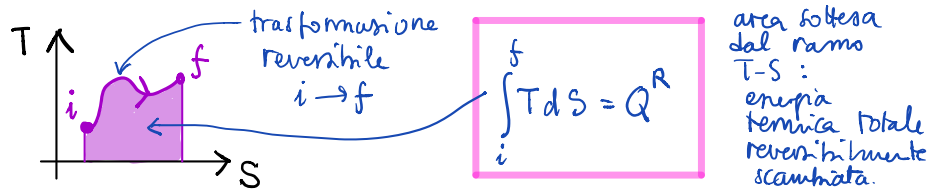


## DIAGRAMMI ENTROPICI

La relazione che definisce l'entropia come differenziale esatto in termini del rapporto fra energia termica scambiata reversibilmente a una data temperatura e questa stessa temperatura suggerisce di utilizzare la forma

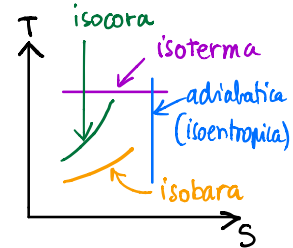
$$\delta Q^R = T dS$$

per rappresentare e misurare gli scambi termici reversibili in un diagramma con coordinate termodinamiche T-S:



Si possono rappresentare su un diagramma T-S i vari tipi di trasformazioni reversibili incluse quelle relative a gas ideali:

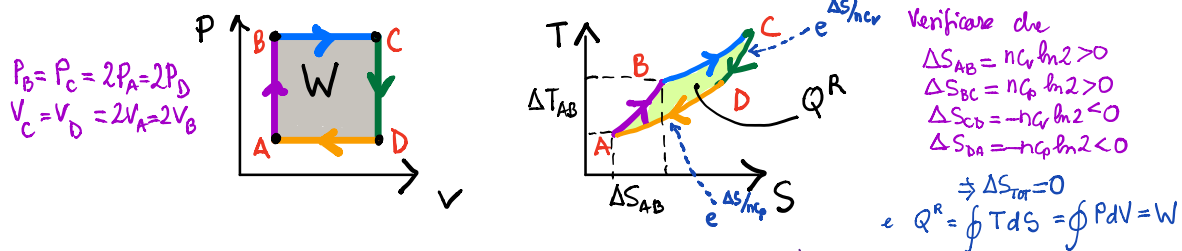
Le trasformazioni isoterme sono segmenti orizzontali nel diagramma; le trasformazioni adiabatiche (sempre reversibili) sono rappresentate da segmenti verticali nel diagramma T-S.



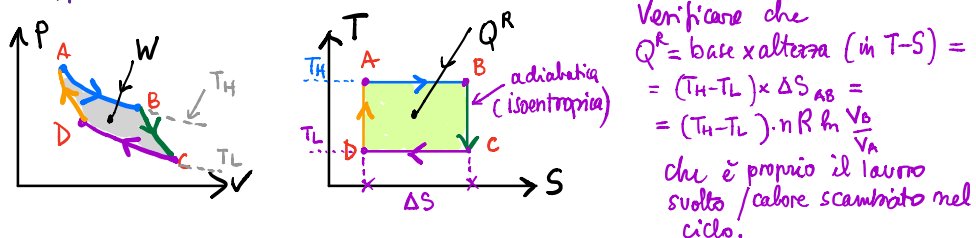
Le isocore si descrivono a partire dalle già viste

$$C_V = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad C_P = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad \text{ovvero} \quad \frac{dT}{T} = \left( \frac{dS}{n C_V} \right)_V = \left( \frac{dS}{n C_P} \right)_P \quad \text{ovvero} \quad T = T_0 e^{\frac{\Delta S_V}{n C_V}}, \quad T = T_0 e^{\frac{\Delta S_P}{n C_P}}$$

Esempio I: rappresentazione T-S del «ciclo quadrato» già studiato



Esempio II: rappresentazione T-S del ciclo di Carnot



## ENTROPIA & UNIVERSO

lo sforzo per «inventare» la funzione di stato entropia è notevole ma conduce a un'utilità fondamentale:

