

Prima di passare alla discussione e spiegazione sull'uso della funzione di stato S (che era stata introdotta da Clausius nel 1864) vediamo come si possono fare dei calcoli e delle rappresentazioni utili quando il sistema termodinamico è il gas ideale.

Usiamo le espressioni già ricavate per il I principio nelle forme equivalenti

$$\delta Q = \begin{cases} nC_V dT + PdV = nC_V dT + nRT dV/V \\ nC_P dT - VdP = nC_P dT - nRT dP/P \end{cases}$$

per cui

$$dS = \frac{\delta Q^{REV}}{T} = \begin{cases} nC_V dT/T + nR dV/V \\ nC_P dT/T - nR dP/P \end{cases}$$

che, integrate tra due qualsiasi stati di equilibrio A, B, diventano

$$\Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{\delta Q^{REV}}{T} = nC_V \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = nC_P \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) - nR \ln\left(\frac{P_B}{P_A}\right)$$

NB: questa espressione vale per qualunque processo che collega gli stati A e B, anche se non è reversibile: l'entropia è una funzione di stato!

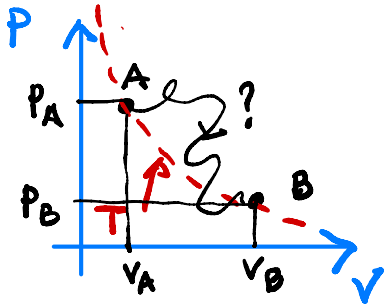
Otteniamo anche, relativamente ai calori specifici, che

$$\delta Q_{(V=const)}^{REV} = nC_V dT = T dS_{(V=const)} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{nC_V}{T}$$

$$\delta Q_{(P=const)}^{REV} = nC_P dT = T dS_{(P=const)} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{nC_P}{T}$$

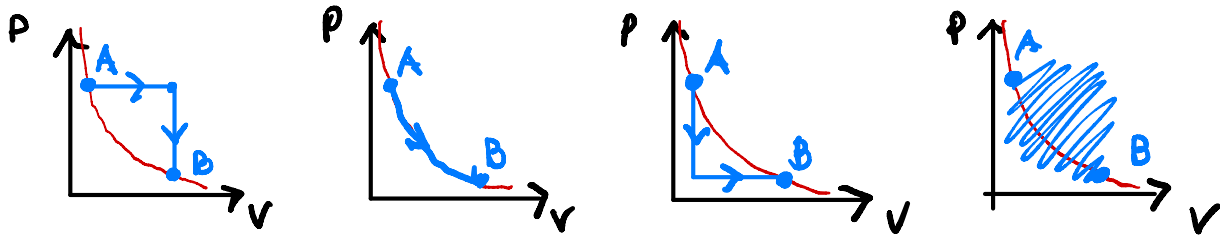
che utilizziamo tra poco.

L'indipendenza di ΔS dalla trasformazione deve essere ben chiara; per esempio si considera il processo $A \rightarrow B$ di n moli del gas ideale tale che, per ipotesi, $T_A = T_B = T$: la trasformazione però non è (necessariamente) isoterma, potrebbe anche essere irreversibile.



Vale in ogni caso che $\Delta S_{AB} = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = nR \ln\left(\frac{P_A}{P_B}\right)$ come si ricava immediatamente dalle relazioni sopra scritte con $T_A = T_B$.

Questo risultato, si ripete, è indipendente dal processo $A \rightarrow B$:



risulta sempre $\Delta S_{AB} = nR \ln(V_B/V_A) = nR \ln(P_A/P_B)$ te $T_A = T_B$.

Nell'ultimo caso è schematizzata una trasformazione irreversibile che non attraversa stati di equilibrio, come accade per esempio nell'espansione libera del gas ideale (espansione di Joule), nella quale si osserva - e poi si "definisce" - che $T_A = T_B$ (il gas non varia le temperature di equilibrio).

