ln P_2$$

$$\rightarrow N_f > N_i$$



In base a questa formulazione l'evoluzione di un sistema in stati termodinamici lontani dall'equilibrio - ovvero stati a entropia minore - non e' impossibile, ma e' talmente improbabile che risultano praticamente impossibili da osservare in natura:

$$\Delta S = S_f - S_i = k_B \ln(N_f) - k_B \ln(N_i) = k_B \ln\left(\frac{N_f}{N_i}\right)$$

$$\Delta S \approx 10^{-23} \ln\left(\frac{N_f}{N_i}\right) \Rightarrow \frac{N_f}{N_i} \approx e^{\Delta S / 10^{-23}} \sim 10^{-23}$$

Se  $\Delta S > 0 \Rightarrow \frac{N_f}{N_i} > 1$   $\Rightarrow$  Rapporto probabilita' tra lo stato finale e quello iniziale

Se  $\Delta S < 0 \Rightarrow \frac{N_f}{N_i} \approx 0 \rightarrow$  probabilita' nulla  $\leftarrow \gamma = e^x$

$$N_f = N_i \Rightarrow \Delta S = 0$$



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.

$$\Delta S_w = \Delta S_2 + \Delta S_1 = -\frac{Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1} = k_B \ln \frac{N_f}{N_i}$$

$$\ln \frac{N_f}{N_i} = \frac{\Delta S_w}{k_B} = \frac{10^{-5} \text{ J/K}}{10^{-23} \text{ J/K}} \approx 10^{18} \Rightarrow \frac{N_f}{N_i} = e^{10^{18}}$$

il processo è antitermo  $\Rightarrow \frac{N_i}{N_f} = e^{-10^{18}} \approx 0$

## 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



$$\Delta S_u = \underbrace{\Delta S_{\text{ambiente}}}_0 + \Delta S_{\text{sys}} = \int_{i \rightarrow f} \left( \frac{dQ}{T} \right) =$$

$$dQ = dW = dU = 0$$

$$dW: p dV = \frac{mRT}{V} dV$$

$$= mR \ln \frac{V_f}{V_i} = mR \ln 2 = 5.76 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_u = k_B \ln \frac{N_f}{N_i} = 5.76 \text{ J/K} \Rightarrow \ln \frac{N_f}{N_i} = \frac{\Delta S_u}{k_B} \Rightarrow \frac{N_f}{N_i} \approx e^{4.2 \cdot 10^{23}}$$



$\Delta S$  Tronite la mecanica statistica:

$m$  moluri  $\Rightarrow$  Sua  $A$  ce  $n$  de molecule continute in  $m$  mol.

$$N_i = \frac{A!}{A! \cdot 0!} = 1$$

$$\Delta S_u = S_f - S_i = k_B \ln \frac{N_f}{N_i} =$$
$$= k_B \ln N_f - k_B \ln N_i =$$

$$N_f = \frac{A!}{\frac{A!}{2} \cdot \frac{A!}{2}}$$

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

$$= k_B \ln A! - 2k_B \ln \left(\frac{A!}{2}\right) = \Rightarrow$$

$$2m N! \approx N \ln N - N$$

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

$$= k_B [A \ln A - A - \underbrace{A \ln \frac{A}{2}}_{\rightarrow A \ln A - A \ln 2} + A] =$$

$$= k_B A \ln 2 = m R \ln 2 = \Delta S_w$$

$$\left. \begin{array}{l} A = m N_A \\ k_B = R / N_A \end{array} \right\} k_B A = m N_A \frac{R}{N_A} = m R$$