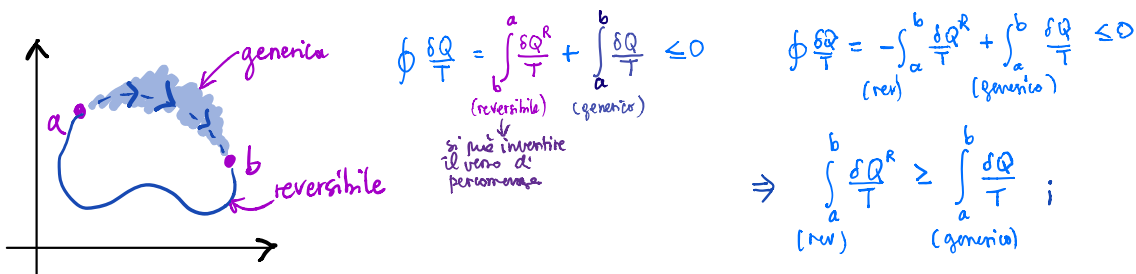
Si permette di "quantificare il grado di irreversibilità di un processo".

Il II principio della termodinamica asserisce che tutti i processi naturali sono irreversibili (per non quasi-staticità o per attriti), altrimenti vi sarebbero contraddizioni agli enunciati di Clausius e/o di Kelvin-Planck allo stesso principio.

Si è visto come il II principio trovi formulazione esplicita in termini della (dis)uguaglianza di Clausius che, per un qualunque ciclo di trasformazioni termodinamiche, è la

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \left[ \text{l'uguaglianza si applica in caso di trasformazioni reversibili} \right]$$

Applicazione a un ciclo composto da due tratti, uno reversibile, l'altro qualunque



$\int_a^b \frac{\delta Q^R}{T}$  è proprio la variazione di entropia  $\Delta S_{a \rightarrow b} \Rightarrow$

$$\Delta S_{a \rightarrow b} \geq \int_a^b \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

la variazione di entropia non può essere inferiore dell'integrale di  $\delta Q/T$  calcolato su qualunque cammino che collega gli stati iniziali e finale.

Se il sistema è ISOLATO, è sempre  $\delta Q=0$  per cui

$$\Delta S \geq 0 \quad [\text{sistema isolato}].$$

Considerato l'universo termodinamico - per definizione - come sistema isolato

$$\Delta S_{\text{univ}} \geq 0 \quad [\text{qualunque trasformazione}]$$

Il II principio della termodinamica può essere formulato come LEGGE di NON-DIMINUZIONE dell'ENTROPIA dell'UNIVERSO.

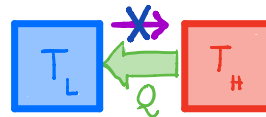
## ENTROPIA & GRADO di IRREVERSIBILITÀ

La disuguaglianza - legge di non-diminuzione  $\Delta S_{univ} \geq 0$  può essere usata per misurare (quantitativamente) il grado di (ir)reversibilità (o spontaneità) di una trasformazione termodinamica. A parità di altre condizioni, quanto maggiore è l'aumento di entropia dell'universo, tanto più marcata è l'irreversibilità. L'uguaglianza  $\Delta S_{univ} = 0$  è riferita esclusivamente a trasformazioni REVERSIBILI.

In nessun caso si si può aspettare che, in seguito a una trasformazione, l'entropia dell'universo possa diminuire, perché questo corrisponderebbe a una violazione del II principio della termodinamica.

## QUALCHE ESEMPIO

- Trasferimento spontaneo di energia termica fra due corpi (serbatoi) a temperature differenti



C'è un flusso (continuo) di energia termica  $Q$  dal serbatoio caldo ( $T_H$ ) a quello freddo ( $T_L$ ).