Qui vale $Q = 0$ (adiabatica) e anche $\delta Q = 0$ ma questo calore non può essere usato per la misura di dS perché il processo è irreversibile. In questa trasformazione il rapporto $\delta Q/T = 0$ ma NON È dS perché δQ non è reversibile!

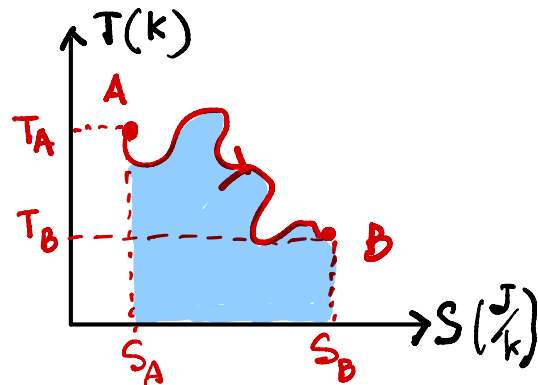
$\delta Q/T$ non è nulla in questo caso ma continua a valere la

$$\Delta S_{AB} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \left[\text{e non è } \Delta S_{AB} = 0 \text{ perché } Q = 0! \right]$$

La definizione di S permette la costruzione e l'utilizzo di altri diagrammi di stato. In particolare si considerano diagrammi « di Gibbs » o di tipo $T-S$:

dalla definizione $\delta Q^{REV} = T dS \Rightarrow$

$$\int_A^B T dS = Q^{REV} \quad \text{è il calore scambiato reversibilmente tra A e B.}$$



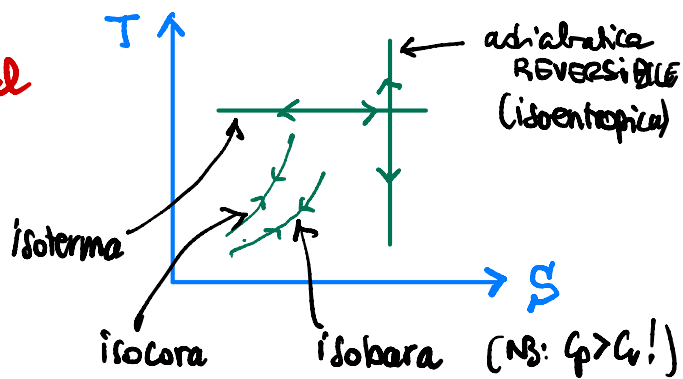
Anche il calore ovviamente ha segno che è fissato dal verso di percorrenza della trasformazione $A \rightarrow B$ nel diagramma $T-S$.

Possiamo mettere in relazione esplicita $T = T(S)$ per processi con P o V costante usando le espressioni determinate prima :

$$C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V=const} \Rightarrow T = T_0 e^{\frac{\Delta S}{nC_V}} \quad [\text{se } V = \text{costante}]$$

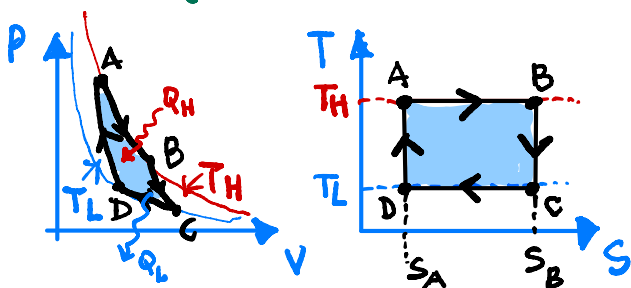
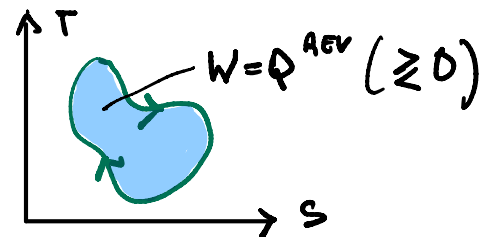
$$C_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P=const} \Rightarrow T = T_0 e^{\frac{\Delta S}{nC_P}} \quad [\text{se } P = \text{costante}]$$

Quindi vari tipi di processi reversibili del gas ideale si riportano facilmente in diagrammi $T-S$:



Nel caso di processi ciclici anche le rappresentazioni $T-S$ sono chiuse e l'area racchiusa misura, essendo $\Delta U = 0$, $Q^{REV} = W$ (come nel diagramma PV).

