

LEZIONE 3.3 ENTROPIA

(# 11)

3.3.1 Enunciato di Carathéodory

→ vedi prima parte di Approfondimenti 3.5.3 (→)

3.3.2 Teorema di Clausius

→ vedi Approfondimenti 3.3.2

3.3.3 Entropia

Abbiamo definito: $dS = \frac{(\delta Q)_R}{T}$

$$e: \Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{(\delta Q)_R}{T}$$

Note:

- S si misura in $\frac{J}{K}$
- S è estensiva (se un sistema è diviso in due parti, si ha $S = S_1 + S_2$ e $dS = dS_1 + dS_2$).

Infatti U è estensiva $\Rightarrow dU = dU_1 + dU_2$

i lavori si sommano $\Rightarrow \delta L = \delta L_1 + \delta L_2$

IPTD applicato ad una trasf. reversibile $(\delta Q)_R = dU + \delta L$

$$\Rightarrow dS = \frac{(\delta Q)_R}{T} = \frac{dU + \delta L}{T} = \frac{dU_1 + dU_2 + \delta L_1 + \delta L_2}{T}$$

$$= \frac{dU_1 + \delta L_1}{T} + \frac{dU_2 + \delta L_2}{T} = dS_1 + dS_2$$

- S è funzione di stato: $\Delta S = S_B - S_A$ non dipende dalla particolare trasformazione che collega A e B (nemmeno se questa è irreversibile!). Esempio



- A e B collegati da trasf. I (irreversibile)

- Trovo R reversibile che mi riporta in A .

- ABA è ciclo irreversibile $\Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} < 0$

Vale però $\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{(\delta Q)_R}{T} < 0$, quindi:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} < - \int_B^A \frac{(\delta Q)_R}{T} = \int_A^B \frac{(\delta Q)_R}{T} \equiv S_B - S_A = \Delta S$$

purchè R è reversibile!

Ricapitolando: $\Delta S = \int_{R_A}^B \frac{(\delta Q)_R}{T}$ ← QUESTO INTEGRALE DEFINISCE ΔS

e $\Delta S > \int_{I_A}^B \frac{\delta Q}{T}$ ← NON QUESTO

Quindi se A e B sono collegati da I irreversibile, NON USO $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ per calcolare ΔS , ma IMMAGINO R reversibile che collega A e B e uso $\int_{R_A}^B \frac{(\delta Q)_R}{T}$

• Calcolo di ΔS per un serbatoio:

Q_{sub} calore scambiato.

Il serbatoio resta a T costante ma $\Delta U_{sub} = Q_{sub}$ (IPTD) ↗ cambia stato
 Immagino che Q_{sub} sia scambiato scambiando piccole quantità δQ_{sub} in modo reversibile.

$$\Delta S_{sub} = \int_i^f \frac{(\delta Q_{sub})_R}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f (\delta Q_{sub})_R = \frac{Q_{sub}}{T}$$

• Calcolo di ΔS per un corpo con alta capacità termica C ↗ non dipende da T

$Q = C \Delta T$ ↗ aumento di temperatura
 calore ceduto $\Delta T = T_f - T_i \Rightarrow T_f = T_i + \frac{Q}{C}$

Di nuovo immagino Q scambiato reversibilmente in piccoli contributi $(\delta Q)_R = C dT$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{(\delta Q)_R}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C}{T} dT = C \ln \frac{T_i + \Delta T}{T_i} = C \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_i} \right)$$

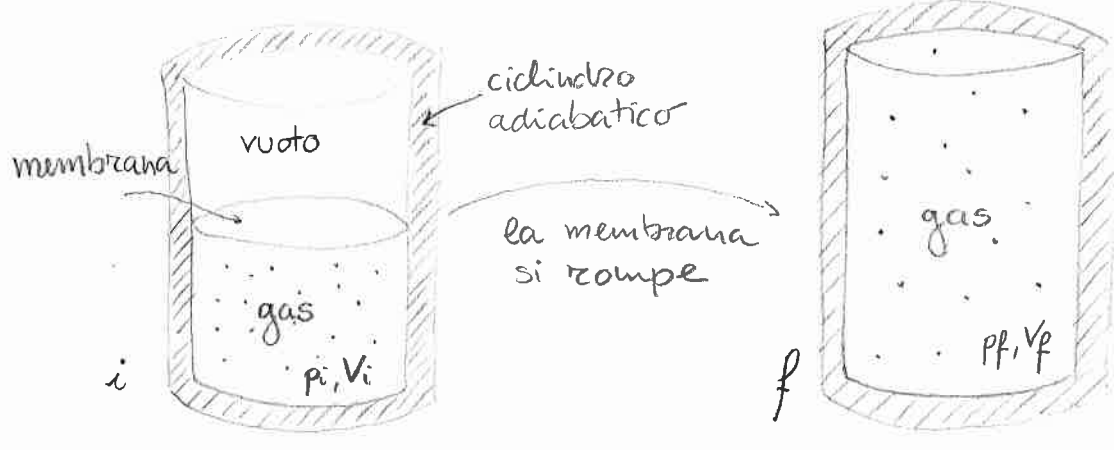
si noti che C grande $\Rightarrow \Delta T$ piccolo $\Rightarrow \Delta S \cong C \frac{\Delta T}{T_i} = \frac{Q}{T_i}$

Per $C \rightarrow \infty$ si ritrova il risultato del serbatoio.

