



Appunti di Fisica _I Secondo semestre

Termodinamica Entropia

Sommario

La diseuguaglianza di Clausius.....	1
Trasformazione reversibile.....	1
Generalizzazione della diseuguaglianza di Clausius.....	2
L'entropia.....	4
ri_Notare.....	5
Il principio di aumento dell'entropia nei sistemi isolati.....	5
Non ci credi?.....	6
Isoterma.....	6
Isocore.....	6
Isobare.....	7
Adiabatica.....	7
Trasformazione generica.....	7
Entropia di un corpo solido.....	7
La sorgente.....	8
L'equilibrio termico.....	8
Microscopicamente che si puo' dire?.....	9

La diseuguaglianza di Clausius

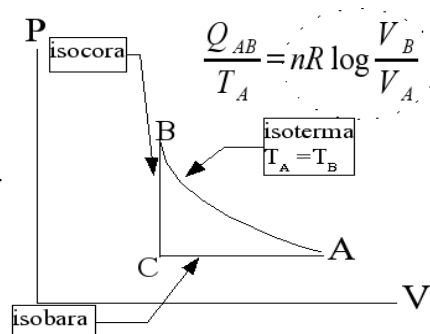
Discutendo il rendimento delle macchine termiche (cap. 37), siamo arrivati alla *diseuguaglianza di Clausius* :

$$1) \quad \frac{Q_4}{Q_2} \leq -\frac{T_4}{T_2} \quad \text{ovvero} \quad \frac{Q_4}{T_4} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

dove l'uguaglianza vale solo per le macchine reversibili.

Trasformazione reversibile

Il calcolo della quantità $\int \frac{dQ}{T}$, calcolata tra gli stati A e B, lungo un cammino arbitrario, mostra di essere indipendente dal cammino stesso. Supponiamo che i punti A e B stiano su una





isoterma a temperatura T_A . Individuiamo sul piano PV un secondo cammino costituito da una isobara che parte da A e termina in C con volume V_B , seguita da una isocora che sale verticalmente da C fino a B. L'isobara e la isocora scambiano il calore con una serie di sorgenti scalate opportunamente in temperatura da rendere il ciclo reversibile.

Lungo la *isobara* il calore viene via, via scambiato a temperatura crescente (compressione) e pertanto siamo costretti a fare un integrale da A a C se vogliamo calcolarla correttamente

$$2) \quad \int_A^C \frac{dQ}{T} = \int_{T_A}^{T_C} n c_p \frac{dT}{T} = n(c_v + R) \log \frac{T_C}{T_A}$$

per la *isocora* otteniamo

$$3) \quad \int_C^B \frac{dQ}{T} = \int_{T_C}^{T_B} n c_v \frac{dT}{T} = n c_v \log \frac{T_B}{T_C}$$

$$4) \text{ Lungo l'isoterma } \frac{Q_{BA}}{T_A} = -nR \log \frac{V_B}{V_A}$$

sfrutando l'equazione $PV=nRT$ scopri le condizioni ($T_B=T_A$, $P_C=P_A$, $V_B=V_C$)

$$\frac{T_B}{T_C} = \frac{P_B V_B}{P_C V_C} = \frac{P_B}{P_C} = \frac{P_B}{P_A} = \frac{V_A}{V_B}$$

poi sommando 2) e 3) ottieni esattamente lo stesso valore della 3) infatti segue

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} = n c_v (\log T_C - \log T_A + \log T_B - \log T_C) + nR (\log T_B - \log T_C) = nR \log \frac{V_B}{V_A} \quad 5)$$

che sommato alla 4) sa zero.

Interessante!! l'integrale di dQ/T è indipendente dal cammino!!

Quindi la funzione integrale è una funzione di stato! ma non corriamo!

Generalizzazione della disuguaglianza di Clausius

In realtà abbiamo già usato, proprio qui sopra, una generalizzazione della



diseguaglianza.
Comunque vediamo come generalizzare sistematicamente.

