

*L'Entropia ed il Secondo Principio della
Termodinamica:
Guida schematica agli argomenti trattati a lezione*

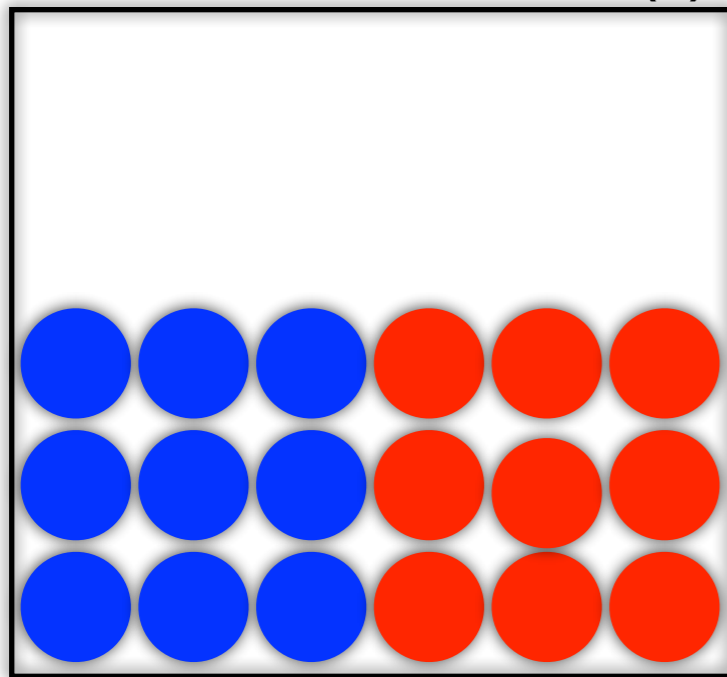
Dott. Francesco Santanastasio
Corso Fisica I per Chimica Industriale a.a. 2014-2015

Testo di riferimento:
(FLMP) Ferrari, Luci, Mariani, Pellissetto,
Fisica 1, "Meccanica e Termodinamica"

Tendenza spontanea al “Disordine”

- Esempio: mescolare biglie colorate in un scatola

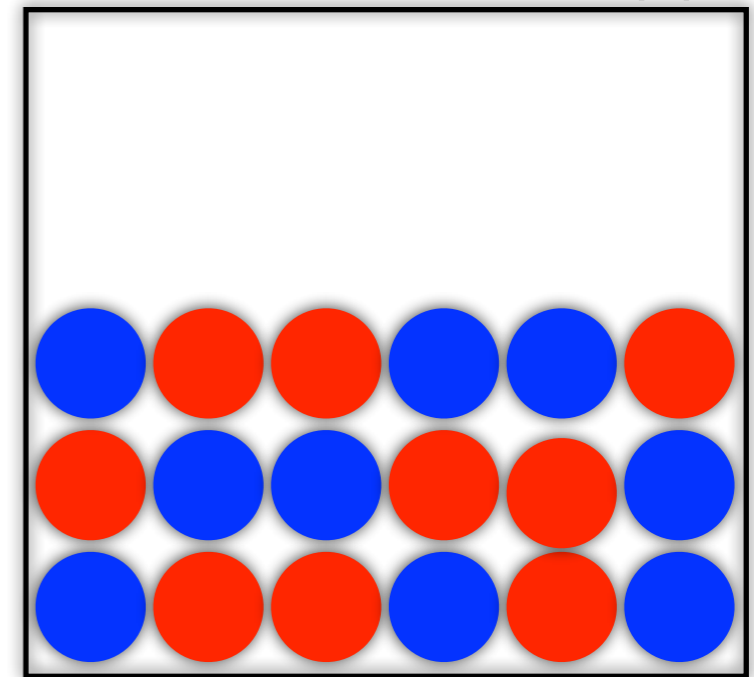
Stato Iniziale (i)



Mescolamento



Stato Finale (f)



- Il sistema evolve spontaneamente verso lo stato di maggior disordine
- La configurazione finale e' quella più probabile
 - per esempio, saremmo molto sorpresi (i.e. bassa probabilità) di trovare nuovamente dopo un mescolamento le biglie blu tutte a sinistra e quelle rosse tutte a destra (o viceversa)

Entropia e “Disordine”

- Un sistema isolato tende a disporsi spontaneamente verso un stato di maggior disordine
- L'Entropia quantifica lo stato di disordine di un sistema termodinamico
- Definizione di Macrostatato e Microstatato
- Definizione di Boltzmann dell'entropia

$$S = k_B \ln w$$

- k_B = costante di Boltzmann
 - w = numero di microstati che corrispondono ad un certo macrostatato
 - maggior e' w , maggiore e' il disordine
 - maggiore e' w , piu' probabile e' lo stato del sistema macroscopico
 - quindi il sistema evolve spontaneamente verso gli stati piu' probabili e di maggior disordine
- Riferimenti bibliografici:
 - (FLMP) Cap. 15 (15.13)

Entropia come Funzione di Stato

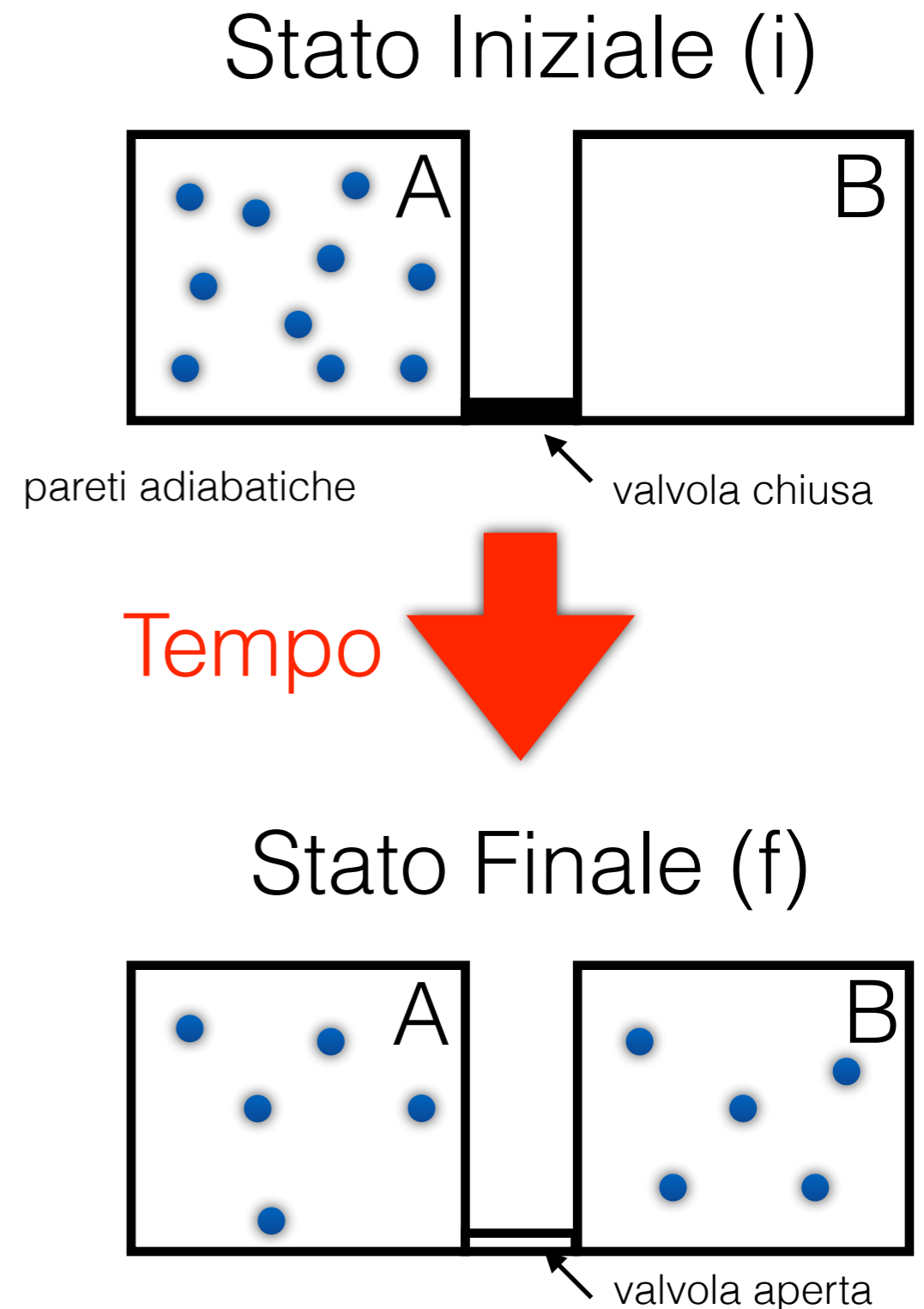
- Definizione termodinamica dell'entropia S come funzione di stato

$$\Delta S_{AB} = S(B) - S(A) = \int_{A,rev.}^B \frac{\delta Q}{T}$$

- Si può dimostrare che questa funzione di stato coincide con la definizione di Boltzmann in termini di numero di microstati (*dimostrazione non svolta durante il corso*)
- Calcolo della variazione di entropia:
 - gas perfetti - trasf. reversibili: isocora, isobara, isoterma, adiabatica
 - solidi e liquidi - scambi di calore
 - nei cambiamenti di stato
 - per una sorgente termica
- Riferimenti bibliografici:
 - (FLMP) Cap. 15 (15.4, 15.4.1, **box verdi** pag.577-580)

