

Secondo Principio ed Entropia

Macchina termica

- È un particolare sistema TD atto a scambiare calore con l'ambiente e produrre lavoro
- L'ambiente corrispondente è *l'insieme dei termostati* con cui scambiare calore e il macchinario con cui scambiare lavoro meccanico
- Hanno particolare importanza le *macchine cicliche*, quelle per cui le trasformazioni TD hanno una sequenza periodica (e quindi un ritorno allo stato iniziale)

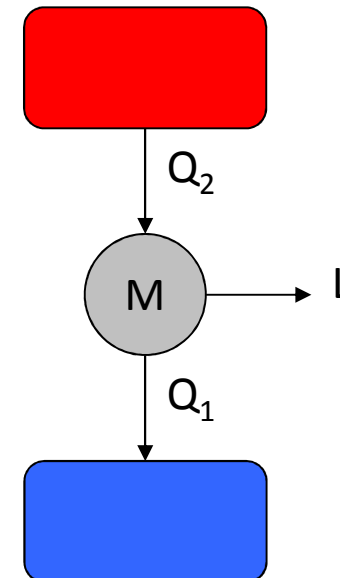
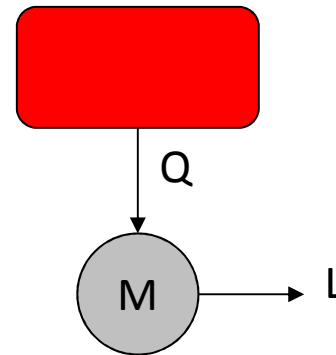
Esempi di macchine termiche

- Macchina a una sorgente, non ne esistono di cicliche
- per il primo principio

$$L = Q - \Delta U$$

- Macchina ciclica a due sorgenti
- per il primo principio

$$L = Q = Q_2 + Q_1 = Q_2 - |Q_1|$$



Ciclo termico

- Nel ciclo di una *macchina termica* (ciclica) il calore netto scambiato con l'ambiente è uguale, per il 1° principio, al lavoro prodotto: $L=Q$
- Quindi se $Q = Q_2 - |Q_1| > 0$ (in totale, calore viene effettivamente assorbito dalla macchina), allora $L > 0$ (lavoro viene prodotto)
- Si dice *rendimento* il rapporto tra il lavoro prodotto e il calore assorbito dalla sorgente calda:

$$\eta = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - |Q_1|}{Q_2} = 1 - \frac{|Q_1|}{Q_2}$$

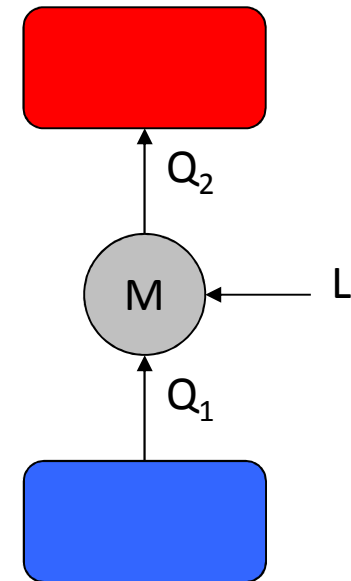
Bilancio energetico

- È importante notare che *solo una parte del calore Q_2 assorbito* dalla sorgente calda *si trasforma in lavoro*
- *Il resto del calore, Q_1 ,* invece di trasformarsi in lavoro *è ceduto alla sorgente fredda*
- Vedremo più avanti che questo è un fatto generale ed è un'espressione del 2° principio della TD

Macchina frigorifera

- Se una macchina impiega lavoro esterno ($L < 0$) per estrarre calore da sorgenti fredde e cedere calore a sorgenti calde, si dice *macchina frigorifera o frigorifero*
- In questo caso il 1° principio ci dice che il calore netto scambiato è negativo (calore viene effettivamente ceduto dalla macchina): $L = Q_1 - |Q_2| < 0$
- Si chiama coefficiente di prestazione di un frigorifero

$$\xi = \frac{Q_1}{|L|} = \frac{Q_1}{|Q_2| - Q_1}$$



Macchina reversibile

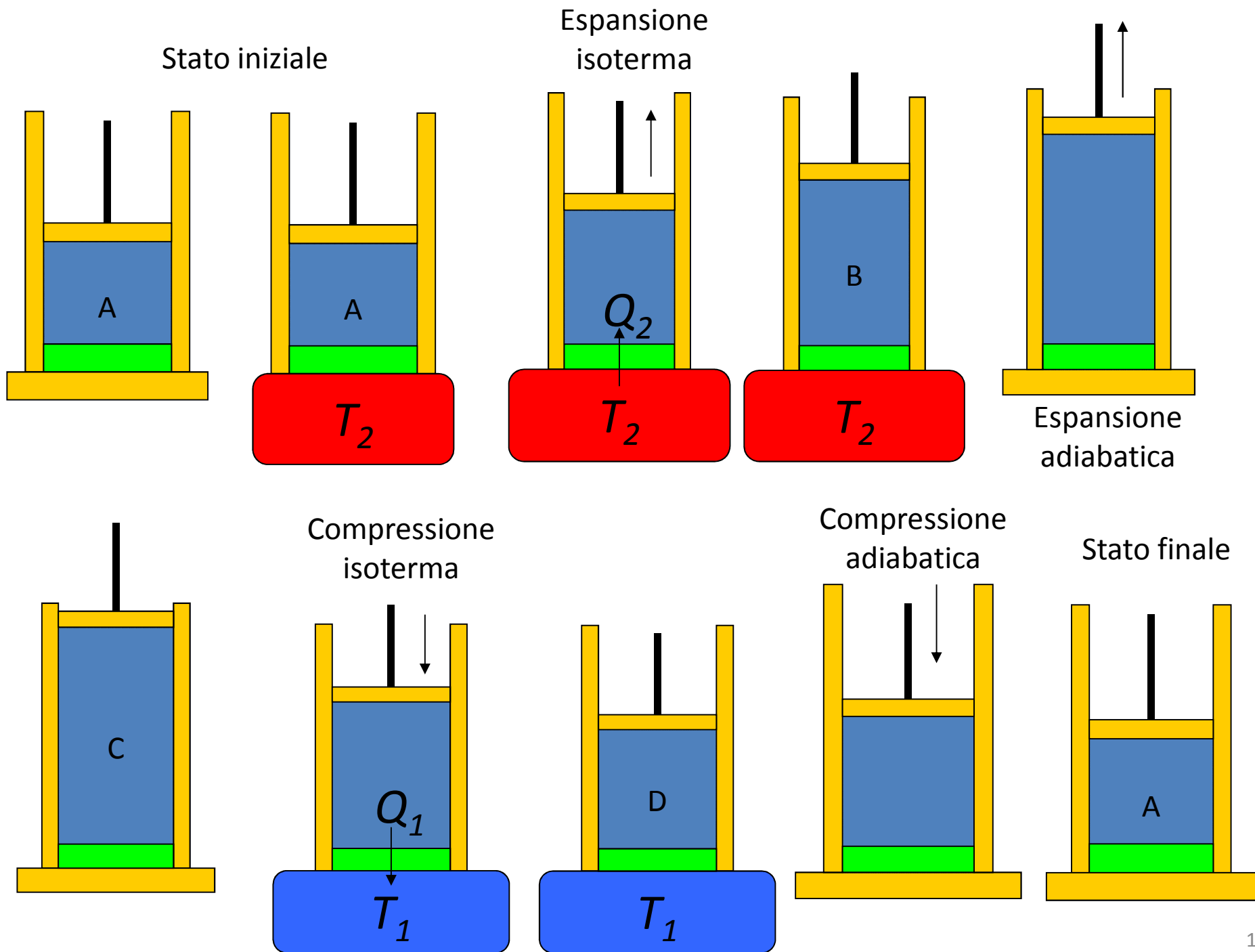
- Se la macchina può eseguire le trasformazioni del ciclo in senso inverso, si dice *reversibile*
- Una macchina termica reversibile operata in senso inverso si comporta da frigorifero (in quanto calore e lavoro scambiati, cambiano di segno)

Carnot

- Studiava l'efficienza delle macchine termiche
- Fu indotto a ideare una macchina reversibile funzionante tra *due* sorgenti
- Non si pretende di realizzare praticamente una tale macchina, essa è uno strumento di ragionamento teorico

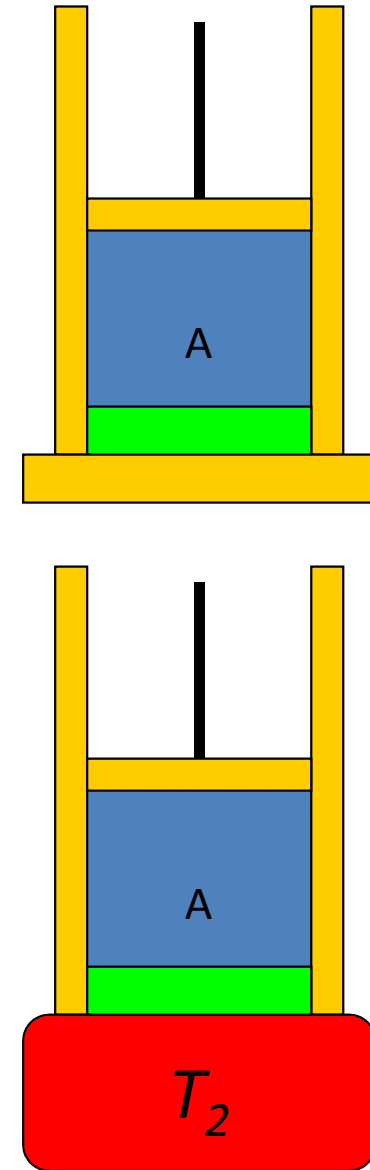
Macchina e ciclo di Carnot

- Carnot scelse come fluido un **gas ideale** contenuto in un cilindro con superficie laterale e pistone perfettamente adiabatici
- La base del cilindro può essere conduttrice o adiabatica a seconda del bisogno
- Supponiamo di misurare la temperatura con un termometro a gas ideale: siano T_1 e T_2 le temperature della sorgente fredda e calda



Macchina di Carnot

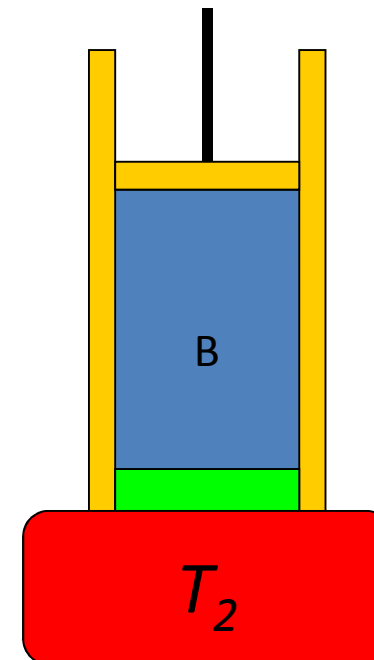
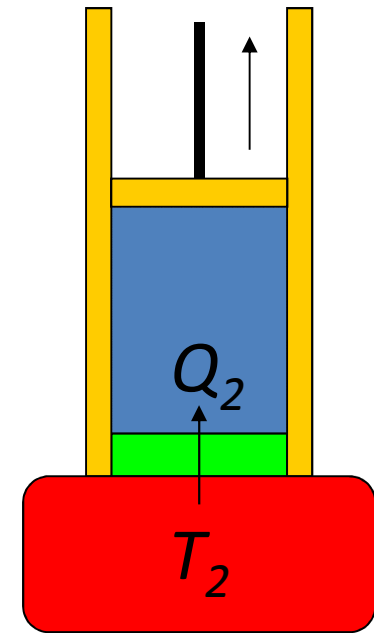
- Inizialmente il fluido sia nello stato A , individuato dalla temperatura T_2 e da altre opportune coordinate termodinamiche
- Togliamo la base isolante e poniamo il cilindro in contatto termico con la sorgente calda
- A pistone bloccato, tra fluido e sorgente non avviene scambio di calore (le temperature sono uguali)



Macchina di Carnot

1) espansione isoterma

- Se facciamo espandere il fluido in modo reversibile, mantenendo il contatto con la sorgente calda, il fluido compie un'espansione isoterma
- Durante questa espansione il fluido assorbe il calore Q_2 dalla sorgente calda (a temperatura costante T_2)
- Ad un certo punto interrompiamo l'espansione e sia B lo stato del sistema



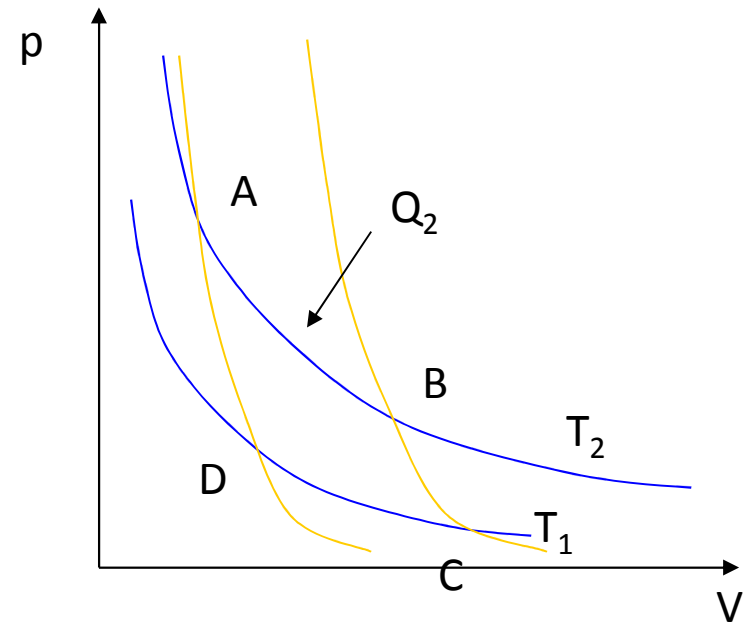
Macchina di Carnot

- Nell'espansione isoterma AB, il lavoro compiuto è

$$L_{AB} = nRT_2 \log \frac{V_B}{V_A} > 0$$

- Siccome su un'isoterma l'energia interna di un gas ideale non varia, il calore assorbito dalla sorgente calda è, per il 1° principio,

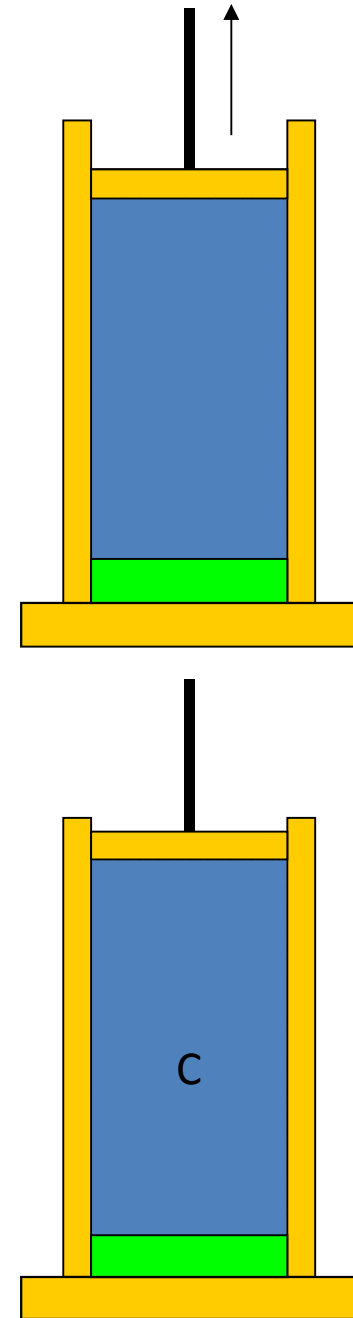
$$Q_2 = L_{AB}$$



Macchina di Carnot

2) espansione adiabatica

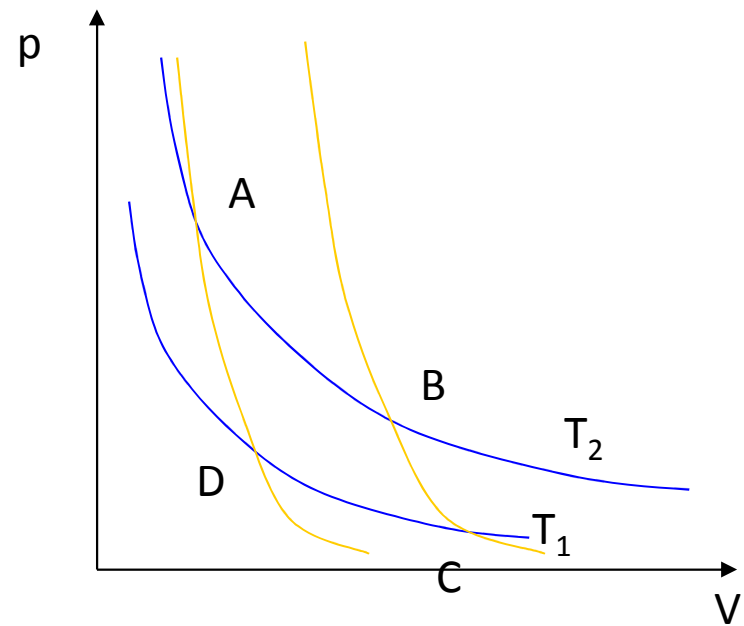
- Mettiamo il cilindro sulla base isolante e facciamo espandere il fluido in modo reversibile
- Poiché il fluido è isolato termicamente, questa espansione è adiabatica
- Durante questa espansione la temperatura decresce
- Arrestiamo l'espansione quando si è raggiunta la temperatura della sorgente fredda
- Sia C lo stato del sistema corrispondente



Macchina di Carnot

- Usiamo la legge delle adiabatiche per i punti B e C

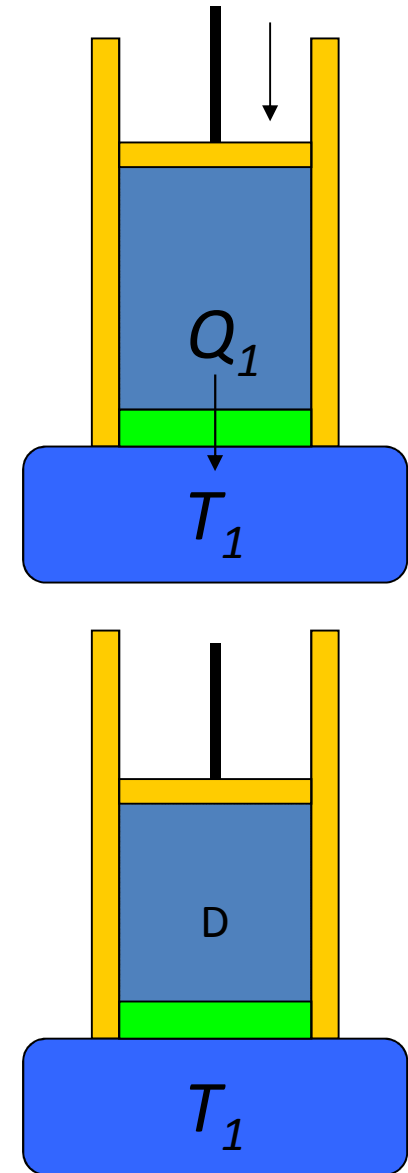
$$T_1 V_C^{\gamma-1} = T_2 V_B^{\gamma-1}$$



Macchina di Carnot

3) compressione isoterma

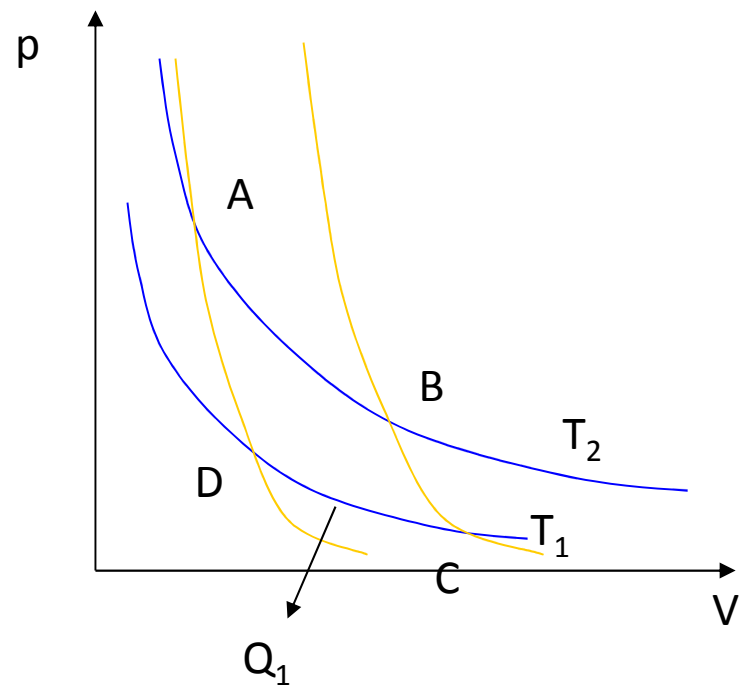
- Togliamo la base isolante e mettiamo il cilindro in contatto con la sorgente fredda
- Ricomprimiamo reversibilmente il fluido
- Durante questa compressione il fluido cede il calore Q_1 alla sorgente fredda (a temperatura costante T_1)
- Fermiamo la compressione nello stato D, scelto in modo da rendere possibile il raggiungimento dello stato iniziale A mediante una successiva compressione adiabatica



Macchina di Carnot

- Nella compressione isoterma CD, il calore ceduto alla sorgente fredda (uguale al lavoro su CD per il 1° principio) è

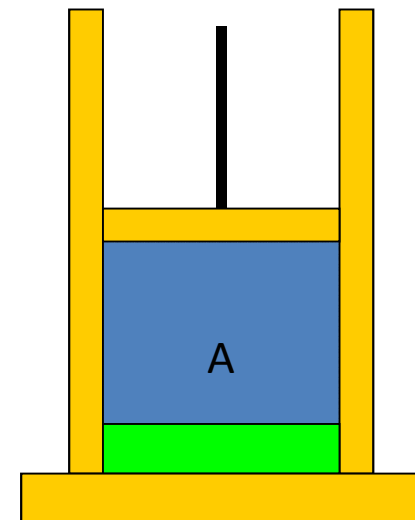
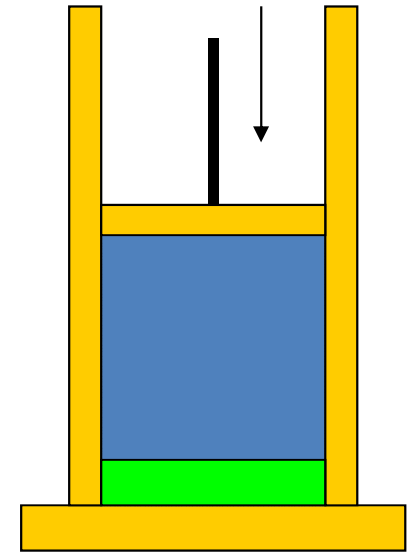
$$Q_1 = nRT_1 \log \frac{V_D}{V_C} < 0$$



Macchina di Carnot

4) compressione adiabatica

- Mettiamo il cilindro su una base isolante e comprimiamo il fluido in modo reversibile
- Poiché il fluido è isolato termicamente, questa compressione è adiabatica
- Durante questa compressione la temperatura cresce
- Arrestiamo l'espansione quando si è raggiunta la temperatura della sorgente calda
- Siamo tornati allo stato iniziale A



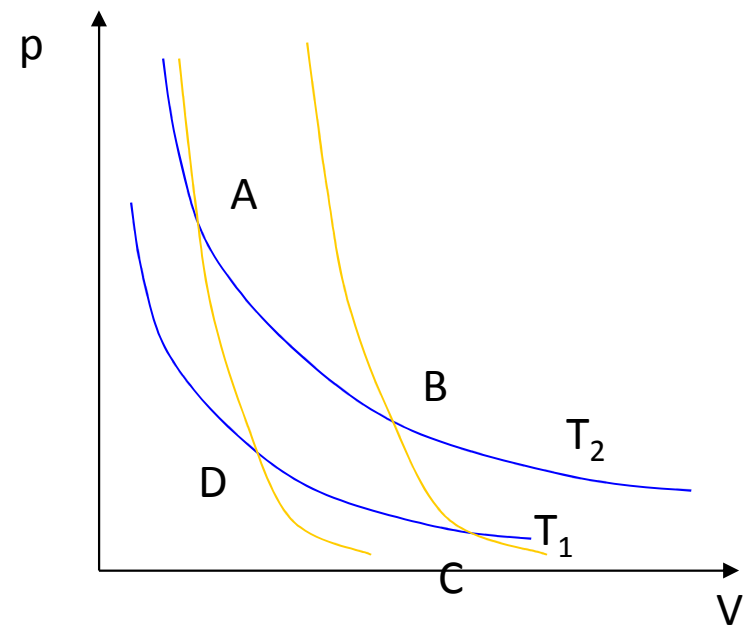
Macchina di Carnot

- Usiamo la legge delle adiabatiche per i punti A e D

$$T_1 V_D^{\gamma-1} = T_2 V_A^{\gamma-1}$$

- Assieme all'equazione delle adiabatiche per i punti B e C, segue

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$$



Rendimento di Carnot

- Inserendo nell'espressione del rendimento i calori scambiati sulle isoterme e tenendo conto della relazione tra i volumi, otteniamo

$$\eta = 1 - \frac{|Q_1|}{Q_2} = 1 - \frac{nRT_1 \log \frac{V_C}{V_D}}{nRT_2 \log \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

- Cioè il rendimento della macchina di Carnot dipende solo dalle temperature delle isoterme

Enunciato di Carnot

- Consideriamo macchine termiche cicliche funzionanti tra due temperature
- Sia R una macchina ciclica reversibile ed S una macchina ciclica qualunque
- Sia $\eta^{(R)}$ il rendimento di R e $\eta^{(S)}$ il rendimento di S

Enunciato di Carnot (Ct)

- Il rendimento di una macchina termica reversibile non è inferiore a quello di una qualsiasi macchina funzionante tra le stesse temperature

$$\eta^{(R)} \geq \eta^{(S)}$$

- Il segno di uguaglianza vale *se e solo se* anche la seconda macchina è reversibile
- Carnot dimostrò il suo teorema all'interno della teoria del calorico
- Oggi sappiamo che questa teoria non è più valida e quindi il teorema è in realtà un principio, e come tale, non è dimostrabile

Irreversibilità

- Se un fenomeno è la transizione spontanea da uno stato A ad uno B, il processo inverso da B a A non può avvenire se non con l'intervento di forze non necessarie nella transizione spontanea
- Abbiamo già incontrato due esempi di questo fatto:
 - il calore fluisce spontaneamente sempre *dal corpo a temperatura maggiore a quello a temperatura minore*
 - *Un gas si espande spontaneamente, ma non si comprime spontaneamente*

Irreversibilità

- L'esistenza di trasformazioni spontanee e l'impossibilità che le trasformazioni inverse avvengano spontaneamente è *stato elevato a principio della termodinamica*
- Esistono diverse formulazioni di questo principio, tutte equivalenti fra loro

Secondo principio della termodinamica

- È impossibile realizzare una trasformazione il cui risultato finale sia *solo quello* di convertire in energia (meccanica, elettromagnetica, ...) il calore assorbito da *una sola* sorgente di calore
- Cfr. l'espansione isoterma di un gas ideale
- Questo è il *postulato o enunciato secondo Lord Kelvin (K)*

Secondo principio della termodinamica

- È impossibile realizzare una trasformazione il cui risultato finale sia *solo quello* di trasferire calore da un corpo ad una data temperatura ad un altro di temperatura maggiore del primo
- Cfr. frigorifero
- Questo è il *postulato o enunciato secondo Clausius (C)*

Un po' di logica

- L'equivalenza degli enunciati si può esprimere simbolicamente così:

$$K \Leftrightarrow C$$

- e questo significa:

$$(K \Rightarrow C) \cup (C \Rightarrow K)$$

- ovvero la verità di K implica la verità di C e la verità di C implica la verità di K

Un po' di logica

- La dimostrazione di ciascuna di queste due proposizioni avverrà per assurdo, ovvero per dimostrare

- dimostreremo

$$K \Rightarrow C$$

- e per dimostrare

$$\bar{C} \Rightarrow \bar{K}$$

- dimostreremo

$$C \Rightarrow K$$

$$\bar{K} \Rightarrow \bar{C}$$

$$C \Rightarrow K$$

- Cominciamo col dimostrare che l'enunciato di Clausius implica quello di Kelvin
- Ragioniamo per assurdo e supponiamo che l'enunciato di Kelvin sia falso, ad esempio supponiamo che la temperatura della sorgente il cui calore si può convertire integralmente in lavoro sia t_1
- Allora noi possiamo convertire questo lavoro in calore, ad esempio per attrito, all'interno di un corpo di temperatura t_2 che può avere un valore qualsiasi, in particolare, maggiore di t_1

$$C \Rightarrow K$$

- Ma allora noi abbiamo realizzato una trasformazione il cui risultato è di quello di far passare calore da un corpo a temperatura t_1 a un corpo a temperatura t_2 maggiore di t_1 , e questo contraddice il postulato di Clausius

- Abbiamo quindi dimostrato

- ovvero

$$C \Rightarrow K$$

$$\bar{K} \Rightarrow \bar{C}$$

$$K \Rightarrow C$$

- Dimostriamo ora che l'enunciato di Clausius implica quello di Kelvin
- Ragioniamo per assurdo e supponiamo che l'enunciato di Clausius sia falso, p.e. che sia possibile trasferire il calore Q_2 da una sorgente fredda ad una calda, in modo che nessun altro cambiamento si verifichi nello stato del sistema o nell'ambiente

$K \Rightarrow C$

- Per mezzo di una macchina di Carnot possiamo assorbire Q_2 dalla sorgente calda, trasformarne in lavoro una parte $L=Q_2-|Q_1|$ e cedere il resto Q_1 alla sorgente fredda
- La sorgente calda non fa altro che assorbire inizialmente Q_2 e poi restituirlo integralmente e non subisce nessuna variazione finale
- Il processo consiste quindi solamente nell'assorbire la quantità di calore $Q_2-|Q_1|$ dalla sorgente fredda e produrre lavoro L
- Ma questo contraddice il postulato di Kelvin

Enunciato di Carnot

- Considerato come principio, l'enunciato di Carnot non è dimostrabile
- Alternativamente possiamo prendere come principio il postulato, p.e., di Kelvin e dimostrare l'enunciato di Carnot

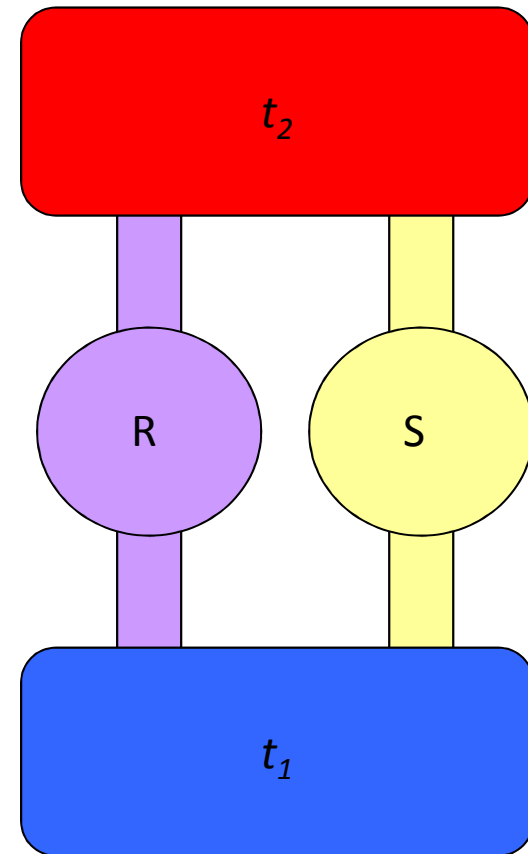
Enunciato di Carnot

- Consideriamo macchine termiche cicliche funzionanti tra due temperature
- Sia R una macchina ciclica reversibile ed S una macchina ciclica qualunque
- R assorba il calore $Q_2^{(R)}$ dalla sorgente calda, produca il lavoro $L^{(R)}$ e restituisca il calore $Q_1^{(R)}$ alla sorgente fredda
- Siano $Q_2^{(S)}$, $L^{(S)}$, $Q_1^{(S)}$ le corrispondenti grandezze per S

Enunciato di Carnot

- A tal fine consideriamo una macchina complessa costituita dall'insieme di R ed S
- Dimostreremo procedendo per assurdo, cioè:

$$\overline{Ct} \Rightarrow \overline{K}$$



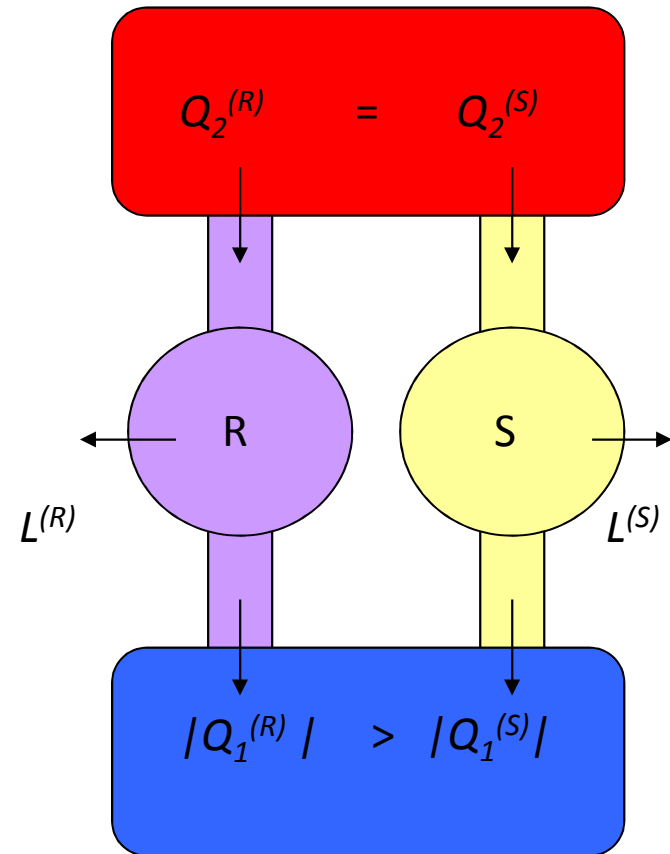
Enunciato di Carnot

- Supponiamo dunque che S abbia un rendimento maggiore di R:

$$\frac{Q_2^{(S)} - |Q_1^{(S)}|}{Q_2^{(S)}} > \frac{Q_2^{(R)} - |Q_1^{(R)}|}{Q_2^{(R)}}$$

- Regoliamo le cose in modo che $Q_2^{(R)} = Q_2^{(S)}$
- Ne segue che dev'essere

$$|Q_1^{(R)}| > |Q_1^{(S)}|$$



Enunciato di Carnot

- Sfruttiamo ora la reversibilità di R e facciamo funzionare a rovescio: assorbe il lavoro

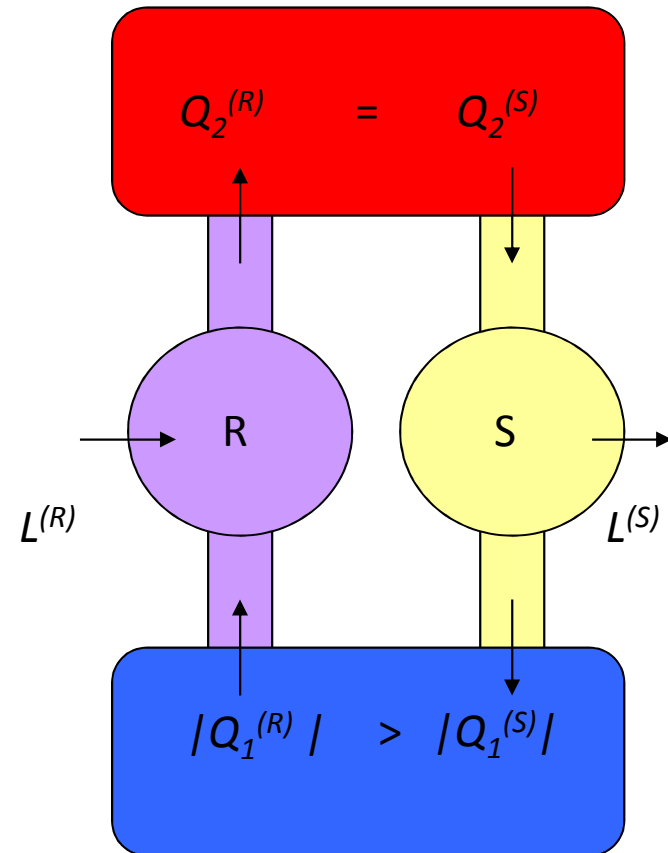
$$L^{(R)}$$

- e produce il calore

$$Q_2^{(R)} = Q_2^{(S)}$$

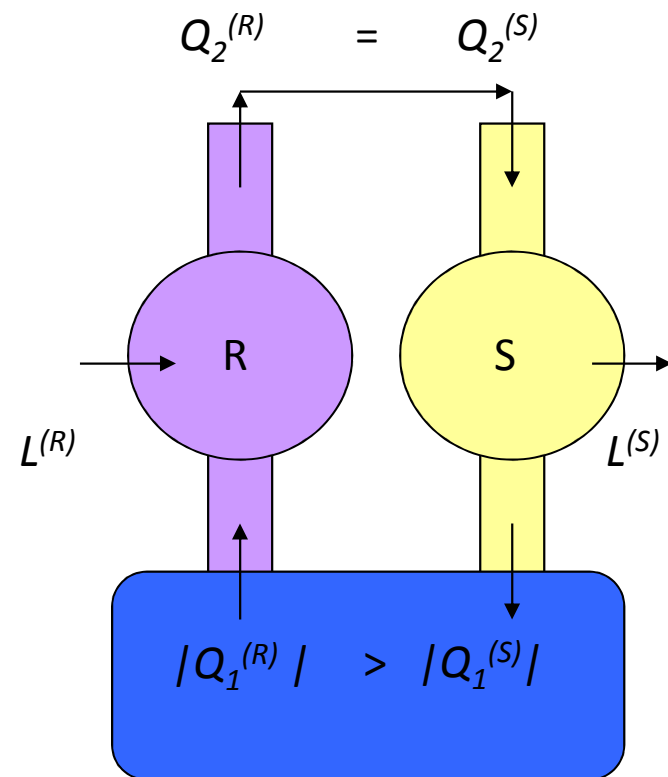
- La macchina complessa produrrà, in un ciclo, un lavoro pari a

$$L^{(S)} - |L^{(R)}| = (Q_2^{(S)} - |Q_1^{(S)}|) - (Q_2^{(R)} - |Q_1^{(R)}|) = |Q_1^{(R)}| - |Q_1^{(S)}| > 0$$



Enunciato di Carnot

- Poiché $Q_2^{(R)} = Q_2^{(S)}$ sorgente calda può essere eliminata: il calore necessario a S è fornito da R
- In definitiva, la macchina complessa R+S funziona assorbendo calore *solo* dalla sorgente fredda e produce un lavoro *positivo*
- Ma ciò è contrario al postulato di Kelvin



Enunciato di Carnot

- Ne segue che dev'essere

$$\eta^{(R)} \geq \eta^{(S)}$$

- Per dimostrare la seconda parte dell'enunciato, supponiamo che anche S sia reversibile e la si impieghi facendola funzionare a rovescio, mentre R funziona normalmente

- Ripetendo il ragionamento precedente otteniamo:

$$\eta^{(S)} \geq \eta^{(R)}$$

- Che è compatibile con la formula precedente se e solo se

$$\eta^{(R)} = \eta^{(S)}$$

Enunciato di Carnot

- Per cosa possono differire le macchine termiche cicliche funzionanti tra due temperature?
- Il vincolo di avere due sole sorgenti significa che due lati del ciclo devono essere trasformazioni isoterme e due trasformazioni adiabatiche
- Quello che puo` cambiare e` la 'distanza' tra le adiabatiche, cioe` il rapporto di espansione delle isoterme, e il fluido utilizzato

Enunciato di Carnot

- Fra tutte le macchine termiche cicliche funzionanti tra due temperature, *quelle reversibili hanno tutte lo stesso rendimento*
- Quelle non reversibili hanno un rendimento che è minore o uguale a quello delle reversibili
- Ovvero: *il rendimento di una qualsiasi macchina reversibile funzionante tra due temperature è il rendimento massimo ottenibile tra queste temperature*

Enunciato di Carnot

- Una particolare macchina reversibile è già nota: la macchina di Carnot
- Consideriamo la potenza del ragionamento di Carnot: esso ci assicura che *il rendimento di una macchina reversibile qualsiasi è uguale a quello della macchina di Carnot*, in particolare, *il fluido non deve necessariamente essere un gas ideale*, può essere un gas reale, un liquido, una miscelazione liquido-vapore...

Conseguenze

- Il rendimento è sempre minore di uno, perché se fosse uno dovrebbe aversi $Q_1=0$, che è come dire che la macchina funzionerebbe con una sola sorgente, cosa contraria al postulato di Kelvin

Conseguenze

- Questo significa che il calore non è trasformabile completamente in lavoro
- Una parte, Q_1 , rimane sempre sotto forma di calore e per di più ad una temperatura inferiore
- Questa è l'essenza del secondo principio
- Non è in contraddizione col primo principio, ma ne costituisce una limitazione, perché non tutto il calore può essere convertito in lavoro

Conseguenze

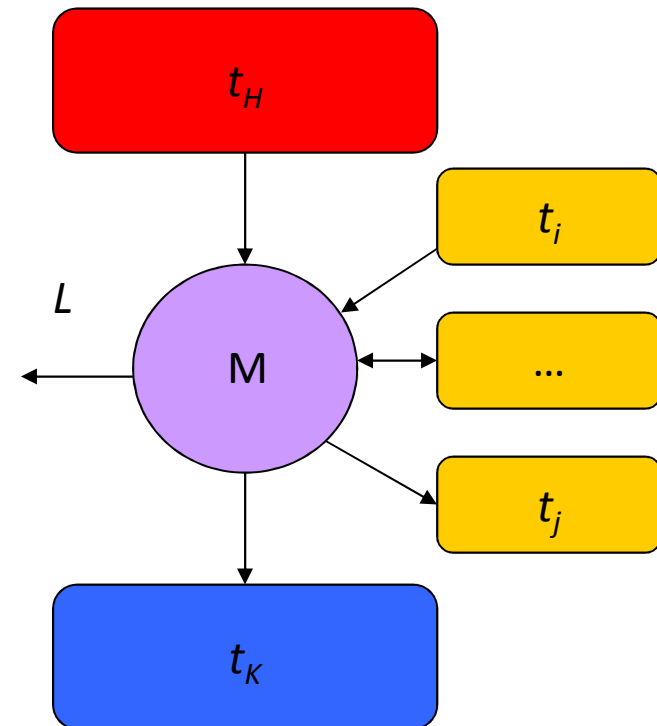
- Inoltre, da *Ct* segue che $\frac{Q_2^{(R)}}{|Q_1^{(R)}|} \geq \frac{Q_2^{(S)}}{|Q_1^{(S)}|}$
- Quindi per tutte le macchine reversibili funzionanti tra le stesse due temperature, il rapporto $|Q_2/Q_1|$ è una costante che dipende solo dalle due temperature

Più sorgenti

- Ci si può chiedere se inserendo una o più sorgenti a temperatura intermedia tra la massima e la minima tra cui una macchina lavora, si possa aumentarne l'efficienza
- Vedremo che questo non accade: **l'efficienza di tale macchina non supera quella di una macchina che lavora tra le temperature della sorgente più calda e più fredda**

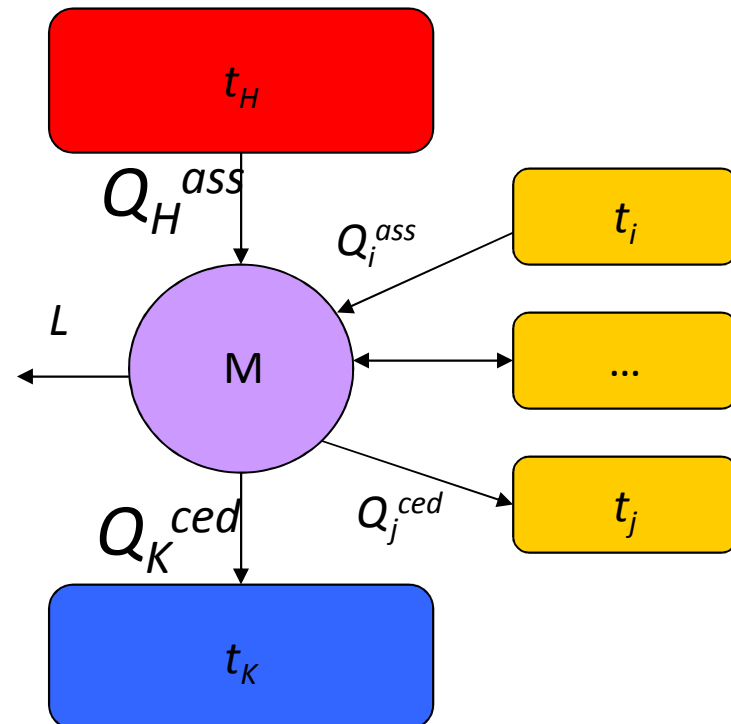
Più sorgenti

- Siano H e K le sorgenti rispettivamente più calda e più fredda
- Le altre sorgenti, a temperature intermedie, le raggrupperemo in due insiemi, a seconda che la macchina assorba o ceda calore da esse



Più sorgenti

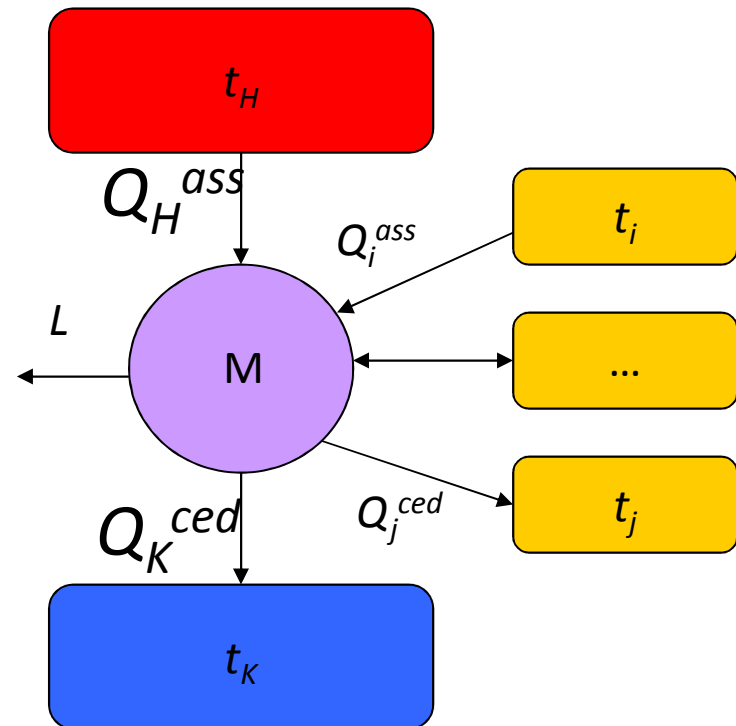
- Sia Q_H^{ass} il calore assorbito dalla sorgente calda e Q_i^{ass} quello assorbito dalla i -esima sorgente intermedia
- Sia Q_K^{ced} il calore ceduto alla sorgente fredda e Q_j^{ced} quello ceduto alla j -esima sorgente intermedia



Più sorgenti

- L'efficienza di M è:

$$\eta_M = \frac{\sum_{ass} Q_i^{ass} - \sum_{ced} |Q_j^{ced}|}{\sum_{ass} Q_i^{ass}} =$$
$$= \frac{Q_{tot}^{ass} - |Q_{tot}^{ced}|}{Q_{tot}^{ass}}$$

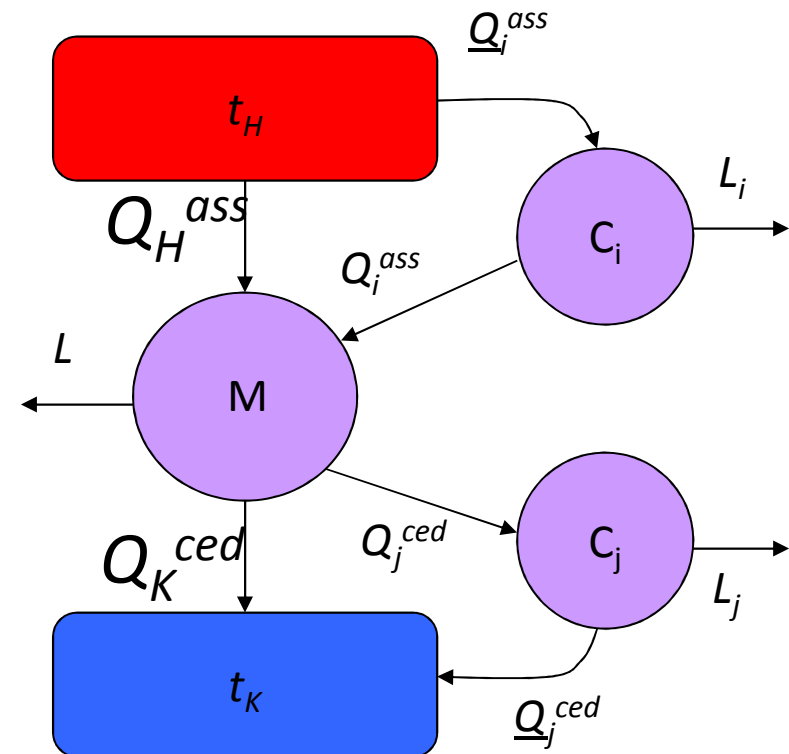


Più sorgenti

- Consideriamo ora una macchina complessa
- Sostituiamo le sorgenti intermedie con altrettante macchine di Carnot
- La macchina complessa sia costituita da M e dall'insieme delle macchine di Carnot
- Le macchine di Carnot sono regolate in modo da cedere a M o assorbire da M la stessa quantità di calore della sorgente intermedia che rimpiazzano

Più sorgenti

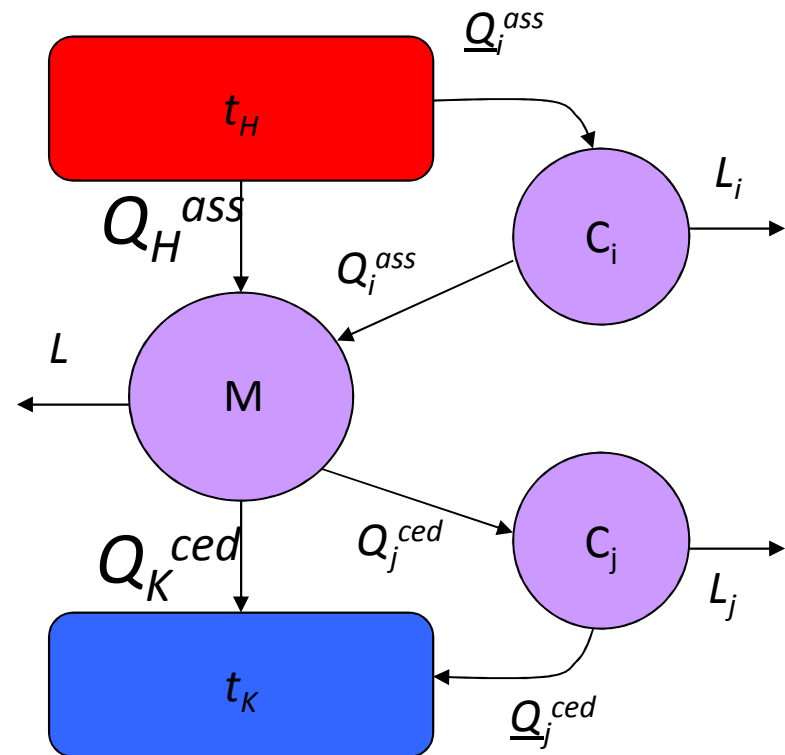
- L'i-esima macchina di Carnot assorbe il calore \underline{Q}_i^{ass} dalla sorgente calda, cede il calore Q_i^{ass} a M e produce il lavoro L_i
- La j-esima macchina di Carnot cede il calore \underline{Q}_j^{ced} alla sorgente fredda, assorbe il calore Q_j^{ced} da M e produce il lavoro L_j



Più sorgenti

- L'efficienza della macchina complessa è:

$$\bar{\eta} = \frac{\sum_{ass} \bar{Q}_i^{ass} - \sum_{ced} |\bar{Q}_j^{ced}|}{\sum_{ass} \bar{Q}_i^{ass}}$$



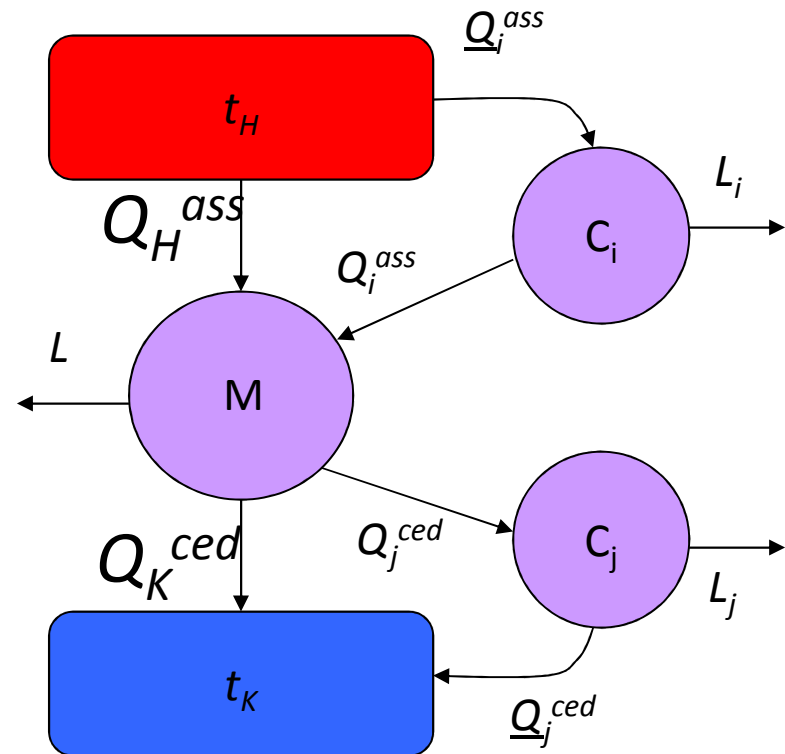
Più sorgenti

- Scriviamo ora le relazioni che intercorrono tra i calori ed il lavoro scambiati dalle macchine di Carnot:

$$\bar{Q}_i^{ass} = Q_i^{ass} + L_i > Q_i^{ass}$$

- Possiamo ora dimostrare che

$$\eta_M < \bar{\eta}$$



Più sorgenti

- L'efficienza della macchina complessa è

$$\bar{\eta} = 1 - \frac{\sum_{ced} |\bar{Q}_j^{ced}|}{\sum_{ass} \bar{Q}_i^{ass}} = 1 - \frac{\sum_{ced} |Q_j^{ced}| - \sum_j L_j}{\sum_{ass} Q_i^{ass} + \sum_i L_i} = 1 - \frac{|Q_{tot}^{ced}| - L_J}{Q_{tot}^{ass} + L_I}$$

- La seguente maggiorazione è sempre vera

$$\bar{\eta} = 1 - \frac{|Q_{tot}^{ced}| - L_J}{Q_{tot}^{ass} + L_I} > 1 - \frac{|Q_{tot}^{ced}|}{Q_{tot}^{ass}} = \eta_M$$

- Il che dimostra il teorema

Temperatura assoluta

- Il principio di Carnot mostra che il rapporto $|Q_2/Q_1|$ ha lo stesso valore per tutte le macchine cicliche reversibili funzionanti tra due temperature
- È indipendente dal particolare fluido impiegato, la sua massa, le particolarità operative o costruttive della macchina
- Esso dipende solo dalle due temperature, espresse nella scala del gas ideale, ma che possono anche essere espresse in altre scale termometriche empiriche

Temperatura assoluta

- Si può quindi scrivere: $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(t_1, t_2)$
- Ove la funzione f , per la sua indipendenza dalla particolare macchina, si dice universale
- Detta t_0 una temperatura qualunque, si può dimostrare che questa funzione gode della proprietà seguente:

$$f(t_1, t_2) = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)}$$

- Il rapporto dei calori scambiati si può scrivere quindi:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)}$$

Temperatura assoluta

- Se ora fissiamo una volta per tutte t_0 e consideriamo, per ogni altra temperatura t , una macchina funzionante tra t e t_0 , possiamo considerare la funzione $\phi(t_0, t) = F(t)$ come una funzione della sola t , e riscrivere il rapporto dei calori

- Ovvero:
$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{F(t_2)}{F(t_1)}$$

$$\frac{F(t_1)}{|Q_1|} = \frac{F(t_2)}{|Q_2|} = K$$

Temperatura assoluta

- Data l'arbitrarietà delle temperature considerate, possiamo scrivere per una qualunque temperatura t :

$$F(t) = K|Q|$$

- Questa formula si interpreta dicendo che Q è la quantità di calore che una macchina reversibile che lavorasse tra t e t_0 , assorbirebbe dalla sorgente a temperatura t
- Questo calore è, a meno della costante moltiplicativa K , univocamente determinato da t

Temperatura assoluta

- Viceversa, la forma della funzione $F(t)$ non è determinata esplicitamente
- Essa dipende dal tipo di termometro che adoperiamo
- La relazione $F(t) = KQ$ può essere utilizzata in modo reciproco: diamo a $F(t)$ una forma esplicita qualsiasi e conseguentemente determiniamo in modo univoco t in funzione di Q
- *La macchina reversibile diventa così il nostro nuovo termometro*

Temperatura assoluta

- Fra tutte le forme possibili per $F(t)$, scegliamo la più semplice, cioè $F(t) = t$, ne segue

$$t = K|Q|$$

- Siccome il calore Q non dipende dal particolare fluido impiegato nella macchina, *questo termometro determina la temperatura indipendentemente dal fluido particolare usato*
- *Abbiamo così definito la temperatura in modo assoluto*

Temperatura assoluta

- Per non generare equivoci con la vecchia temperatura empirica, useremo, almeno provvisoriamente, il simbolo θ , invece di t , per indicare la temperatura assoluta
- Avremo quindi:

$$\theta = K|Q|$$

Temperatura
assoluta

Temperatura assoluta

- La costante K può essere determinata
 - fissando due punti della scala (che sceglieremo di nuovo come il punto di fusione del ghiaccio e di ebollizione dell'acqua)
 - scegliendo come unità di temperatura la centesima parte di questo intervallo
- Sia θ_{fus} la temperatura assoluta del ghiaccio fondente e θ_{bol} quella dell'acqua bollente, avremo

$$\theta_{fus} = K |Q_{fus}|$$
$$\theta_{bol} = K |Q_{bol}|$$

Temperatura assoluta

- Imponendo che la differenza di temperatura assoluta tra punto di ebollizione e di fusione sia cento unita` assolute, otteniamo :

$$K = \frac{\theta_{bol} - \theta_{fus}}{|Q_{bol}| - |Q_{fus}|} \equiv \frac{100}{|Q_{bol}| - |Q_{fus}|}$$

Temperatura assoluta

- L'importanza della scala termometrica assoluta è duplice:
 - Teorica, poiché consente di dare una forma analitica al 2° principio
 - Sperimentale, poiché si può dimostrare che la temperatura θ coincide con quella T definita mediante il gas ideale

Coincidenza di θ e T

- Nel calcolo del rendimento di una macchina di Carnot, troviamo che il rapporto dei calori scambiati è uguale al rapporto delle temperature di gas ideale

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1}$$

- Ma secondo la definizione di temperatura assoluta abbiamo anche

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{\theta_2}{\theta_1}$$

- Quindi le due scale θ e T sono proporzionali
- Poiché abbiamo scelto per le due scale la stessa unità, ne segue che

$$\theta = T$$

- Cioè *la temperatura assoluta coincide con la temperatura di gas ideale*

Temperatura assoluta

- D'ora in avanti indicheremo la temperatura assoluta col simbolo T
- La temperatura assoluta è anche detta *temperatura Kelvin*, in onore di Lord Kelvin
- L'unità di misura è il kelvin (K), che coincide numericamente con il grado Celsius

Nuova funzione di stato

- Il primo principio ha portato all'introduzione di una funzione di stato, l'energia interna U
- Come vedremo ora, il secondo principio porta alla definizione di una seconda funzione di stato, detta *entropia* S

Ritorno alla convenzione per il segno del calore

- Carnot mostro` che $\eta^{(R)} \geq \eta^{(S)}$

- cioe` $1 - \frac{|Q_1^{(R)}|}{Q_2^{(R)}} \geq 1 - \frac{|Q_1^{(S)}|}{Q_2^{(S)}}$

- Ma per una macchina reversibile $\frac{|Q_1|}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$

- Ne segue che per una macchina generica

$$\frac{Q_2}{|Q_1|} \leq \frac{T_2}{T_1}$$

- Che riscriviamo

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1} \leq 0$$

Ritorno alla convenzione per il segno del calore

- Ricordiamo che Q_2 e` assorbita dal sistema (la macchina) e quindi e` positiva, cosi' come Q_1 e` negativa poiche' e` ceduta dal sistema
- Conveniamo ora di tornare alla convenzione dei segni per il calore
- La relazione si scrivera` allora
$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \leq 0$$
- Questa relazione si puo` generalizzare ad un ciclo con un numero arbitrario n di sorgenti

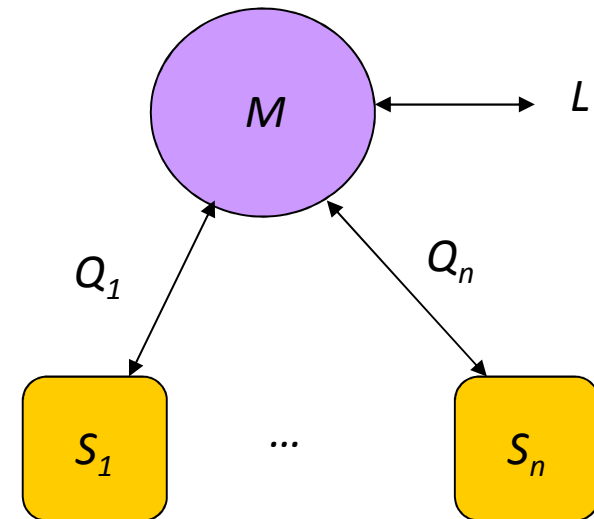
Entropia

- Se una macchina M compie un ciclo qualsiasi, scambiando con l'ambiente sia il lavoro L che e le quantità di calore Q_1, Q_2, \dots, Q_n (con n sorgenti S_1, S_2, \dots, S_n alle temperature T_1, T_2, \dots, T_n), allora vale la relazione

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

- Il segno di uguaglianza vale *se e solo se* il ciclo è *reversibile*

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$



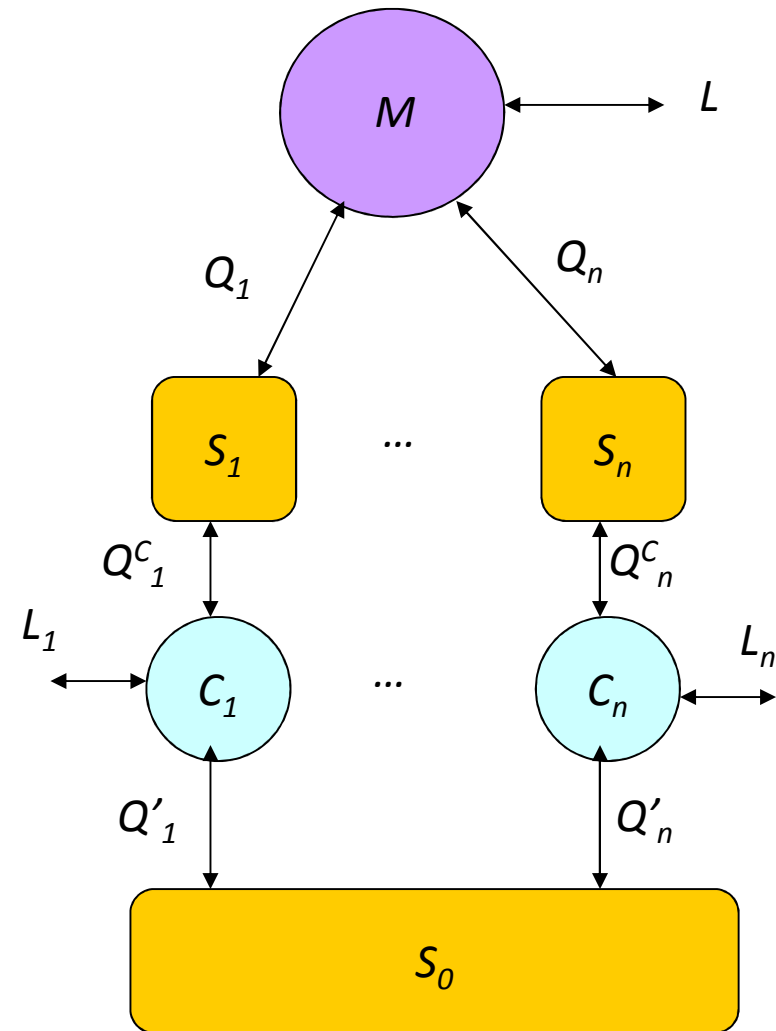
Entropia

- La strategia da seguire per dimostrare la tesi è quella di 'sostituire' ciascuna sorgente S_i con una macchina di Carnot operante tra S_i e una ulteriore sorgente di riferimento S_0 a temperatura T_0
- In questo modo avremo una macchina K , composta da M e dall'insieme di tutte le macchine di Carnot $\{S_i\}$, operante con la sola sorgente S_0
- Per il principio di Kelvin il lavoro di K non può essere positivo

Entropia

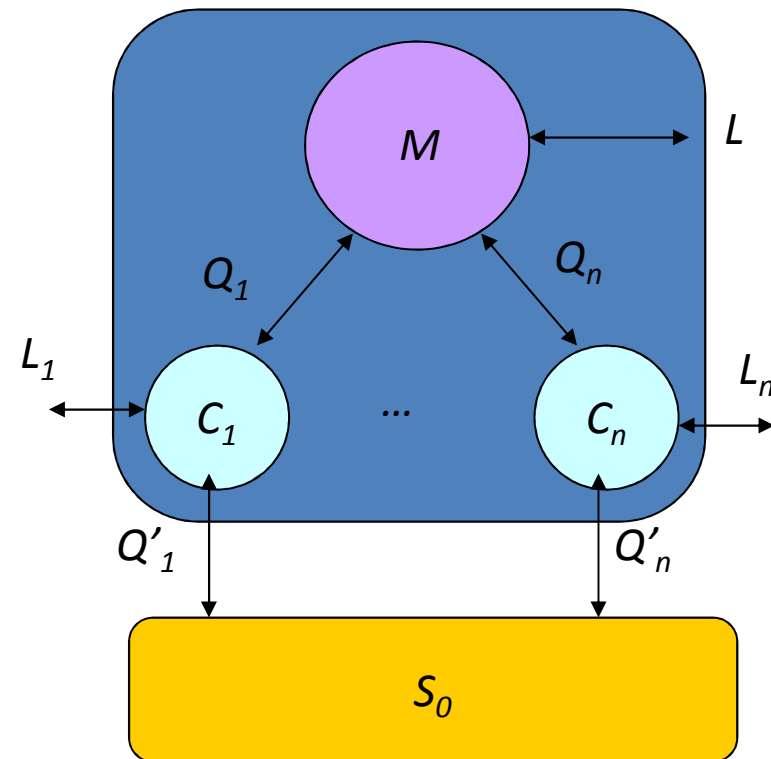
- Supponiamo dunque di avere un'ulteriore sorgente S_0 a temperatura T_0 e n macchine di Carnot C_1, C_2, \dots, C_n
- Ciascuna macchina C_i operi tra S_0 e S_i
- Supponiamo che ad ogni ciclo C_i scambi con S_i il calore $Q_i^C = -Q_i$, uguale in modulo ma di segno opposto al calore scambiato da S_i con M
- Per ogni macchina di Carnot C_i vale

$$\frac{Q_i'}{T_0} + \frac{Q_i^C}{T_i} = \frac{Q_i'}{T_0} + \frac{(-Q_i)}{T_i} = 0$$



Entropia

- Inoltre C_i scambia il calore Q'_i con S_0 e il lavoro L_i con l'ambiente
- Le sorgenti S_1, S_2, \dots, S_n sono ora inutili e possono essere eliminate
- Esaminiamo la macchina complessa K costituita da M e dall'insieme delle C_i



Entropia

- La macchina K lavora con una sola sorgente scambiando il calore

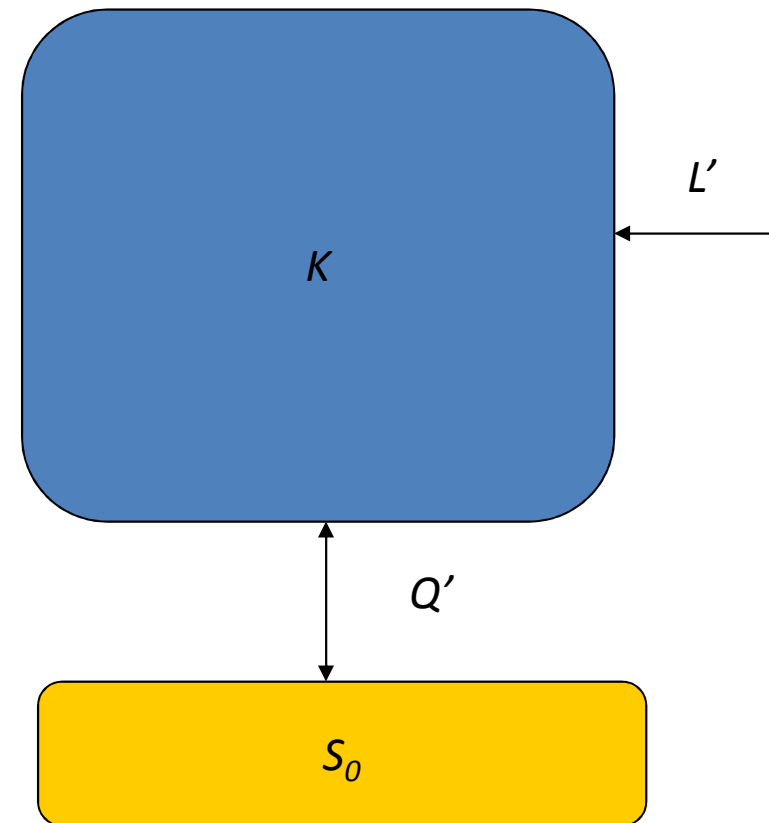
$$Q' = \sum_{i=1}^n Q_i'$$

- e con l'ambiente il lavoro

$$L' \left(= L + \sum_{i=1}^n L_i \right)$$

- Per il postulato di Kelvin dovrà essere

$$L' \leq 0$$



Entropia

- Dal 1° principio ($L'=Q'$) segue

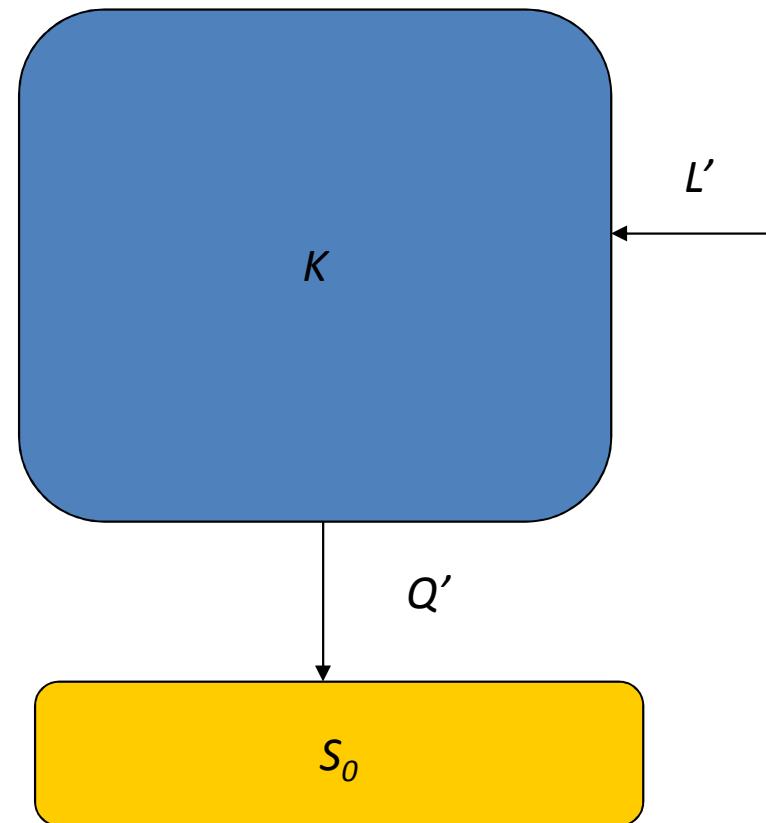
$$Q' = \sum_{i=1}^n Q_i' \leq 0$$

- Ricordando che

$$\frac{Q_i'}{T_0} = \frac{Q_i}{T_i}$$

- Sommando sulle sorgenti questa relazione, e ricordando che T_0 è una quantità positiva, otteniamo

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$



Entropia

- Se la macchina M è reversibile, possiamo eseguire il ciclo della macchina composta K in senso inverso
- Tutti calori e i lavori in gioco cambiano allora di segno, ottenendo
$$Q' = \sum_{i=1}^n Q_i \geq 0 \quad \text{quindi} \quad \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \geq 0$$
- Che deve valere contemporaneamente alla relazione precedente
- Questo è possibile se e solo se

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Entropia

- Le quantità di calore in gioco possono anche essere infinitesime
- Se indichiamo con δQ la generica quantità di calore scambiata alla temperatura T , la somma viene ora sostituita da un integrale esteso a tutto il ciclo
- L'uguaglianza si verifica se $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ se il ciclo è reversibile

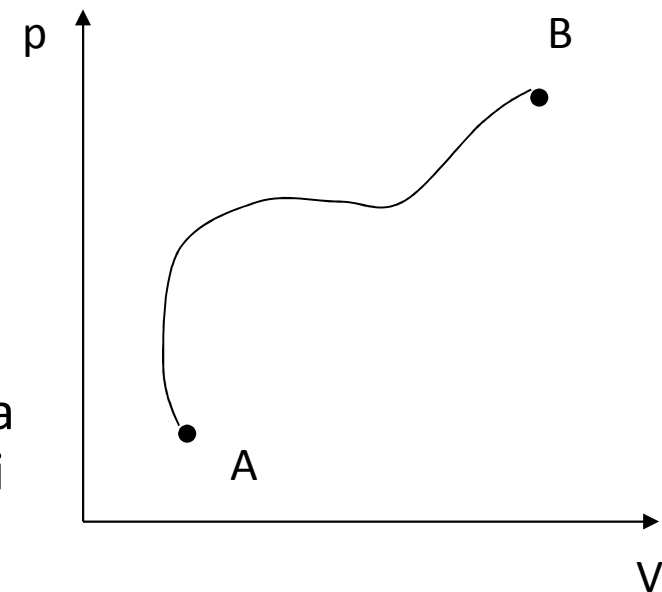
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Significato di T

- T rappresenta la temperatura della sorgente che scambia il calore δQ col sistema
- Questa non è necessariamente uguale alla temperatura T' del sistema
- Nelle trasformazioni reali (irreversibili) queste temperature sono necessariamente diverse per permettere uno scambio spontaneo di calore tra sorgente e sistema
- Nelle trasformazioni reversibili, invece, trattandosi di successioni di stati di equilibrio, le due temperature sono sempre uguali

Entropia

- Siano A e B due stati di equilibrio di un sistema
- Possiamo immaginare di passare da A a B attraverso una trasformazione reversibile (in generale ne saranno possibili infinite)
- Supponiamo p.e. che il sistema sia rappresentabile da un punto sul piano p,V
- Una qualunque linea di tale piano che colleghi A e B e che sia continua, rappresenta una successione di stati di equilibrio e quindi una trasformazione reversibile

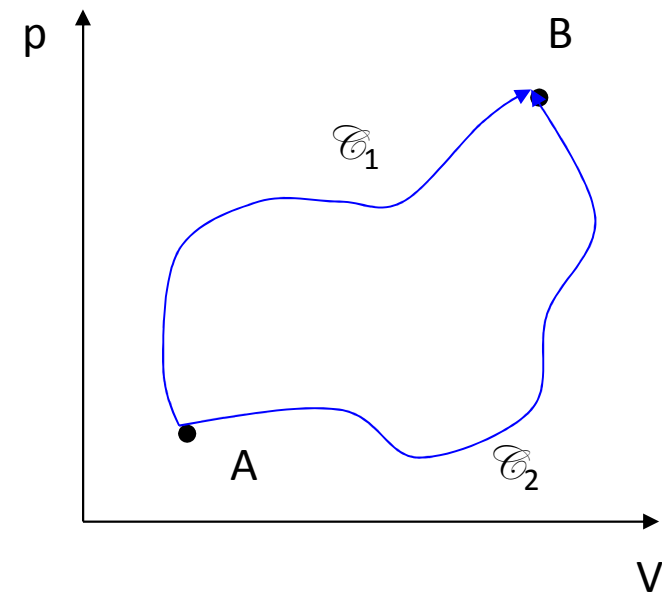


Entropia

- Dimostriamo che il valore dell'integrale

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

- è lo stesso per qualunque trasformazione reversibile di estremi A e B
- Prendiamo due trasformazioni reversibili tra A e B: \mathcal{C}_1 e \mathcal{C}_2
- Siccome \mathcal{C}_2 è reversibile, esiste la trasformazione inversa, anch'essa reversibile $\underline{\mathcal{C}_2}$



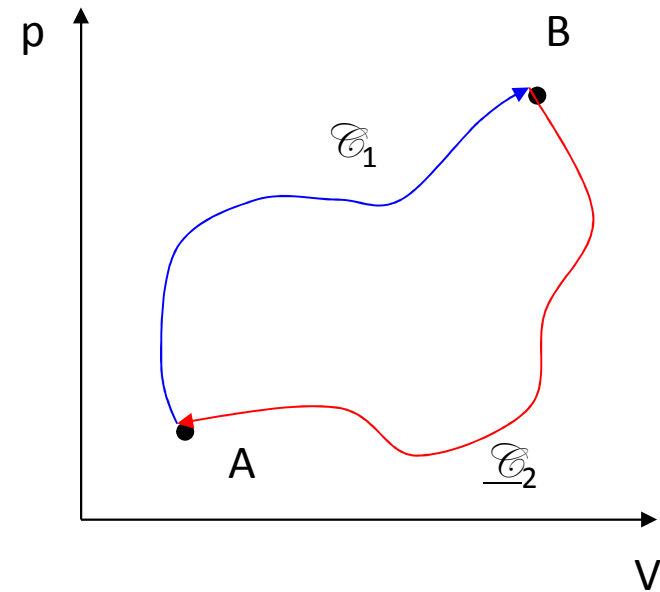
Entropia

- Consideriamo ora la trasformazione ciclica $\mathcal{C}_1 \cup \underline{\mathcal{C}_2}$
- Essa è reversibile, poiché è formata da trasformazioni reversibili
- Per quanto dimostrato, l'integrale esteso a questo ciclo è zero:

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

- Se ora spezziamo l'integrale, abbiamo:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{C_1(A \rightarrow B)} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\bar{C}_2(B \rightarrow A)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{C_1(A \rightarrow B)} \frac{\delta Q}{T} - \int_{C_2(A \rightarrow B)} \frac{\delta Q}{T} = 0$$



Entropia

- Ne segue

$$\int_{C_1(A \rightarrow B)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{C_2(A \rightarrow B)} \frac{\delta Q}{T}$$

- Cioè l'integrale dipende solo dagli stati estremi A e B e non dalla particolare trasformazione reversibile scelta per calcolarlo
- Questo teorema permette di definire una nuova funzione di stato

Entropia

- Scelto arbitrariamente uno stato di riferimento O, e preso uno stato A qualsiasi del sistema, **l'integrale**

$$S(A) = \int_O^A \frac{\delta Q}{T}$$

calcolato lungo una qualsiasi trasformazione reversibile tra O e A, è una funzione univoca dello stato A, cui si dà il nome di **entropia dello stato A**

- Se A e B sono due stati del sistema, allora

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

- Si dimostra facilmente considerando una trasformazione che passi per lo stato di riferimento O

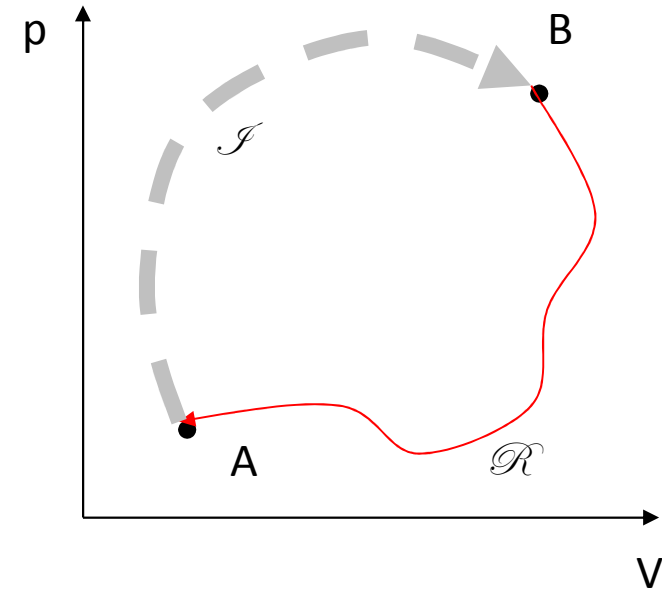
Integrale di Clausius

- L'integrale $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ può essere definito anche lungo una trasformazione irreversibile, anche se in questo caso non rappresenta la differenza di entropia tra gli stati A e B
- Si può anzi dimostrare che in questo caso

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A)$$

Integrale di Clausius

- Dimostrazione: consideriamo una trasformazione irreversibile \mathcal{I} tra A e B e una trasformazione reversibile \mathcal{R} tra B e A
- Applicando a questo ciclo la relazione



- otteniamo: $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{I(A \rightarrow B)} \frac{\delta Q}{T} + \int_{R(B \rightarrow A)} \frac{\delta Q}{T}$$

Legge dell'aumento dell'entropia

- Ovvero
$$\int_{R(A \rightarrow B)} \frac{\delta Q}{T} \geq \int_{I(A \rightarrow B)} \frac{\delta Q}{T}$$
- Ma il primo membro non è altro che la differenza di entropia tra A e B, c.d.d.
- Per un sistema isolato questo teorema assume una forma molto importante
- In questo caso $\delta Q=0$ e quindi $S(B) \geq S(A)$
- Per una trasformazione reale di un sistema isolato, *l'entropia dello stato finale è sempre maggiore o tutt'al più uguale a quella dello stato iniziale*

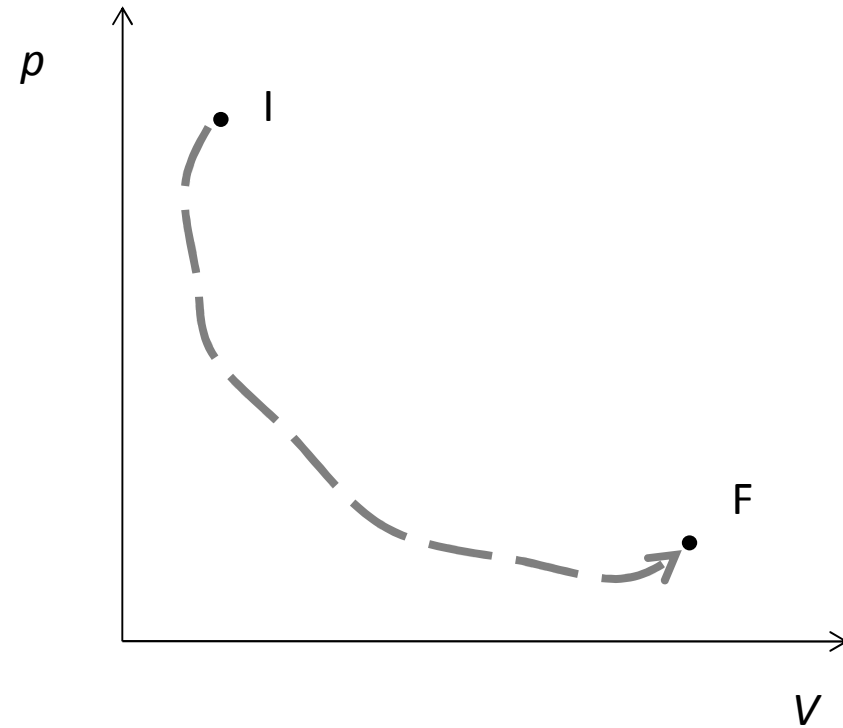
Altre funzioni di stato

- Si definiscono altre funzioni di stato, di largo impiego in chimica, a partire dalle due fondamentali U e S
 - Entalpia
 - Energia libera di Helmholtz $A = U - TS$
 - Energia libera di Gibbs $G = U + pV - TS$
- L'entalpia viene usata in trasformazioni a pressione costante
- L'energia di Gibbs in quelle a pressione e temperatura costanti

Calcoli di entropia - gas ideale

- Calcolare la variazione di entropia nell'espansione libera di un gas ideale
- Siano I e F gli stati iniziale e finale, la trasformazione irreversibile è indicata con la linea tratteggiata
- Sperimentalmente è noto che le temperature iniziale e finale sono uguali e che l'energia interna non varia

$$\Delta U = Q + L = 0 + 0 = 0$$

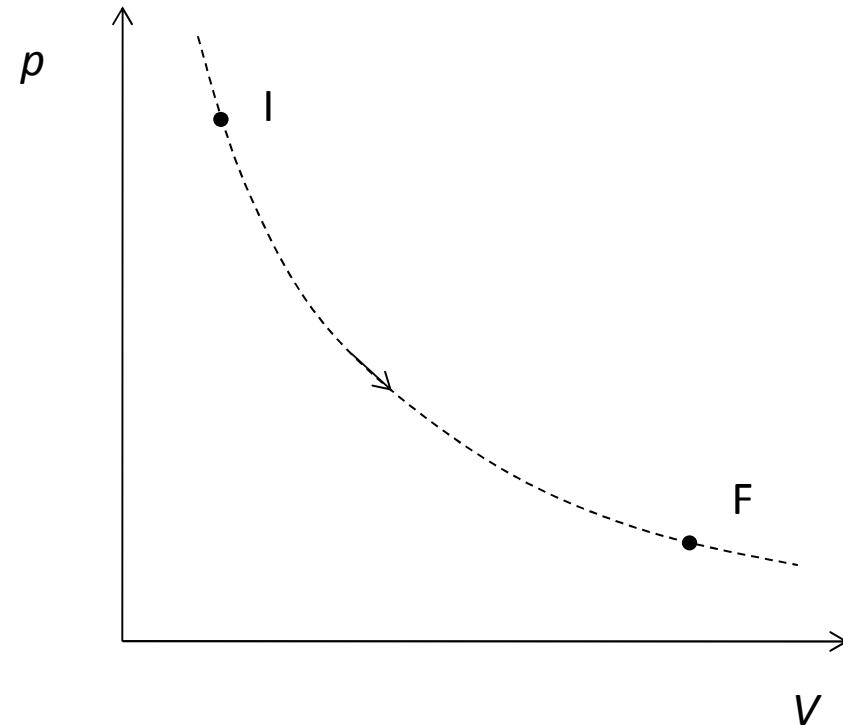


Calcoli di entropia - gas ideale

- Per il calcolo dell'entropia è necessario trovare una trasformazione reversibile che congiunga i due stati I e F
- La trasformazione più naturale è l'isoterma che congiunge I a F

$$\Delta S_{IF} = \int_I^F \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{it} = \frac{1}{T} \int_I^F \delta L$$

- L'ultima uguaglianza deriva dal 1° principio e da $dU=0$



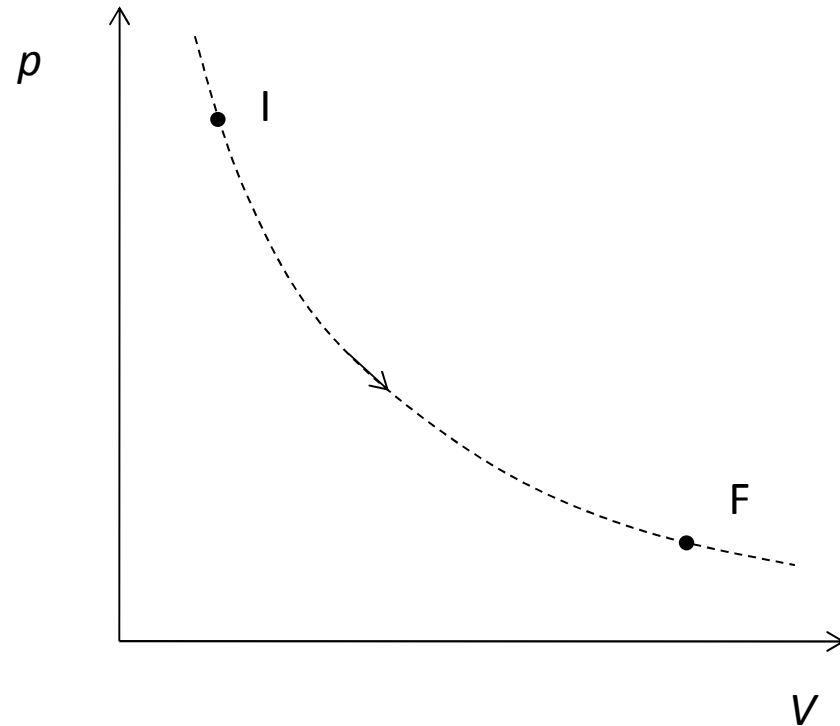
Calcoli di entropia - gas ideale

- Per un lavoro di espansione abbiamo quindi

$$\Delta S_{IF} = \frac{1}{T} \int p dV = \frac{1}{T} \int \frac{nRT}{V} dV$$

- L'ultima uguaglianza deriva dall'eq. di stato del gas ideale
- Infine

$$\Delta S_{IF} = nR \log \frac{V_F}{V_I}$$

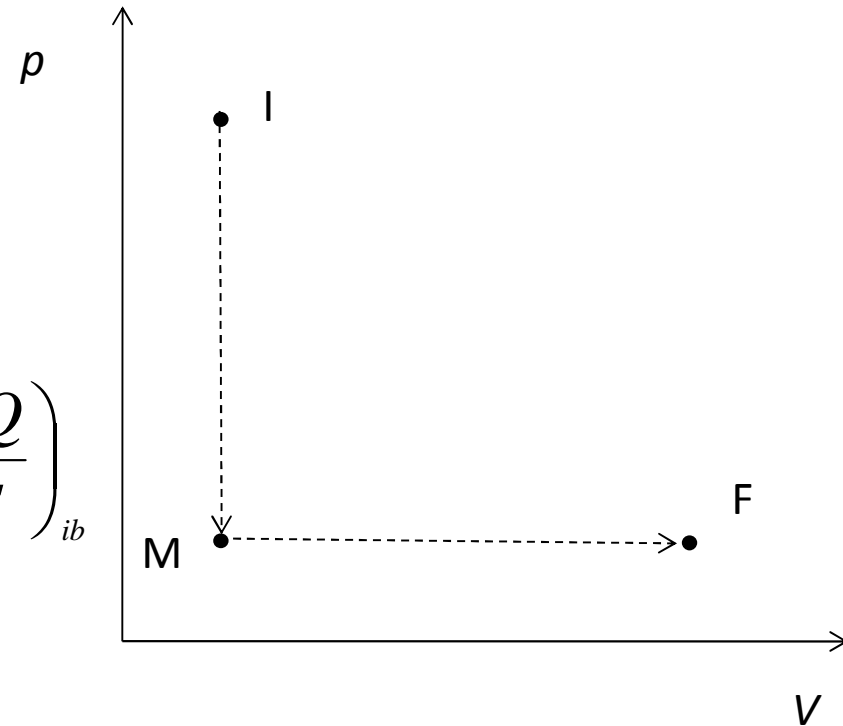


Calcoli di entropia - gas ideale

- Verifichiamo che si ottiene lo stesso risultato su una diversa trasformazione reversibile: un'isocora IM seguita da un'isobara MF

$$\Delta S_{IF} = \Delta S_{IM} + \Delta S_{MF} = \int_I^M \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{ic} + \int_M^F \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{ib}$$

$$\Delta S_{IF} = \int_I^M \left(\frac{dU}{T} \right)_{ic} + \int_M^F \left(\frac{dU + \delta L}{T} \right)_{ib}$$



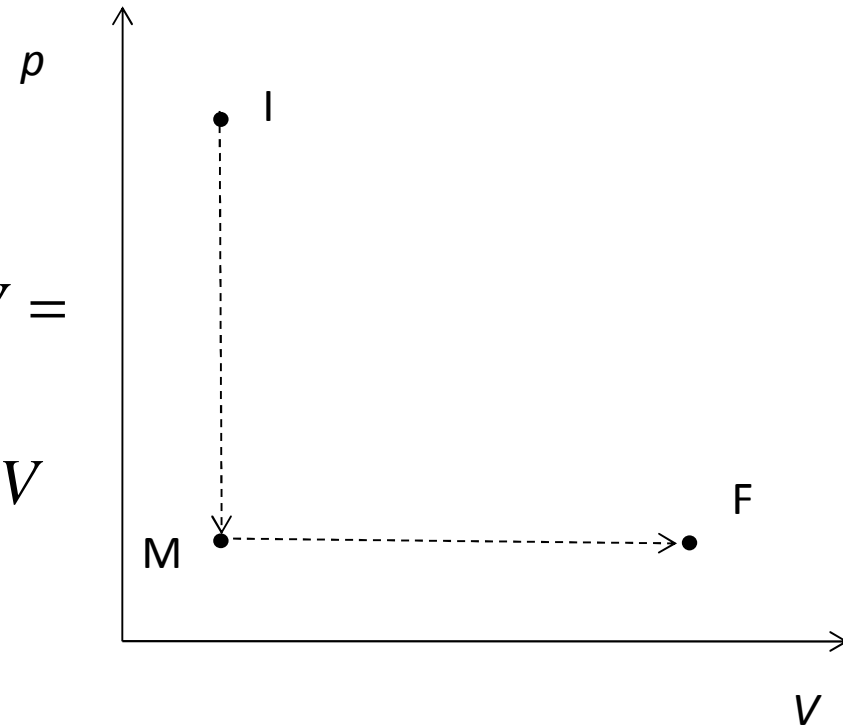
Calcoli di entropia - gas ideale

- Per un lavoro di espansione abbiamo $\delta L = p dV$

$$\Delta S_{IF} = \int_I^M nC_V \frac{dT}{T} + \int_M^F nC_V \frac{dT}{T} + \int_M^F \frac{p}{T} dV =$$
$$= nC_V \log \frac{T_M}{T_I} + nC_V \log \frac{T_F}{T_M} + \int_I^F \frac{nRT}{TV} dV$$

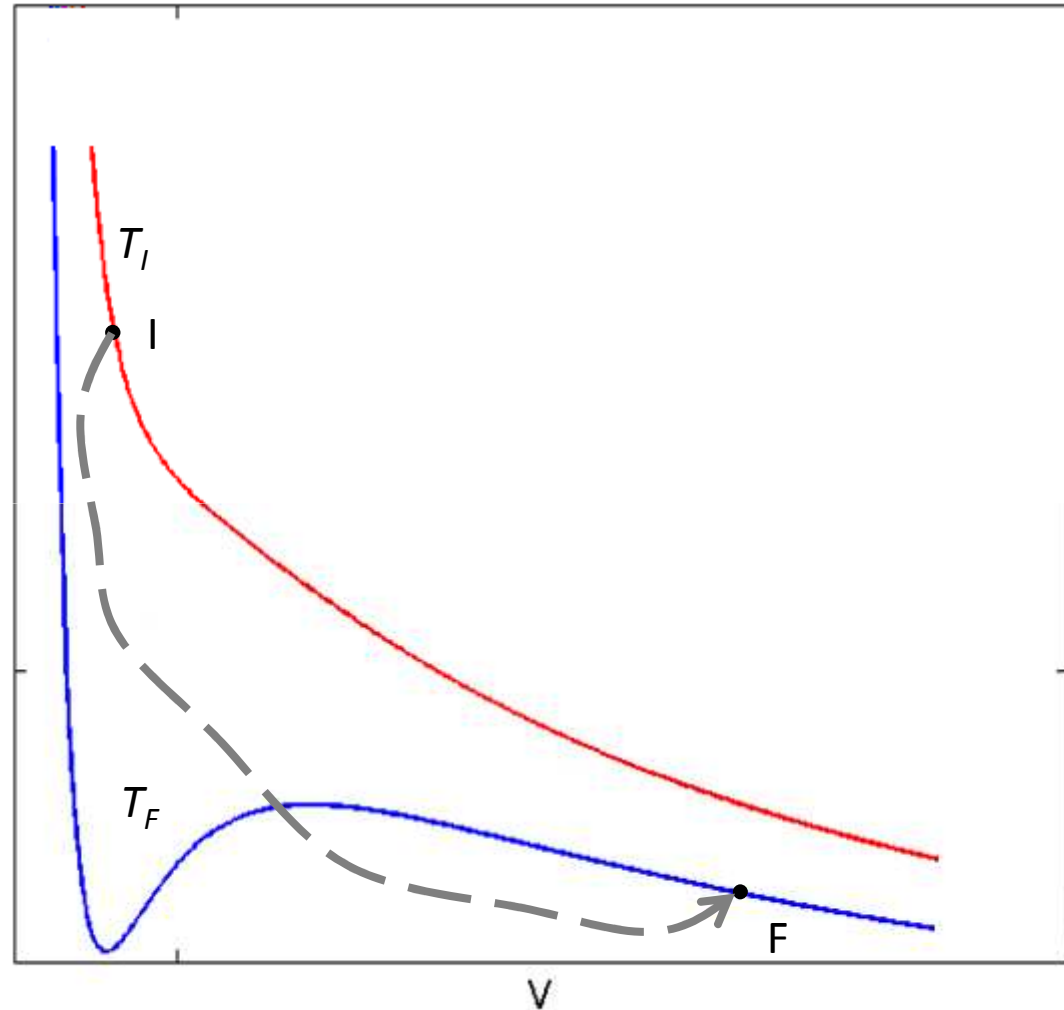
- I primi due termini sono uguali e contrari, l'ultimo riproduce il risultato ottenuto precedentemente

$$\Delta S_{IF} = nR \log \frac{V_F}{V_I}$$



Calcoli di entropia - gas reale

- Calcolare la variazione di entropia nell'espansione libera e adiabatica di un gas reale, tipo van der Waals, da V_I a V_F
- Siano I e F gli stati iniziale e finale, la trasformazione irreversibile e' indicata con la linea tratteggiata
- Per il calcolo dell'entropia e' necessario trovare una trasformazione reversibile che congiunga i due stati I e F



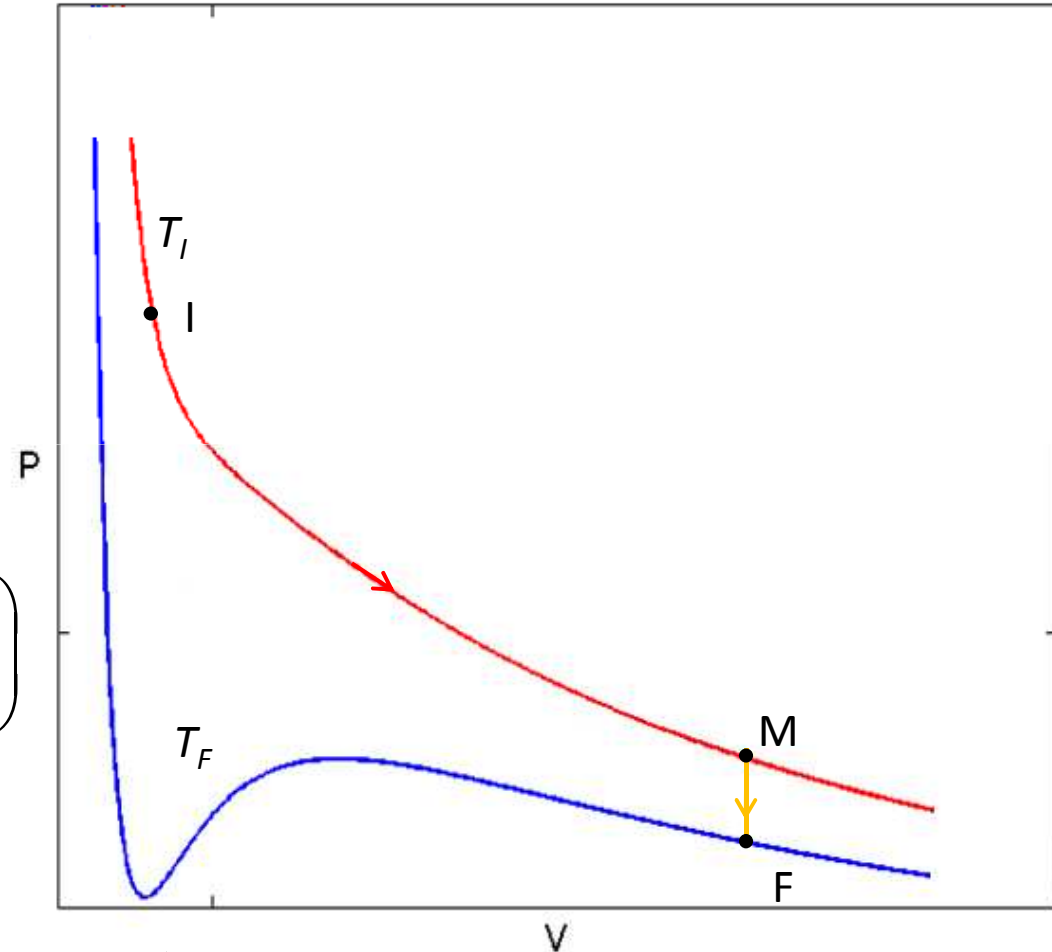
Calcoli di entropia - gas reale

- Scegliamo la trasformazione IM lungo l'isoterma T_I , seguita dall'isocora MF
- Appliciamo il 1° principio
- ~~Per un gas reale $\Delta U \neq 0$~~
variazione di U vale

$$\Delta U = C_V (T_F - T_I) - a \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_I} \right)$$

- Queste due relazioni permettono di esprimere T_F in funzione di T_I e dei volumi

$$T_F = T_I + \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_I} \right)$$



Calcoli di entropia - gas reale

- La variazione di entropia e' $\Delta S_{IF} = \Delta S_{IM} + \Delta S_{MF} = \int_I^M \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{it} + \int_M^F \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{ib}$

- La parte relativa all'isocora e' $\Delta S_{MF} = \int_M^F \frac{C_V}{T} dT = C_V \log \frac{T_F}{T_I} < 0$

- Quella relativa all'isoterma e' $\Delta S_{IM} = \frac{1}{T_I} \int_I^M (dU + \delta L)_{it}$

- La variazione di energia interna e'

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(C_V T - \frac{a}{V} \right) \right)_T dV =$$

$$= C_V dT + \frac{a}{V^2} dV = \frac{a}{V^2} dV$$

- L'ultimo passaggio deriva dal fatto che siamo su un'isoterma ($dT=0$)

Calcoli di entropia - gas reale

- Ricordando che per un lavoro di espansione $\delta L = pdV$, abbiamo

$$\Delta S_{IM} = \frac{1}{T_I} \int_I^M \left(p + \frac{a}{V^2} \right) dV$$

- Usando l'equazione di stato di van der Waals

$$\Delta S_{IM} = \frac{1}{T_I} \int_I^M \frac{RT_I}{V-b} dV = R \int_I^M \frac{1}{V-b} dV = R \log \frac{V_F - b}{V_I - b} > 0$$

- Infine

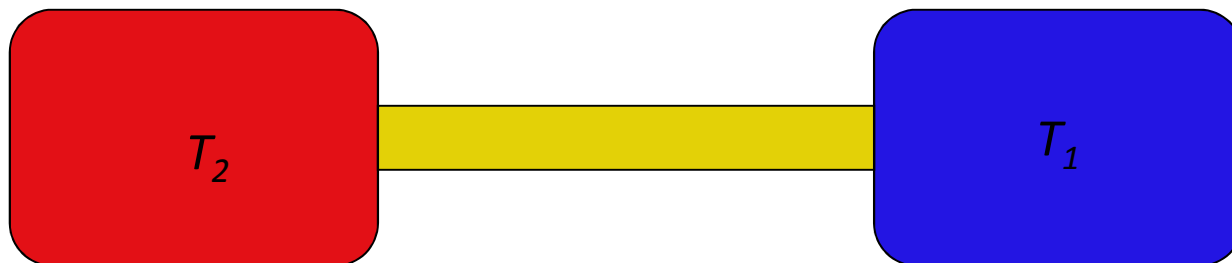
$$\Delta S = R \log \frac{V_F - b}{V_I - b} + C_V \log \frac{T_F}{T_I}$$

- Se facciamo il limite per $a \rightarrow 0$ le due temperature diventano uguali e il secondo addendo si annulla
- Se inoltre facciamo il limite per $b \rightarrow 0$ riotteniamo il risultato del gas ideale

$$\Delta S = R \log \frac{V_F}{V_I}$$

Calcoli di entropia - **conduzione**

- È data una sbarra che fa da ponte termico tra due termostati a temperatura T_2 e T_1 ($T_2 > T_1$)
- Siano l la lunghezza, A la sezione e k la costante di conducibilità termica della sbarra
- Supposto di essere in uno stato stazionario, e che non ci siano perdite di calore dalla superficie laterale della sbarra, trovare
 - la potenza termica che attraversa la sbarra
 - La variazione di entropia nell'unità di tempo del sistema costituito dalla sbarra e dai due termostati



Calcoli di entropia - conduzione

- La potenza termica è data dalla legge di Fourier $\frac{dQ}{dt} = kA \frac{T_2 - T_1}{l}$

- La variazione di entropia del sistema è la somma delle variazioni dei due termostati e della sbarra

$$dS = dS_1 + dS_2 + dS_{sb}$$

- In un intervallo di tempo dt una quantità di calore di modulo dQ esce dal termostato 2, transita attraverso la sbarra ed entra nel termostato 1
- Le variazioni di entropia sono

$$dS_2 = -\frac{dQ}{T_2} \quad dS_1 = \frac{dQ}{T_1} \quad dS_{sb} = 0$$

- Il segno nella prima eq. deriva dal fatto che il calore esce dal termostato 2
- La terza eq. è conseguenza del fatto che lo stato del sistema è stazionario e quindi lo stato della sbarra non cambia nel tempo

Calcoli di entropia - conduzione

- In definitiva la variazione totale è

$$dS = \frac{dQ}{T_1} - \frac{dQ}{T_2} = dQ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

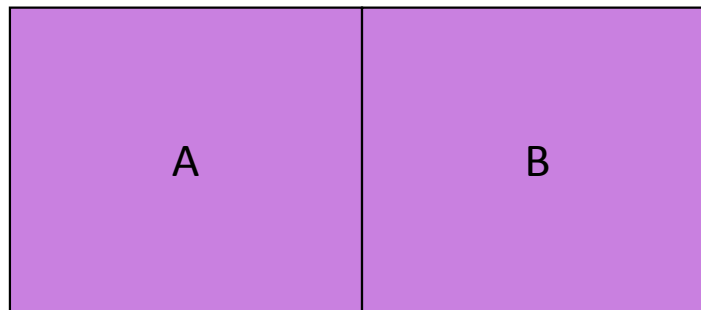
- E la variazione nell'unità di tempo è

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dQ}{dt} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

- