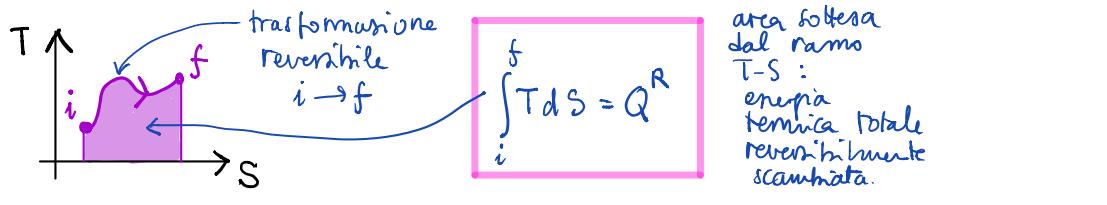


DIAGRAMMI ENTROPICI

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 consente di utilizzare la forma

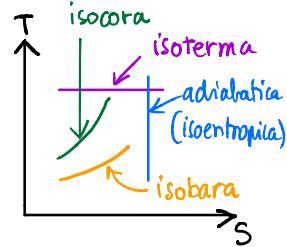
$$\delta Q^R = T dS$$

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 indicate quelle relative a gas ideali.

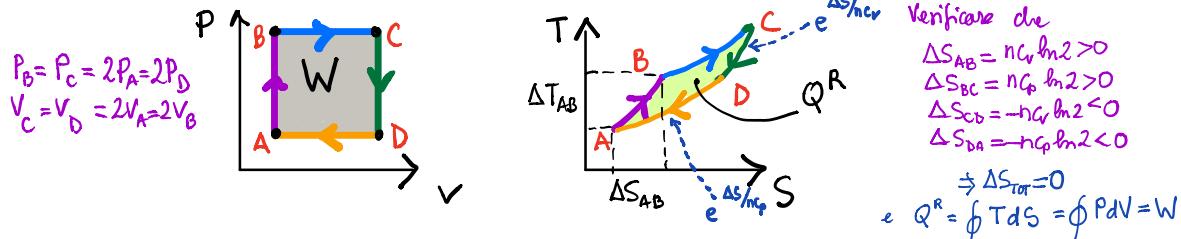
Le trasformazioni isoterme sono segmenti orizzontali nel diagramma; le trasformazioni adiabatiche (scambi reversibili) sono rappresentate da segmenti verticali nel diagramma T-S.



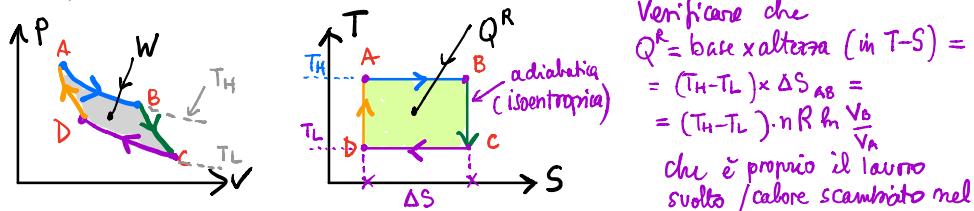
Le isocore si descrivono a partire delle già note

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

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'utility fondamentale:

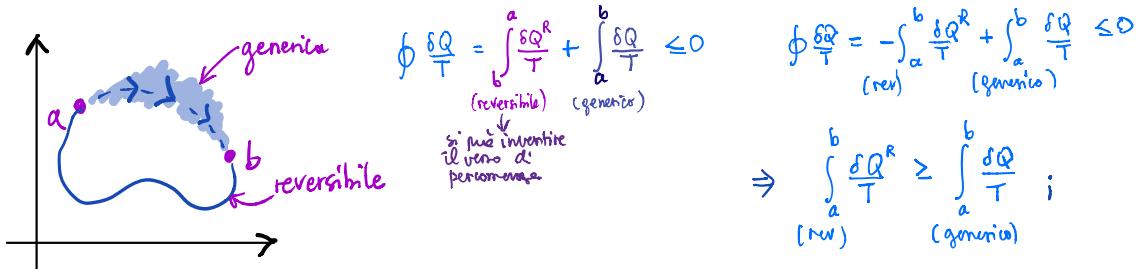
S permette di "quantificare il grado di irreversibilità di un processo".

Il II principio della termodinamica afferisce che tutti i processi naturali sono irreversibili (per non quasi-staticità o per attriti), altrimenti vi sarebbero controesclusioni 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)eguaglianza di Clausius che, per un qualunque ciclo di trasformazioni termodinamiche, è la

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

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



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

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

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

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

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

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

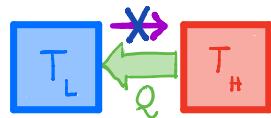
ENTROPIA & GRADO di IRREVERSIBILITÀ'

La diseguaglianza -leffe di non-diminuzione $\Delta S_{\text{univ}} \geq 0$ 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'eguaglianza $\Delta S_{\text{univ}} = 0$ è riferita esclusivamente a trasformazioni REVERSIBILI.

In nessun caso ci 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 siano quasi-statici e reversibili).

Il corpo caldo cede energia SQ^R a temperatura T_H per cui la sua entropia diminuisce costantemente al ritmo SQ^R/T_H : la variazione finita è pari a $-Q/T_H$ se Q è l'energia acquisita 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

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

risulta

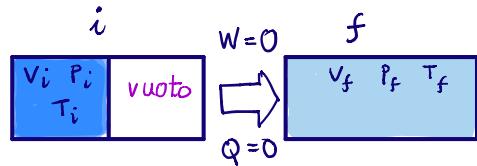
$$\Delta S_{\text{univ}} \geq 0 \Leftrightarrow T_L \leq T_H$$

ovvero il processo è spontaneo (avviene «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-Clanckius, cioè un frigorifero senza motore.