• S estensiva \Rightarrow Universo = Sistema + Ambiente

$$\Delta S_U = \Delta S + \Delta S_{amb}$$

• Calcolo di ΔS per espansione adiabatica libera di un gas ideale
 (trasformazione IRREVERSIBILE già discussa a pag. 30). Recap:



$$L = 0$$

$$Q = 0$$

$$\Downarrow \text{IPTD}$$

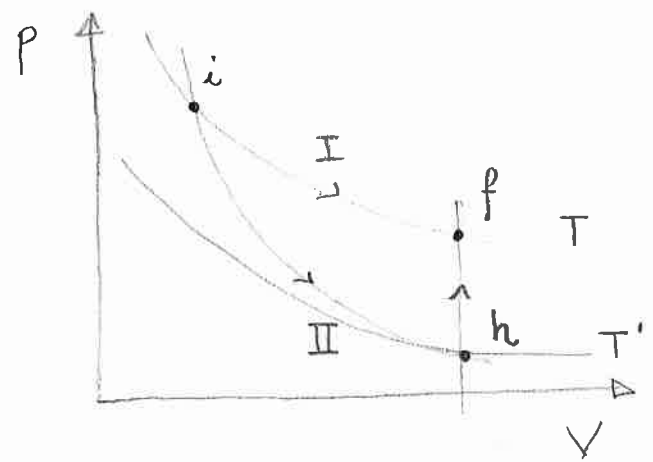
$$\Delta U = 0$$

$$\Downarrow U = U(T)$$

$$\Delta T = 0$$

$$T_f = T_i$$

Sul piano di Clapeyron:



$$T_h \equiv T' \quad V_h = V_f \quad (\text{isocora})$$

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_h V_h^{\gamma-1} \quad (\text{adiabatica rev.})$$

La trasformazione è irreversibile: non posso usarla per calcolare ΔS ; non sarei nemmeno in grado di farlo perché attraverso stati di non equilibrio, in cui p e V non sono definiti. Allora:

I metodo: immagino isoterma reversibile $i \rightarrow f$.

$$\Delta S = \int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R = \frac{1}{T} \int_i^f (\delta Q)_R = \frac{1}{T} \int_{V_i}^{V_f} p dV = \frac{1}{T} \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

isoterma: T costante IPTD $(\delta Q)_R = \delta L = p dV$

$$= nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0$$

II metodo: immagino adiabatica rev. $i \rightarrow h$ + isocora rev. $h \rightarrow f$

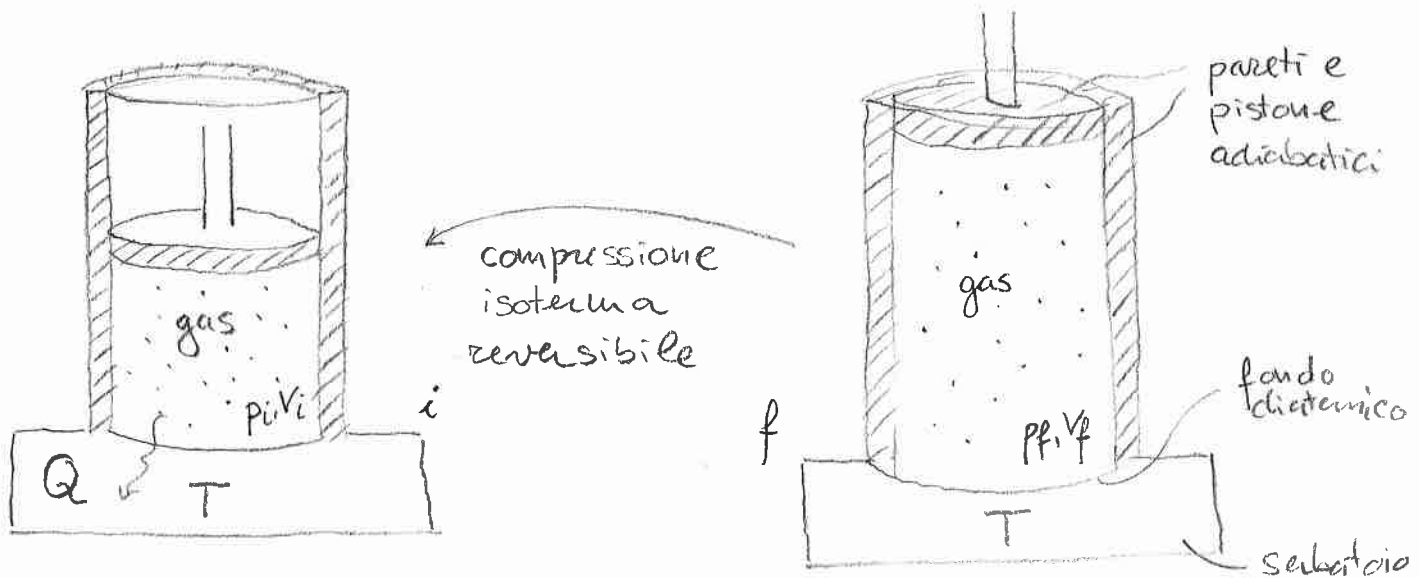
$$\Delta S = \underbrace{\int_i^h \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R}_{\delta Q = 0 \text{ in adiabatica}} + \int_h^f \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R = \int_h^f \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R = \int_{T_h}^{T_f} \frac{nC_v dT}{T} = nC_v \ln \frac{T_f}{T_h}$$