Si può calcolare la variazione di entropia del sistema (i due serbatoi) e dunque dell'universo (che coincide con il sistema, visto che altro non c'è) considerando passaggi di energia termica infinitesimali (di modo che hanno quasi-statici e reversibili)

Il corpo caldo cede energia  $\delta Q^R$  a temperatura  $T_H$  per cui la sua entropia diminuisce costantemente al ritmo  $\delta Q^R / T_H$ : la variazione finita è pari a  $-Q / T_H$  se  $Q$  è l'energia acquistata dal serbatoio freddo, che dunque aumenta la sua entropia di una quantità  $+Q / T_L$ .

La variazione di entropia dell'universo (qui il sistema) è

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_H + \Delta S_L = -\frac{Q}{T_H} + \frac{Q}{T_L} = Q \left( \frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} \right)$$

risulta

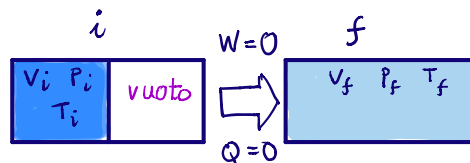
$$\Delta S_{univ} \geq 0 \Leftrightarrow T_L \leq T_H$$

ovvero il processo è spontaneo (anzi « automaticamente ») se il serbatoio freddo è ... più freddo di quello caldo.

Altrimenti si avrebbe violazione del II principio: l'entropia DIMINUISCE quando si realizza una macchina anti-Clausius, cioè un frigorifero senza motore.

- NB:** Si può considerare l'universo come somma di un sistema (per esempio il serbatoio H) e di un « ambiente » (il serbatoio C). Si vede che l'entropia del sistema DIMINUISCE: non ci sono problemi con il II principio perché l'entropia dell'ambiente AUMENTA MAGGIORMENTE.

## ● Espansione libera di un gas ideale



Come già discusso, si osserva che se il gas è rarefatto ( $\rightarrow$  ideale) la variazione di temperatura è trascurabile. L'espansione è verso il vuoto (libera,  $W=0$ ) e il contenitore è adiabatico (isolato,  $Q=0$ ).

La variazione di entropia si può calcolare SOLO lungo una trasformazione reversibile che connette gli stati  $i$  e  $f$ . Come già visto, si può utilizzare una trasformazione isoterma REVERSIBILE per la quale la variazione di entropia è data da

$$\Delta S_{univ} = \Delta S = nR \ln V_f/V_i$$

risulta

$$\Delta S_{univ} \geq 0 \Leftrightarrow V_f \geq V_i$$

ovvero il processo è spontaneo se c'è aumento di volume del gas. Il caso opposto di compressione « spontanea » implica  $\Delta S < 0$  e il fatto di poter recuperare lavoro grazie a una successiva espansione isoterma, ovvero la possibilità di realizzare una macchina anti-Kelvin, oia una macchina che funziona con un unico serbatoio.

**NB** la trasformazione è adiabatica ma irreversibile, per cui, anche se  $Q=0$ , NON è vero che  $\Delta S=0$ : l'integrale  $\oint \frac{\delta Q}{T}$  è zero ma questo non è l'entropia!

## ● Dissipazioni interne

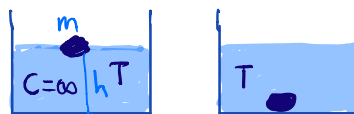


L'oggetto inizialmente in moto perde la sua energia cinetica che viene integralmente convertita in energia termica. La temperatura finale però è la stessa di quella iniziale se la capacità termica del pavimento è molto grande. La variazione di entropia quindi si ottiene considerando una trasformazione isoterma reversibile con scambi di energia infinitesimale tali che

$$\Delta S_{univ} = \Delta S = \oint \frac{\delta Q^R}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{W}{T} = -\frac{\Delta E_k}{T}$$

Risulta  $\Delta S_{univ} \geq 0 \Leftrightarrow \Delta E_k \leq 0$  ovvero il processo è spontaneo se l'oggetto frena (dissipando). In caso opposto si assisterebbe alla diminuzione di entropia ovvero alla realizzazione di una macchina anti-Kelvin (recupera energia meccanica - cinetica - da un solo serbatoio).