- N.B.: 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 MAGGIOREMENTE.

- 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

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

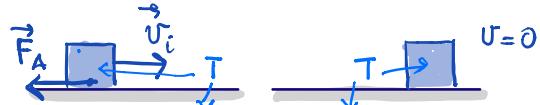
risulta

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

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, ovia 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 $\int dQ/T$ 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

$$\Delta S_{univ} = \Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{W}{T} = -\frac{\Delta E_k}{T}$$

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 lato in un lago e suo arresto sul fondo.



Qui l'energia dissipata è quella potenziale gravitazionale: $\Delta S_u = mgh/T \geq 0$ se $h \geq 0$.

Più in dettaglio

$$T_A + T_B \rightarrow T_f$$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$C_A + C_B = C$$

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

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

caso $C_A \gg C_B$

$$T_f \rightarrow T_A$$

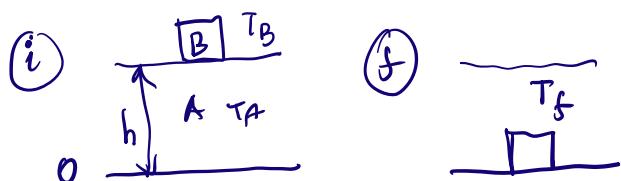
$$\begin{aligned} \Delta S_A &= C_A \ln \left[\frac{1}{1 + C_B/C_A} + \frac{C_B}{C_A(1 + C_B/C_A)} \frac{T_B}{T_A} \right] = \\ &= C_A \left[\ln \frac{1}{1 + C_B/C_A} + \ln \left(1 + \frac{C_B}{C_A} \frac{T_B}{T_A} \right) \right] \xrightarrow{C_B \ll C_A} C_A \left[-\frac{C_B}{C_A} + \frac{C_B}{C_A}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

$$\begin{aligned} \Delta S_B &= C_B \ln \left[\frac{C_B/C_A}{1 + C_B/C_A} + \frac{1}{1 + C_B/C_A} \frac{T_A}{T_B} \right] = C_B \left[\ln \frac{1}{1 + C_B/C_A} + \ln \left(\frac{C_B}{C_A} + \frac{T_A}{T_B} \right) \right] \xrightarrow{C_B \ll C_A} \\ &= C_B \left(-\frac{C_B}{C_A} + \ln \frac{T_A}{T_B} + \ln \left(1 + \frac{T_B C_B}{T_A C_A} \right) \right) \approx 0 \\ &\approx C_B \left(-\frac{C_B}{C_A} + \ln \frac{T_A}{T_B} + \frac{T_B}{T_A} \frac{C_B}{C_A} \right) = C_B \left[\frac{C_B}{C_A} \left(\frac{T_B - T_A}{T_A} \right) + \ln \frac{T_A}{T_B} \right] = C_B \ln \frac{T_B}{T_A} = \end{aligned}$$

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

NB calcolare i limiti di ΔS_A , ΔS_B e ΔS_u quando $T_A \rightarrow T_B$

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



$$\text{E}_i = mgh + U_B^i + U_A^i \quad \text{E}_f = U_B^f + U_A^f \quad \Delta E = E_f - E_i$$

$$\Rightarrow \Delta U_B + \Delta U_A = mgh = Q_A + Q_B$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{solo energia interna termica } Q_A = \Delta U_A = C_A (T_f - T_A) \\ Q_B = \Delta U_B = C_B (T_f - T_B) \end{array} \right\} \Rightarrow T_f = \frac{C_A T_A + C_B T_B}{C_A + C_B} + \frac{mgh}{C_A + C_B}$$

calori scambiati

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

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

$$\Delta S_A = C_A \ln \frac{T_f}{T_A} ; \quad \Delta S_B = C_B \ln \frac{T_f}{T_B} ; \quad \leftarrow \text{espressione "esatta"}$$

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

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

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

$$\Delta S_u \approx C_B \left[\frac{T_B}{T_A} - 1 - \ln \frac{T_B}{T_A} \right] + \frac{mgh}{T_A}$$

contrib. termico
= 0 se $T_A = T_B$

contrib. meccanico

→ Frenamento blocco per attrito



$$\text{E}_i = E_K + U_B^i + U_P^i \quad \text{E}_f = E_f$$

$$\text{E}_f = U_B^f + U_P^f$$

$$\Delta U_B + \Delta U_P = Q_B + Q_P = E_K \quad (\text{come sopra per } T_B = T_P = T_i \quad T_B^f = T_P^f = T_f)$$

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

$$\Delta S_B = C_B \ln \frac{T_f}{T_i} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{h' risultato} \\ \text{esatto} \end{array} \right.$$

$$\Delta S_P = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{esatto} \\ \text{esatto} \end{array} \right.$$

$$\Delta S_P = C_P \ln \left(1 + \frac{E_K}{T_i} \frac{1}{C_P + C_B} \right) \approx C_P \cdot \frac{E_K}{T_i} \frac{1}{C_P + C_B} \approx \frac{E_K}{T_i}$$

$$\text{mentre } \Delta S_B \approx 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_u = \frac{E_K}{T_i}$$

(se uno dei due corpi ha capacità termica infinita, come ci si aspetta).