$$nc_v \ln \frac{T_f}{T_h} = nc_v \ln \frac{T_i}{T_h} = nc_v \ln \left(\frac{V_h}{V_i} \right)^{\gamma-1} = nc_v (\gamma-1) \ln \frac{V_f}{V_h} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$T_f = T_i$ $T_i V_i^{\gamma-1} = T_h V_h^{\gamma-1}$ $V_h = V_f$ Mayer

Vedremo più avanti un III metodo basato sulla definizione di Entropia secondo Boltzmann.

- Proviamo ora a ricondurre il sistema nella configurazione iniziale i , ad esempio mediante compressione isoterma reversibile $f \rightarrow i$. Tale trasformazione può essere ottenuta ponendo il sistema in contatto termico con un serbatoio a temp. $T_f = T_i = T$ e comprimendolo in modo reversibile con un pistone adiabatico:



La trasformazione $f \rightarrow i$ richiede lavoro sul gas:

$$L = nRT \ln \frac{V_i}{V_f} (< 0 \quad \text{poichè } V_i < V_f)$$

Ma essendo isoterma si ha: $\Delta U = 0 \Rightarrow L = Q (< 0)$

Tutto L viene convertito in Q e Q è ceduto al serbatoio, in modo reversibile.

La variazione di entropia del serbatoio è data da:

$$\Delta S_{\text{sub}} = \int_f^i \frac{(\delta Q)_R}{T} = \frac{1}{T} \int_f^i (\delta Q)_R = - \frac{Q}{T} (> 0)$$

$$= - \frac{L}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = \Delta S$$

il calore che entra nel serbatoio è uguale e contrario a quello che esce dal sistema

In conclusione, abbiamo ricondotto il sistema allo stato iniziale, per cui per il sistema $\Delta S_{if} = 0$

Tuttavia, è rimasta traccia dell'espansione adiabatica irreversibile, in quanto l'entropia del serbatoio è aumentata di $\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$

ΔS è l'aumento dell'ambiente ma anche dell'universo (poiché per il sistema $\Delta S_{if} = 0$)

3.3.4 Principio di aumento dell'entropia

Abbiamo visto $\Delta S = \int_R^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R$ (definizione di entropia)

e $\Delta S > \int_I^f \frac{\delta Q}{T}$ ($\int_I^f \frac{\delta Q}{T}$ è limite inferiore per ΔS)

In un sistema isolato, $\delta Q = 0$ e pertanto si ha:

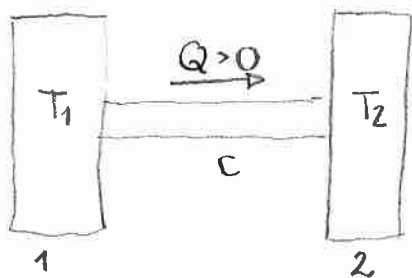
$$\boxed{\Delta S \geq 0} \quad (\text{principio di aumento dell'entropia})$$

in cui il segno "=" vale se e solo se la trasformazione è reversibile. In particolare, essendo per definizione l'universo un sistema isolato si ha

$$\Delta S_U = \Delta S + \Delta S_{amb} \geq 0$$

Il principio di aumento dell'entropia può essere considerato un enunciato alternativo del IIPTD.

Esempio: flusso spontaneo di calore tra due termostati T_1 e T_2 , $T_1 > T_2$.



$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}$$

$$\Delta S_C = 0 \quad \left(\begin{array}{l} \text{corpo conduttore che non} \\ \text{cambia stato durante} \\ \text{la trasformazione} \end{array} \right)$$

1, 2 e C sono universo (isolato):

$$\Delta S_U = \Delta S_1 + \Delta S_C + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0$$

(56) ($\Delta S_U = 0$ solo se $T_2 = T_1$, ovvero scambio di calore reversibile)