Esempio del ciclo di Carnot

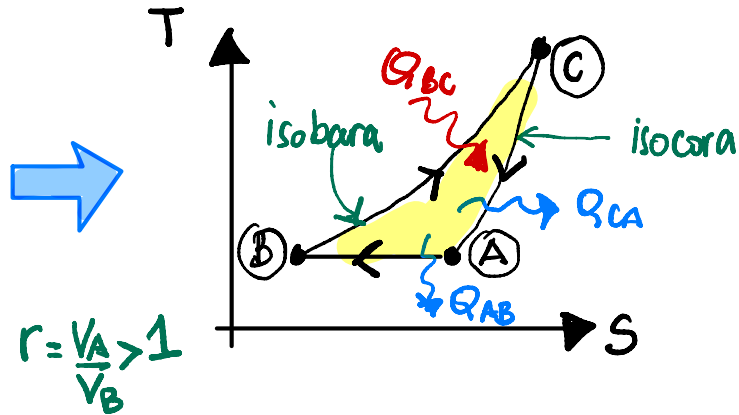
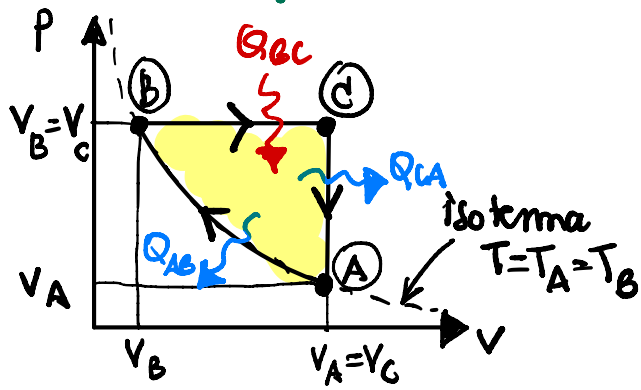


$$W = Q^{REV} = (S_B - S_A)(T_H - T_L) = \frac{Q_H}{T_H} (T_H - T_L) = Q_H \left(1 - \frac{T_L}{T_H} \right)$$

ovvero $\frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \Leftrightarrow \frac{Q_L}{T_L} = \frac{Q_H}{T_H}$

Come ci si aspetta [torna che $\eta_c = 1 - T_L/T_H$].

Un esercizio per mettere alla prova l'uso del diagramma T-S per un ciclo già studiato



No le aree sono uguali nei due diagrammi!

Si usano le espressioni già ricavate per ΔS del gas ideale:

$$\Delta S_{AB} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = -nR \ln r < 0$$

$$\Delta S_{BC} = nC_p \ln \frac{T_C}{T_B} = nC_p \ln r > 0$$

$$\Delta S_{CA} = nC_v \ln \frac{T_A}{T_C} = -nC_v \ln r < 0$$

Notare che

$$\Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA} = 0$$

come deve sempre risultare sul ciclo chiuso.

Lungo i rami BC e CA valgono le $T(S) = T_B e^{\frac{S-S_B}{nC_p}}$, $T(S) = T_C e^{\frac{S-S_C}{nC_v}}$