Simile situazione: caduta di un sasso in un lago e suo arresto sul fondo.



Qui l'energia dissipata è quella potenziale gravitazionale:

$$\Delta S_u = mgh/T \geq 0 \text{ se } h \geq 0.$$



Più in dettaglio

$$\boxed{T_A} + \boxed{T_B} \rightarrow \boxed{T_f}$$

Equilibrio termico fra i corpi A e B,  $T_A$  e  $T_B$  iniziali,  $C_A$  e  $C_B$  finite.  
Temperatura finale  $T_f$

$$E_{iA} + E_{iB} = E_{fA} + E_{fB} \quad \Delta E_A + \Delta E_B = \Delta E_{tot} = 0$$

$$\begin{cases} \Delta E_A = C_A (T_f - T_A) = Q_A \\ \Delta E_B = C_B (T_f - T_B) = Q_B \end{cases} \text{ (solo energia termica)} \Rightarrow C_A (T_f - T_A) + C_B (T_f - T_B) = 0$$

$$\Rightarrow T_f = \frac{C_A T_A + C_B T_B}{C_A + C_B}$$

$$\text{calori scambiati: } Q_A = C_A (T_f - T_A) = \frac{C_A C_B}{C_A + C_B} (T_B - T_A)$$

$$Q_B = C_B (T_f - T_B) = \frac{C_A C_B}{C_A + C_B} (T_A - T_B)$$

$$\begin{cases} \Delta S_A = C_A \ln \frac{T_f}{T_A} = C_A \ln \left[ \frac{C_A}{C_A + C_B} + \frac{C_B}{C_A + C_B} \frac{T_B}{T_A} \right] \\ \Delta S_B = C_B \ln \frac{T_f}{T_B} = C_B \ln \left[ \frac{C_B}{C_A + C_B} + \frac{C_A}{C_A + C_B} \frac{T_A}{T_B} \right] \end{cases}$$

$$\Delta S_u = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$C_A = C_B = C$$

$$Q_A = \frac{C}{2} (T_B - T_A)$$

$$Q_B = \frac{C}{2} (T_A - T_B)$$

Caso  $C_A \gg C_B$

$$\boxed{T_f \rightarrow T_A}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= C_A \lg \left[ \frac{1}{1 + C_B/C_A} + \frac{C_B}{C_A(1 + C_B/C_A)} \frac{T_B}{T_A} \right] = \\ &= C_A \left[ \lg \frac{1}{1 + C_B/C_A} + \lg \left( 1 + \frac{C_B}{C_A} \frac{T_B}{T_A} \right) \right] \stackrel{C_B \ll C_A}{\approx} C_A \left[ -\frac{C_B}{C_A} + \frac{C_B}{C_A} \frac{T_B}{T_A} \right] = \\ &= C_B \left( \frac{T_B - T_A}{T_A} \right) = -C_B \frac{(T_f - T_B)}{T_A} = \boxed{-\frac{Q_B}{T_A}} \end{aligned}$$

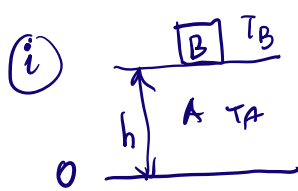
$$\begin{aligned} \Delta S_B &= C_B \lg \left[ \frac{C_B/C_A}{1 + C_B/C_A} + \frac{1}{1 + C_B/C_A} \frac{T_A}{T_B} \right] = C_B \left[ \lg \frac{1}{1 + C_B/C_A} + \lg \left( \frac{C_B}{C_A} + \frac{T_A}{T_B} \right) \right] \approx \\ &= C_B \left( -\frac{C_B}{C_A} + \lg \frac{T_A}{T_B} + \lg \left( 1 + \frac{T_B C_B}{T_A C_A} \right) \right) \approx \end{aligned}$$

$$\approx C_B \left( -\frac{C_B}{C_A} + \lg \frac{T_A}{T_B} + \frac{T_B}{T_A} \frac{C_B}{C_A} \right) = C_B \left[ \frac{C_B}{C_A} \left( \frac{T_B - T_A}{T_A} \right) + \lg \frac{T_A}{T_B} \right] = \boxed{C_B \lg \frac{T_B}{T_A}} =$$

$$\Delta S_u \xrightarrow{C_B \ll C_A} C_B \left[ \lg \frac{T_A}{T_B} + \frac{T_B}{T_A} - 1 \right] = C_B \left[ \frac{T_B}{T_A} - 1 - \lg \frac{T_B}{T_A} \right] = \boxed{C_B (x - 1 - \lg x)} \quad x = T_B/T_A$$