Trasformazioni spontanee (cenni)

- Le trasformazioni adiabatiche ($Q=0$, no scambi di calore) irreversibili sono importanti in quanto caratterizzano i sistemi isolati, che quindi evolvono spontaneamente
 - es. l'Universo e' un sistema isolato per definizione
- Il concetto di spontaneità di una trasformazione e' legato a quello di irreversibilità
- Esempio: espansione libera di un gas
 - trasformazione adiabatica spontanea
 - si osserva che il gas **non torna spontaneamente in A**: trasformazione irreversibile
 - da un punto di vista microscopico, lo stato finale e' più disordinato di quello iniziale (numero di microstati finali $>$ numero microstati iniziali: $w_f > w_i$)
 - dunque l'entropia, $S=k \ln(w)$, aumenta: $S_f > S_i$



Enunciato Analitico del Secondo Principio della Termodinamica (cenni)

- A livello macroscopico (nell'esempio precedente) il fatto che il gas si espanda spontaneamente, aumentando dunque l'entropia, e' conseguenza del **secondo principio della termodinamica**, il cui enunciato analitico prende il nome di **Disuguaglianza di Clausius** (*dimostrazione non svolta durante il corso*):

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

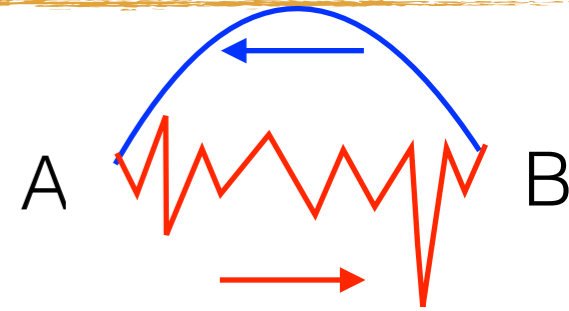
- la disuguaglianza vale sempre (non solo nell'esempio dell'espansione libera della pagina precedente)
- l'integrale e' fatto lungo un ciclo termodinamico
- il segno di = vale solo se tutte le trasformazioni del ciclo sono reversibili (altrimenti se almeno una trasformazione e' irreversibile vale il segno <)
- se tutte le trasformazioni sono reversibili l'integrale di Clausius coincide con la variazione di entropia (e quindi essendo una funzione di stato la variazione di S lungo un ciclo deve essere nulla)

$$\Delta S_{ciclo} = \oint_{rev.} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Trasformazioni Adiabatiche Irreversibili (cenni)

- Consideriamo il ciclo termodinamico in figura

- **trasf. irr. (AB)** + **trasf. rev. (BA)**



$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad \boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{A,irr.}^B \frac{\delta Q}{T} + \int_{B,rev.}^A \frac{\delta Q}{T} < 0} \quad [1]$$

- Essendo **BA** reversibile:

$$\boxed{\int_{B,rev.}^A \frac{\delta Q}{T} = - \int_{A,rev.}^B \frac{\delta Q}{T} = -\Delta S_{AB}}$$

- Quindi dalla [1]:

$$\boxed{\int_{A,irr.}^B \frac{\delta Q}{T} - \Delta S_{AB} < 0} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\Delta S_{AB} > \int_{A,irr.}^B \frac{\delta Q}{T}}$$

- Se **AB** e' adiabatica irreversibile ($\delta Q=0$):

$$\boxed{\Delta S_{AB} > \int_{A,adiab.irr.}^B \frac{\delta Q}{T} = 0}$$

- L'universo e' un sistema isolato e dunque in esso avvengono in generale trasformazioni spontanee irreversibili

$$\longrightarrow \Delta S_{Universo} > 0$$

Riferimenti bibliografici su slides 5,6,7

- Gli argomenti presentati brevemente nelle pagine 5, 6, e 7 di questo documento sono discussi sul libro di testo (FLMP) al Cap. 15 (15.6, 15.7, 15.8) in maniera più estesa di quanto affrontato a lezione
- Ai fini dell'esame non è necessario conoscere le dimostrazioni presentate sul libro per i paragrafi sopra citati. È sufficiente conoscere i risultati principali discussi nelle pagine 5, 6, e 7 di questo documento. La lettura del libro può comunque essere utile per approfondimento.
- Esempi di trasformazioni adiabatiche irreversibili:
 - Espansione libera gas: Probl. 15.10 (FLMP) pag. 582
 - Mescolamento liquido: Probl. 15.11 (FLMP) pag. 590