

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 generico IRREVERSIBILE che produce il lavoro W , la quantità di energia "persa", ovvero NON sfruttata per compiere lavoro:

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

→ Dissipata in calore → Variazione Entropia Universo

↳ la temperatura della sorgente più fredda tra quelle con cui scambiate calore

Massimo lavoro ottenibile eseguendo una trasformazione Reversibile

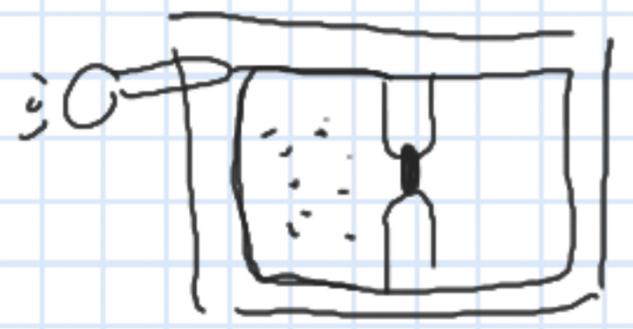
E_{IN} corrisponde all'energia che dovrei spendere (in modo REVERSIBILE) per riportare il sistema e l'ambiente allo stato iniziale

Energia Inutilizzabile:

Espansione Libera di un gas ideale:

$$T = \text{cost}$$

$$W = Q = 0$$



Trasformazione IRR. LE

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sys}} = \int \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{Ist Rev}} = mR \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \begin{matrix} dQ = dW = p dV = \\ \Downarrow \\ = \frac{mRT}{V} dV \\ dU = 0 \end{matrix}$$

$$E_m = W_R - W$$

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

$$p = mRT/V$$

$$E_m = T \Delta S_u - \emptyset = T \Delta S_u$$

Energia Inutilizzabile:

Passaggio di calore da una sorgente calda ad una fredda

Assumiamo 2 corpi a T_1 e T_2 , con $T_2 > T_1$, isolati termicamente, e a contatto.

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

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sys}} = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} Q$$

0
0

↑ Calore scambiato
↓ Temperatura delle due sorgenti



$$E_m = W_R - W$$

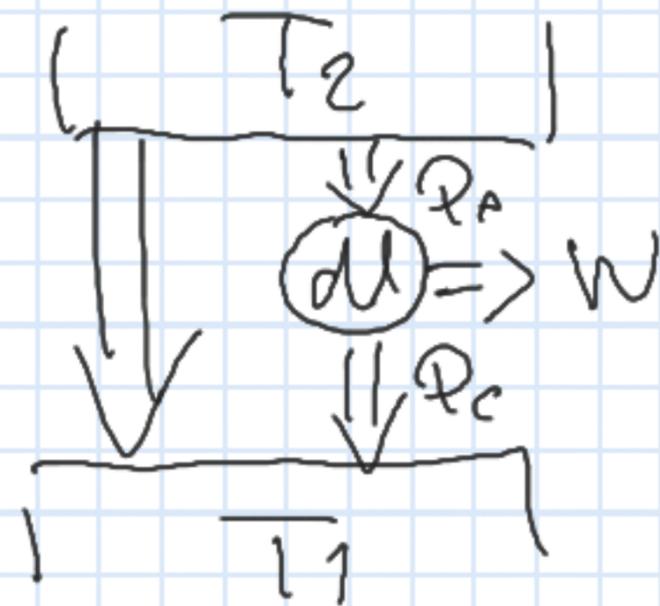
Immaginiamo di unire @ 2 sorgenti con una macchina reversibile che lavora tra @ 2.

$$W_R = \eta Q_A = Q \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) \Rightarrow \eta = \frac{W}{Q_A}$$

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

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

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



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. $\Rightarrow \Delta S = \int \frac{dQ}{T} |_{Rev}$

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.

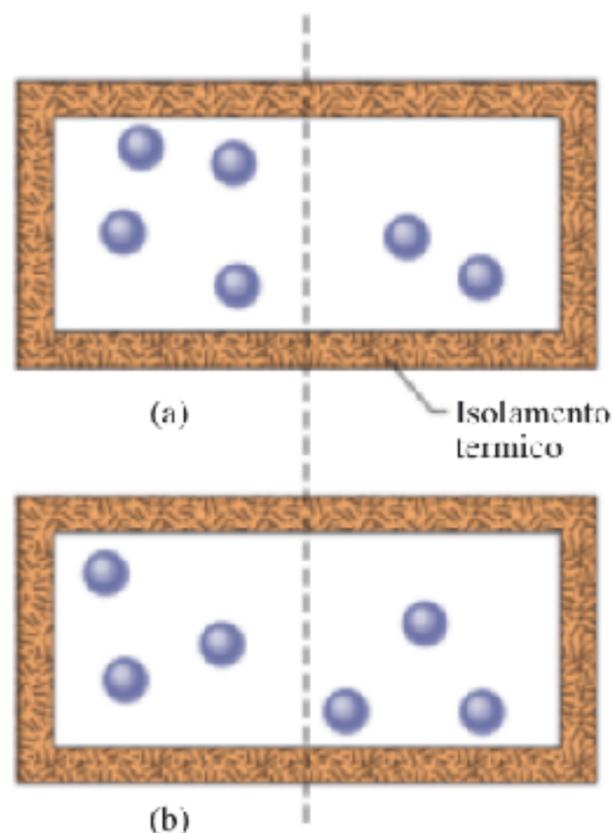
Entropia e probabilità:

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:

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

Ad esempio
6 pille
2 a sx

$$\frac{6!}{2! \cdot (6-2)!} =$$

$$\frac{6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2}{2 \cdot (4 \cdot 3 \cdot 2)} = 15$$

possibile di combinazioni

Totale di pille nella scatola

di particelle in un lato della scatola (quindi sempre $m-m$ particelle nell'altro lato)

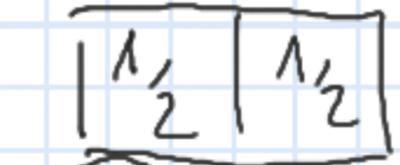
$$m! = m \cdot (m-1) \cdot (m-2) \cdot \dots \cdot (1)$$

$$1! = 1 \quad 0! = 1$$



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?

 $\frac{2}{3}^m$

$$m = N_{\text{AVOGADRO}}$$

$$N_A = \frac{m!}{2! \cdot 2!} = \frac{m!}{(2!)^2}$$

$$N_B = \frac{m!}{3! \cdot \left(\frac{2}{3}m\right)! \cdot \left(\frac{1}{3}m\right)!} = \frac{m!}{(3!)^3}$$

$$\frac{N_A}{N_B} \gg 1$$

$$2m \times \dots \times 2m \times \dots \times$$

Approssimazione di Stirling

Se $m \gg 1$

$$\ln \left(\frac{N_A}{N_B} \right) = \ln \left(\frac{m!}{(m/2)!^2} \right) = \ln \left(\frac{3!^m}{2!^{2m}} \right) =$$

$$= 3 \ln 3! - 2 \ln 2! \approx \ln \left[\frac{3}{2} \ln 3 - \frac{3}{2} \right] - 2 \left[\frac{m}{2} \ln \frac{3}{2} - \frac{m}{2} \right]$$

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

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

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	$\sim 10^{29}/1$

Legge di Boltzmann:

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

Costante
di Boltzmann

Numero di microstati
che realizzano un dato
stato Termodinamico

Lo stato Termodinamico più probabile, e quello ad entropia maggiore
 \Rightarrow Avuto un sistema evolve verso stati più probabili ad entropia maggiore

Nota:

$$S_{\text{sys}}^{\text{td}} = \sum_i S_i$$

$P(A, B) = P(A) \cdot P(B)$ se A & B sono indipendenti

$$\ln(P(A) \cdot P(B)) = \ln P(A) + \ln P(B)$$

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:

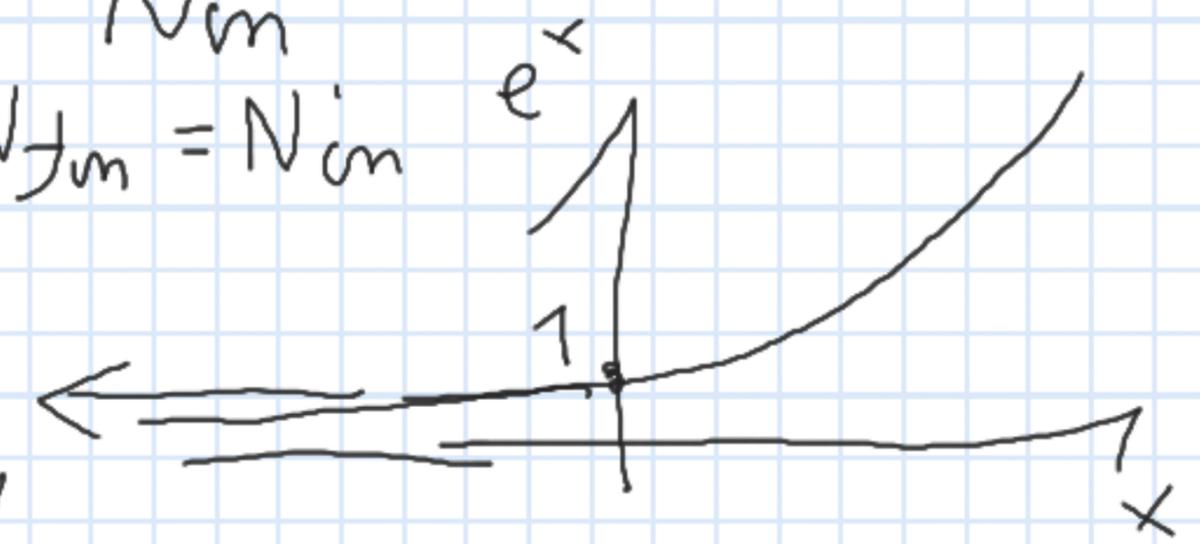
$$\Delta S = S_{\text{fin}} - S_{\text{in}} = k_B \ln(N_{\text{fin}}) - k_B \ln(N_{\text{in}}) = k_B \ln\left(\frac{N_{\text{fin}}}{N_{\text{in}}}\right)$$

$$\frac{N_{\text{fin}}}{N_{\text{in}}} = e^{\Delta S/k_B} \quad k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Se $\Delta S < 0 \Rightarrow \frac{N_{\text{fin}}}{N_{\text{in}}} = e^{\overbrace{10^{-23} \Delta S}^{\approx 0}} \approx 0$

Se $\Delta S = 0 \Rightarrow N_{\text{fin}} = N_{\text{in}} \quad e^0 = 1$

Se $\Delta S > 0$
 $\frac{N_{\text{fin}}}{N_{\text{in}}} = e^{10^{23} \Delta S} \gg 1$



↓
 Rapporto tra
 le probabilità
 dello stato finale
 su quello iniziale

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.

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

$$\Delta S_u = k_B \ln \frac{N_{fm}}{N_{in}} \Rightarrow \frac{\Delta S_u}{k_B} = \ln \frac{N_{fm}}{N_{in}} = \frac{10^{-5}}{10^{-23}} \approx 10^{18}$$

$$\frac{N_{fm}}{N_{in}} \approx e^{10^{18}} \Rightarrow \text{Processo estremamente Probabile}$$

\Rightarrow La probabilità del processo inverso

$$\Rightarrow \frac{N_{fm}}{N_{in}} = e^{-10^{18}} \approx 0$$

\Rightarrow processo estremamente IMPROBABILE, infatti NON SI OSSERVA UN MATTO

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

$$\Delta S_u = \int \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{Rev}} = mR \ln \frac{V_{\text{fm}}}{V_{\text{im}}} = mR \ln 2 = 5,76 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$



$$k_B \ln \frac{N_{\text{fm}}}{N_{\text{im}}} = \Delta S_u \Rightarrow \frac{N_{\text{fm}}}{N_{\text{im}}} = e^{4,2 \cdot 10^{23}}$$

Orwello il processo spontaneo di espansione è estremamente probabile

Processo inverso in cui si possa da $2V \rightarrow V$

$$\Delta S_u = mR \ln \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{N_{\text{fm}}}{N_{\text{im}}} \approx e^{-10 \cdot 10^{23}} \approx 0$$

Orwello non è possibile osservare il passaggio di gas spontaneamente in un unico recipiente

Lo stesso risultato si poteva ricavare usando le calcoli combinatorio.

Si A è # di pile di gas nel recipiente

$$N_{im} = \frac{A!}{A! 0!} = 1 \quad \Delta S_u = K_B \ln N_{jm} - K_B \ln N_{im} =$$

$$= K_B \ln \frac{A!}{\frac{A!}{2!}} = K_B \ln A! - 2 K_B \ln \frac{A!}{2!} \approx$$

$$N_{jm} = \frac{A!}{\frac{A!}{2!} \cdot \frac{A!}{2!}} \approx K_B [A \ln A - A] - K_B \left[\frac{A}{2} \ln \frac{A}{2} - \frac{A}{2} \right] =$$

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

$$A = N_A \cdot m$$

$$K_B = R / N_A \Rightarrow m R$$