NB calcolare i limiti di  $\Delta S_A$ ,  $\Delta S_B$  e  $\Delta S_{univ}$  quando  $T_A \rightarrow T_B$

Caso con dissipazione di energia meccanica interna :  
 → caso nel lago ; A: acqua, B: sasso / blocco



(f)   
 $E_i = mgh + U_B^i + U_A^i$   
 $E_f = U_B^f + U_A^f$   
 $E_i = E_f$   
 $\Rightarrow \Delta U_B + \Delta U_A = mgh = Q_A + Q_B$

Solo energia interna termica  $Q_A = \Delta U_A = C_A (T_f - T_A)$   
 $Q_B = \Delta U_B = C_B (T_f - T_B)$   
 $\Rightarrow T_f = \frac{C_A T_A + C_B T_B}{C_A + C_B} + \frac{mgh}{C_A + C_B}$

calori scambiati

$$Q_A = C_A (T_f - T_A) = \frac{C_A C_B}{C_A + C_B} (T_B - T_A) + \frac{C_A}{C_A + C_B} mgh$$

$$Q_B = C_B (T_f - T_B) = \frac{C_A C_B}{C_A + C_B} (T_A - T_B) + \frac{C_B}{C_A + C_B} mgh$$

$\Delta S_A = C_A \ln \frac{T_f}{T_A}$  ;  $\Delta S_B = C_B \ln \frac{T_f}{T_B}$  ; ← espressione "esatta".

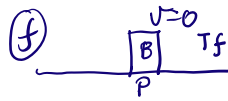
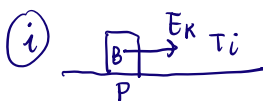
Caso realistico  $C_A \gg C_B$ ,  $C_A \rightarrow \infty$

$\Delta S_A \approx C_B \left( \frac{T_B - T_A}{T_A} \right) + \frac{mgh}{T_A}$

$\Delta S_B = C_B \ln \frac{T_A}{T_B}$

contributo termico = 0 se  $T_A = T_B$       contrib. meccanico  
 $\Delta S_u \approx C_B \left[ \frac{T_B}{T_A} - 1 - \ln \frac{T_B}{T_A} \right] + \frac{mgh}{T_A}$

→ Frenamento blocco per attrito



$E_i = E_k + U_B^i + U_P^i$   
 $E_f = U_B^f + U_P^f$   
 $E_i = E_f$

$\Delta U_B + \Delta U_P = Q_B + Q_P = E_k$  (come sopra per  $T_B = T_P = T_i$ ,  $T_B = T_P = T_f$ )

$\Rightarrow T_f = T_i + \frac{E_k}{C_B + C_P}$  ;  $Q_B = \frac{C_B}{C_B + C_P} E_k$ ,  $Q_P = \frac{C_P}{C_B + C_P} E_k$

$\Delta S_B = C_B \ln \frac{T_f}{T_i}$       h'ha un contributo  
 $\Delta S_P = C_P \ln \frac{T_f}{T_i}$       esatto  
 $\Delta S_P = C_P \ln \left( 1 + \frac{E_k}{T_i} \frac{1}{C_P + C_B} \right) \approx C_P \cdot \frac{E_k}{T_i} \frac{1}{C_P + C_B} \approx \frac{E_k}{T_i}$  (se uno dei due corpi ha capacità termica infinita, come ci si aspetta).

mentre  $\Delta S_B \approx 0 \Rightarrow \Delta S_u = \frac{E_k}{T_i}$