I valori ΔS permettono di ottenere i calori scambiati nei tre rami del ciclo:

$$Q_{AB} = \int_{S_A}^{S_B} T dS = T_A \cdot (S_B - S_A) = -nRT_A \ln r;$$

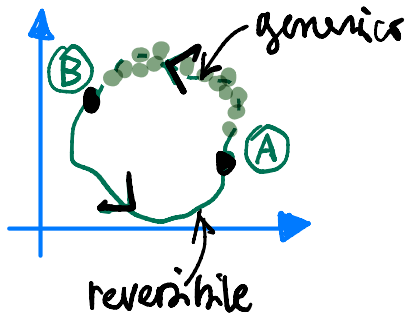
$$Q_{BC} = \int_{S_B}^{S_C} T dS = T_B \int_{S_B}^{S_C} e^{\frac{S-S_B}{nC_p}} dS = T_B \int_0^{\frac{S_C-S_B}{nC_p}} e^y \cdot nC_p dy = nC_p T_B \left[e^{\frac{\Delta S_{BC}}{nC_p}} - 1 \right] = nC_p (T_C - T_B);$$

$$Q_{CA} = \int_{S_C}^{S_A} T dS = T_C \int_{S_C}^{S_A} e^{\frac{S-S_C}{nC_v}} dS = T_C \int_0^{\frac{S_A-S_C}{nC_v}} e^y \cdot nC_v dy = nC_v T_C \left[e^{\frac{\Delta S_{CA}}{nC_v}} - 1 \right] = nC_v (T_A - T_C);$$

come già ottenuto e atteso per i rami isoterma, isobara e isocora.

Arriviamo alla domanda centrale: come si usa l'entropia?
Cosa misura? In che modo?

La risposta si ottiene applicando il teorema/diteguaglianza di Clausius a un generico ciclo composto da due rami, uno arbitrario, non necessariamente reversibile, e uno reversibile:



$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} - \int_A^B \frac{\delta Q}{T}^{\text{REV}}$$

(qualunque) (rev) (qualunque) (REV)

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{\delta Q}{T}^{\text{REV}} = \Delta S_{AB} \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

In termini differenziali

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

l'uguaglianza vale solo se il processo è reversibile.

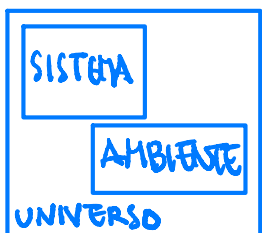
Consideriamo adesso una trasformazione che interessa un sistema termodinamicamente isolato, ovvero tale che $\delta Q=0$, e $Q=0$. In questo caso la diteguaglianza di Clausius diventa

$$\Delta S_{AB} \geq 0 \quad [\text{sistema } \underline{\text{ISOLATO}}]$$

ovvero

L'ENTROPIA di un SISTEMA ISOLATO NON PUÒ DIMINUIRE - resta invari - se il processo è reversibile.

Si generalizza all'universo (termodinamico) che, per costruzione, è isolato:



$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{SISTEMA}} + \Delta S_{\text{AMBIENTE}} \geq 0$$

L'ENTROPIA dell'UNIVERSO AUMENTA SEMPRE: AL PIÙ NON CAMBIA in TRASFORMAZIONI REVERSIBILI

Questa è la formulazione matematica, quantificazione del secondo principio della termodinamica: in un processo spontaneo (permesso) l'entropia DELL'UNIVERSO che lo definisce aumenta. L'entità della variazione è una misura diretta dell'irreversibilità: è nulla infatti se la trasformazione è reversibile.

L'entropia del sistema può benissimo diminuire purché vi sia un aumento maggiore dell'entropia dell'ambiente (o anche il contrario). Deve infatti risultare

$$\Delta S_{\text{SIST}} + \Delta S_{\text{AMB}} \geq 0 \Leftrightarrow \Delta S_{\text{SIST}} \geq -\Delta S_{\text{AMB}}$$

Poniamo anche affermare che il II principio della termodinamica esclude trasformazioni per le quali risulterebbe $\Delta S_{\text{univ}} < 0$.

Proviamo a vedere come questa formulazione funziona con degli esempi.

① Serbatoi ideali a contatto, flusso spontaneo termico da T_C a T_F con $T_C > T_F$.



Nel processo le entropie dei serbatoi variano: "C" cede calore \Rightarrow la sua entropia diminuisce, "F" lo acquista \Rightarrow la sua entropia aumenta. Per calcolare i ΔS si devono immaginare processi reversibili (quasi-statici) con flusso infinitesimo di calore a temperature costanti (i serbatoi hanno capacità termica infinita)

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{serb}} = \int \frac{\delta Q^{\text{REV}}}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q^{\text{REV}} = \frac{Q}{T}$$

Quindi

$$\Delta S_F = +\frac{Q}{T_F}, \quad \Delta S_C = -\frac{Q}{T_C}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_F + \Delta S_C = Q \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right).$$

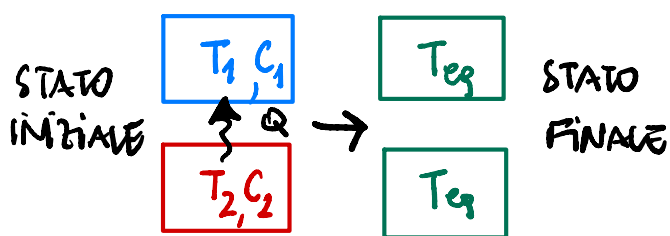
Per il II principio nella formulazione del teorema di Clausius, il processo è spontaneo se $\Delta S_{\text{univ}} \geq 0$ ovvero se

$$T_F \leq T_C$$

in accordo con l'enunciato di Clausius relativo alla direzione spontanea del flusso termico: il passaggio spontaneo di calore da F a C implica $\Delta S_{\text{univ}} < 0$ ed è dunque proibito. Solo nel caso $T_F = T_C$ si assiste al (non) passaggio REVERSIBILE di energia termica.

Osservazione importante: nel processo permesso, il serbatoio caldo DIMINUISCE la sua entropia ma questo non è una violazione del II principio. C'è il serbatoio freddo che aumenta "di più" la sua entropia e quello che conta è l'aumento di entropia dell'universo (che qui è costituito dai due serbatoi).

II Passaggio (spontaneo) di calore tra corpi con capacità termica finita.



$$\text{con } T_{\text{eq}} = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2},$$

$$T_1 < T_{\text{eq}} < T_2 \quad (\text{per esempio})$$

Per ottenere le variazioni di entropia dei due corpi si devono calcolare gli integrali $\int \delta Q^{\text{REV}} / T$ nei quali δQ^{REV} è il calore scambiato in modo quasi-statico, ovvero $\delta Q^{\text{REV}} = C dT$:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{ep}} \frac{C_1 dT}{T} = C_1 \ln \frac{T_{ep}}{T_1}; \quad \Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_{ep}} \frac{C_2 dT}{T} = C_2 \ln \frac{T_{ep}}{T_2}$$

e $\Delta S_1 > 0$ (calore assorbito); $\Delta S_2 < 0$ (calore ceduto):

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \ln \frac{T_{ep}}{T_1} + C_2 \ln \frac{T_{ep}}{T_2} = \ln \frac{T_{ep}^{C_1+C_2}}{T_1^{C_1} T_2^{C_2}}$$

Questo valore è positivo se $T_1 < T_{ep} < T_2$ (cioè se il flusso termico spontaneo va dalla temperatura più alta a quella più bassa).

La dimostrazione formale è basata (per esempio) sul confronto tra media aritmetica e media geometrica.

Per esempio, se $C_1 = C_2 = C$, allora $T_{ep} = \frac{T_1 + T_2}{2}$ e $\Delta S_{univ} = C \ln \left[\frac{\left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right)^2}{T_1 T_2} \right]$
 per cui $\Delta S_{univ} \geq 0$ se $\left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right)^2 \geq T_1 T_2 \Leftrightarrow (T_1 - T_2)^2 \geq 0$ (sempre vero).

III) Espansione libera (di Joule) del gas ideale

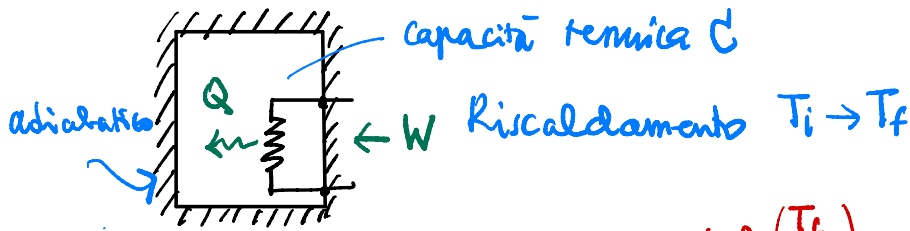
Abbiamo già ottenuto che, per energia $Q=0$, l'entropia cambia in accordo a quanto succede al gas che si espande isotermicamente in modo reversibile, per cui

$$\Delta S_{univ} = nR \ln \left(\frac{V_{finale}}{V_{iniziale}} \right) \geq 0 \quad \text{e} \quad V_{finale} \geq V_{iniziale}$$

Notare che « il grado di irreversibilità » cresce con l'ammontare dell'espansione e che $\Delta S_{univ} < 0$ se si ha una compressione (spontanea), che dunque risulta (di nuovo) esclusa dal II principio della termodinamica [d'accordo con l'enunciato di Kelvin-Planck].

IV

Irreversibilità di tipo "meccanico" (non-termico) interna, come nel caso di mescolamento, diffusione, turbolente, dissipazione di lavoro elettrico ...

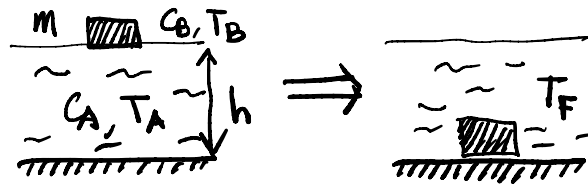


$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sistema} = \int_{REV} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_i}^{T_f} C \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{univ} = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \geq 0 \text{ e } T_f \geq T_i$$

Il processo non è reversibile (non si recupera W trasferendo calore dal sistema, serve un secondo serbatoio a punto scopo).

V Altro esempio di processo irreversibile a causa di forze esterne al sistema: un oggetto che sprofonda sotto l'azione del suo peso in un lago.



Conservazione dell'energia:

$$E_i = U_{iA} + U_{iB} + mgh = E_f = U_{fA} + U_{fB}$$

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

$$\Delta U_A = C_A(T_F - T_A) = Q_A$$

$$\Delta U_B = C_B(T_F - T_B) = Q_B$$

$$\Rightarrow Q_A + Q_B = \Delta U_A + \Delta U_B = mgh = C_A(T_F - T_A) + C_B(T_F - T_B)$$

$$\Rightarrow T_F = \frac{C_A T_A + C_B T_B + mgh}{C_A + C_B} \quad \underline{NB_1}: \text{ e } C_A \gg C_B \Rightarrow T_F \approx T_A$$

$$\underline{NB_2}: \text{ e all'inizio } T_A = T_B = T_i \Rightarrow T_F = T_i + \frac{mgh}{C_A + C_B}$$

Calcoli dell'entropia: $\Delta S_A = \int_{T_A}^{T_F} \frac{\delta Q^{REV}}{T} = C_A \ln \frac{T_F}{T_A}$, $\Delta S_B = \int_{T_B}^{T_F} \frac{\delta Q^{REV}}{T} = C_B \ln \frac{T_F}{T_B}$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_A + \Delta S_B = C_A \ln \frac{T_F}{T_A} + C_B \ln \frac{T_F}{T_B} \text{ (già visto).}$$

$$\text{e } T_A = T_B = T_i \Rightarrow \Delta S_A = C_A \ln \left(1 + \frac{1}{T_i} \frac{mgh}{C_A + C_B}\right) \xrightarrow{C_A \rightarrow \infty} \frac{mgh}{T_i}$$

$$\Delta S_B = C_B \ln \left(1 + \frac{1}{T_i} \frac{mgh}{C_A + C_B}\right) \xrightarrow{C_A \rightarrow \infty} 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_{univ} \approx \frac{mgh}{T_i} \geq 0 \text{ e } h \geq 0 \text{ (il corpo sprofonda)}$$