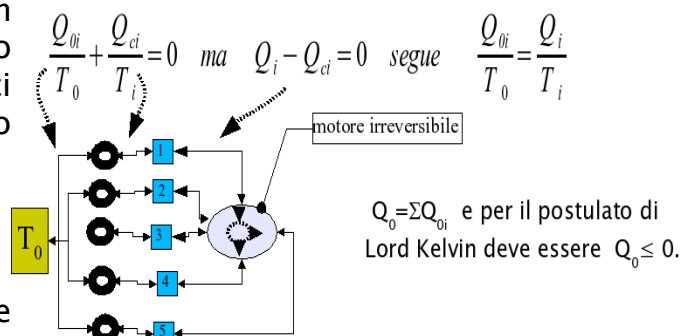
L'integrale di sopra può essere considerato come il limite di una sommatoria

$$\int \frac{dq}{T} = \lim \sum_n \frac{\Delta q_i}{T_i} \quad \text{per } n \text{ tendente ad infinito e } \Delta q \text{ tendente a zero}$$

fatta su tutti gli stati infinitesimi del nostro sistema termodinamico, dove ogni quantità elementare di calore viene prelevata dalla sorgente "i-ma" corrispondente. Con questo in mente immaginiamo il seguente sistema!

Una macchina M scambia calore con una serie di n sorgenti a temperatura T_i , eseguendo un ciclo reversibile o no. Aggiungiamo al lato della macchina M una serie di macchine di Carnot M_{ci} che lavorano tra le temperature T_i e una sorgente T_0 ausiliaria e con cui si scambiano i calori Q_{ci} e Q_{0i} . Avremo cura di aggiustare il ciclo di ciascuna macchina M_{ci} in modo che il calore Q_{ci} scambiato con la sorgente T_i bilanci esattamente il calore Q_i trasmesso dalla macchina M in T_i .

6) $Q_i + Q_{ci} = 0$ per ogni i



Naturalmente alcune macchine dovranno funzionare anche da pompe di calore.

Con queste ipotesi il calore scambiato da ogni sorgente T_i è nullo e il sistema costituito da tutte le macchine $M + M_{c1} + M_{c2} + \dots + M_{cn}$ scambia calore con una unica sorgente T_0 .

Precisamente $Q_0 = \sum Q_{0i}$ e per il postulato di Lord Kelvin deve essere $Q_0 \leq 0$.

Ora sfruttiamo la 1). Per ciascuna macchina di Carnot vale, tenendo conto anche della 6),

$$\frac{Q_{0i}}{T_0} + \frac{Q_{ci}}{T_i} = 0 \quad \text{da cui} \quad \frac{Q_{0i}}{T_0} = \frac{Q_i}{T_i}$$

sommo su i,

7)
$$\text{da} \quad \sum \frac{Q_{0i}}{T_0} = \sum \frac{Q_i}{T_i} \quad \text{segue} \quad \sum \frac{Q_i}{T_i} = \frac{Q_0}{T_0} \leq 0$$

che porta alla relazione generale cercata e cioè



$$8) \quad \sum_1^n \frac{Q_i}{T_0} \leq 0 \quad \text{che per } n \text{ tendente a } \infty \quad \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

se la macchina M è reversibile vale l'uguaglianza.

Si noti che la temperatura si *riferisce sempre alla temperatura della sorgente* corrispondente, che nei casi di cicli reversibili, corrisponde con la temperatura del sistema termodinamico. Purtroppo nei casi di cicli irreversibili, non è possibile definire la temperatura del sistema termodinamico durante la trasformazione!

Le temperature si riferiscono a quelle delle sorgenti; solo nel caso di una macchina M completamente reversibile coincidono con quelle del sistema macchina.

Si può dire che la 8) è una conseguenza del postulato di lord Kelvin (o Clausius) ma si può dimostrare che se la 8) è vera segue il principio di Lord Kelvin

La 8) esprime quantitativamente il secondo principio.

Il segno di uguaglianza vale per i cicli reversibili, ma non siamo in grado di dimostrare che esso vale solo per i cicli reversibili, pertanto possiamo assumere la disuguaglianza stretta e affermare che *l'integrale di Clausius è nullo se e solo se il ciclo è reversibile.*

L'entropia

Prendiamo in considerazione sul piano VP un cammino chiuso arbitrario (reversibile comunque!) in senso orario. Due punti A e B sul cammino separano il ciclo in due parti che in accordo al senso su definito, percorreremo un due sensi opposti. La prima parte da AB e la seconda da BA per chiudere il ciclo. L'integrale di Clausius, che è nullo su tutto il ciclo, deriva d'altra parte dalla somma di due contributi:

$$9) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_1 + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_2 = 0$$

ovvero

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_1 = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_2$$

Vista l'arbitrarietà del cammino AB scelto, possiamo tranquillamente affermare



che l'*integrale di Clausius non dipende dal cammino*, ma solo dagli stati iniziale e finale del sistema in esame.

Come abbiamo già visto in meccanica per la funzione potenziale, è facile dimostrare, nell'ipotesi suddetta, che l'integrale deve ammettere una funzione primitiva S che dipende dalle sole variabili di stato del sistema. L'integrale si esprime allora

$$10) \quad \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = S(B) - S(A)$$

La funzione di stato S è detta *entropia* del sistema e le differenze calcolate tra due stati sono, sottolineo, uguale in valore all'integrale di Clausius *purchè calcolato lungo un cammino reversibile* tra i due stati.

Voglio dire che, anche nel caso che un sistema sia passato da uno stato iniziale C ad uno finale D con una *trasformazione irreversibile*, tu potrai valutare la variazione dell'entropia $S(D) - S(C)$ calcolando l'integrale di Clausius lungo una *trasformazione reversibile immaginaria* che porta C in D .

La parola *entropia* deriva dalla parola tedesca "entropie" che è una composizione dei termini greci "en" (dentro) e "trope" (mutazione); come dire "mutazione interna".

Nota: per saperne di più vi consiglio di scaricare la nota "L'entropia raccontata dal web" che trovate sul sito accanto agli appunti.

L'*entropia è una funzione additiva*. L'entropia di due sistemi indipendenti è la somma della entropia delle singole parti.

Come in tutti questi casi, la funzione integrale S è definita a meno di una costante, ma in genere parleremo solo di differenza di entropia tra due stati di un sistema termodinamico.

Dalla definizione 10) si ricava anche la definizione del *differenziale*,

$$11) \quad dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

che fra l'altro mette in evidenza che la quantità di calore elementare δQ non è un differenziale esatto, ma lo diventa se diviso per la temperatura di riferimento.

Naturalmente questo vale solo nel caso di *differenziali* per trasformazioni reversibili; nel caso irreversibile l'infinitesimo non è mai un $\left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{irr}$ differenziale esatto!



ri_Notare

In un *trasformazione qualsiasi irreversibile* dallo stato A a B , il valore dell'integrale di Clausius dipende dal cammino; solo nel caso in cui la *trasformazione è reversibile*, l'integrale coincide con la variazione della entropia tra i due stati e non dipende dal cammino. Ergo:

Il calcolo della variazione dell'entropia tra uno stato A ed uno B, indipendentemente dalla trasformazione reale avvenuta, dovrà calcolarsi comunque e sempre immaginando una trasformazione reversibile che collega i due stati.

Il principio di aumento dell'entropia nei sistemi isolati

Ripartiamo dalla 9) ed immaginiamo che una trasformazione ciclica sia realizzata da una trasformazione irreversibile (1) ed una reversibile (2) . Il teorema di Clausius afferma che l'integrale chiuso 8) è minore od uguale a zero, e quindi è facile ricavare

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{irrev} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{irrev} + S(A) - S(B) < 0$$

ovvero

$$12) \quad S(B) - S(A) > \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{irrev}$$

che va capita bene! L'integrale di Clausius calcolato lungo il cammino reversibile è pari alla variazione dell'entropia dei due stati, mentre l'integrale irreversibile dipende dal cammino.

Prendi allora un sistema *isolato* e fai una trasformazione. Il sistema è isolato e quindi non scambia calore con l'esterno, l'integrale di Clausius lungo un qualsiasi cammino reale è sempre nullo poichè $\delta Q = 0$.

Allora il secondo membro della 12) è nullo e quindi la variazione di entropia tra lo stato iniziale e quello finale è sempre maggiore o uguale a zero!

$$13) \quad S(B) - S(A) \geq 0$$



Ovvero l'entropia di un sistema termicamente isolato non può diminuire: essa aumenta se la trasformazione avvenuta è irreversibile, resta costante se la trasformazione è reversibile.

Non ci credi?

Pensa ad una espansione nel vuoto, come nel caso dell'esperimento di Joule, la temperatura è la stessa, il calore non si scambia, ma la trasformazione è irreversibile e quindi per calcolare la variazione di entropia immaginiamo *una trasformazione isoterma* che faccia aumentare il volume da quello iniziale V_i a quello finale V_f . Qui la trasformazione è a temperatura costante è quindi

$$14) \quad \Delta S = S(B) - S(A) = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta U}{T} - \frac{L}{T}$$

per un gas perfetto la variazione della energia interna è nulla e perciò scopri, ricordando come si calcola il lavoro lungo una isoterma....

Da un semplice conto:

$$15) \quad \Delta S = -\frac{L}{T} = nR \log \frac{V_f}{V_i}$$

che è, come aspettato, maggiore di zero!

Nell'altro senso non è proprio possibile, infatti il ritorno o rientro spontaneo del gas nel volume di partenza è impensabile... ovvero non può accadere se il sistema è isolato!

E già che ci siamo vediamo come varia l'entropia per altre trasformazioni reversibili.

Isoterma

Già fatto sopra. Vedi la 15)

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

Isocore

Per gas, solidi e liquidi incoppressibili

$$16) \quad \Delta S = \int_A^B n c_v \frac{dT}{T} = n c_v \log \frac{T_B}{T_A} = n c_v \log \frac{P_B}{P_A}$$



nell'ipotesi che c_v sia costante in funzione di T , altrimenti si calcola numericamente.

Isobare

è simile alle isocore

$$17) \quad \Delta S = \int_A^B n c_p \frac{dT}{T} = n c_p \log \frac{T_B}{T_A} = n c_p \log \frac{V_B}{V_A}$$

Adiabatica

Lo scambio di calore è nullo, segue $\Delta S=0$. Per questo le adiabatiche si chiamano *isoentropiche*.

Trasformazione generica

Supponiamo che un sistema costituito da un gas perfetto, passi da uno stato A (V_A, P_A, T_A) allo stato B (V_B, P_B, T_B). Possiamo immaginare *sempre* di spezzare il cammino in due diverse parti:

una trasformazione isocora (V_A, T_A) \rightarrow (V_A, T_B) seguito da una isoterma (V_A, T_B) \rightarrow (V_B, T_B)

$$18) \quad \Delta S = n c_v \log \frac{T_B}{T_A} + n R \log \frac{V_B}{V_A}$$

oppure una trasformazione isocora (V_A, P_A) \rightarrow (V_A, P_B) seguito da una isobara (V_A, P_B) \rightarrow (V_B, P_B)

$$19) \quad \Delta S = n c_v \log \frac{P_B}{P_A} + n c_p \log \frac{V_B}{V_A}$$

Come esercizio si può dimostrare che le due espressioni, 18) e 19), sono equivalenti.

In particolare è interessante notare che la 19) può essere scritta anche come

$$19b) \quad \Delta S = n c_v \log \frac{P_B V_B^\gamma}{P_A V_A^\gamma}$$



che è nulla, ovviamente, se i punti stanno esattamente sulla stessa adiabatica.

Entropia di un corpo solido

Un corpo solido di capacità termica C trasferisce energia ad un'altro corpo raffreddandosi. Come varia la sua entropia?

Lo stato iniziale è definito essenzialmente dalla sua temperatura T_A , mentre lo stato finale corrisponderà alla temperatura T_B . Allora, immaginando una trasformazione a volume costante, si otterrà:

$$\Delta S = \int_A^B \frac{CdT}{T} = C \log \frac{T_B}{T_A}$$

La sorgente

La sorgente quando scambia il calore con altri corpi cambia il suo stato, ma data la sua grandissima capacità termica, non notiamo nessuna variazione apparente. Per calcolare la variazione di entropia, per esempio tra T e $T+\Delta T$, supponiamo inizialmente che la sorgente corrisponda ad un corpo solido di C finita, poi passiamo al limite per C tendente a infinito e sviluppiamo in serie...Naturalmente a volume costante!

$$\Delta S = C \log \frac{(T+\Delta T)}{T} = C \log \left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right) = C \log \left(1 + \frac{\Delta Q}{CT}\right) \rightarrow \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{con } C \rightarrow \infty \quad 20)$$

Se Q è la quantità di calore finito scambiato la variazione di entropia è $\Delta S = \frac{Q}{T}$.

L'equilibrio termico

Vogliamo dimostrare che due corpi solidi o comunque a volume costante di pari capacità termica C messi a contatto (sistema isolato e non c'è lavoro) raggiungono uno stato di equilibrio che corrisponde alla *massima variazione* della entropia totale.

I due corpi hanno inizialmente una temperatura di T_a e T_b , mentre la temperatura finale dei due corpi sarà rispettivamente T_{af} e T_{bf} , senza anticipare che all'equilibrio finale le due temperature saranno uguali! Dunque la variazione della entropia è:

$$21) \quad \Delta S = C \log \frac{T_{af}}{T_a} + C \log \frac{T_{bf}}{T_b} = C \log \frac{T_{af} T_{bf}}{T_a T_b}$$



la condizione sulla conservazione dell'energia (o calore totale) è:

$$C(T_a + T_b) = C(T_{af} + T_{bf})$$

da cui ricaviamo

$$\Rightarrow T_{bf} = T_a + T_b - T_{af}$$

che sostituisco in ΔS , derivo rispetto a T_{af} e uguaglio a zero per trovare il massimo.

Il risultato è dato da $T_{af} = T_{bf} = T_f = \frac{T_a + T_b}{2}$

che è il risultato ovvio, media delle temperature, che già trovammo precedentemente con la condizione a priori che *la temperatura di equilibrio fosse la stessa per i due corpi*. Qui, arriviamo allo stesso risultato imponendo il massimo per la variazione dell'entropia, come ipotizzato nella tesi iniziale. La variazione dell'entropia totale è naturalmente maggiore di zero.

22)
$$\Delta S = C \log \frac{(T_a + T_b)^2}{4 T_a T_b} > 0$$

Nota:

Seguendo questo concetto possiamo trovare lo stato di equilibrio termico di un qualsiasi sistema *isolato* imponendo proprio la condizione che il sistema vada nello stato di massima entropia.

Si scrive la funzione entropia parametricamente rispetto ad una più variabile dello stato finale e quindi si calcola, con i metodi matematici opportuni, il massimo.

Microscopicamente che si può dire?

In ogni sistema isolato, secondo la 13), l'entropia è destinata a crescere se il sistema è lasciato di evolversi spontaneamente. Come si evolve? Va sempre verso uno stato di equilibrio termodinamico. Ora microscopicamente l'equilibrio termodinamico corrisponde ad una distribuzione omogenea della pressione, della densità di particelle e dell'energia cinetica media, nel volume del sistema in esame. Macroscopicamente definiamo lo stato all'equilibrio con i parametri di stato P,V,T senza preoccuparci molto dello stato delle singole molecole. D'altra parte vi sono moltissime configurazioni elementari che danno gli stessi valori per i parametri macroscopici P,V,T.

Potremmo allora contare il *numero degli stati microscopici* che contribuiscono allo stesso *stato macroscopico* e definire quel numero come caratteristico dello stato



macroscopico corrispondente. Più alto è quel numero più alta è la probabilità dello stato macroscopico.

Ebbene l'entropia è legata, come dimostrò Boltzmann, al numero N suddetto:

$$23) \quad S = k \log N + \text{costante..}$$

Dati due sistemi (1) e (2) che possono trovarsi rispettivamente in N_1 e N_2 stati, la teoria delle probabilità insegna che il sistema (1)+(2) sta in $N_1 * N_2$ stati possibili, mentre la entropia, come abbiamo affermato, è una funzione additiva e quindi:

$$S = k \log N_1 N_2 = k \log N_1 + k \log N_2 = S_1 + S_2$$

che giustifica il legame tra il numero degli stati possibili e l'entropia del sistema globale.

Il legame è più profondo, ma lasciamo alla meccanica statistica l'onore di spiegare questa parte della termodinamica.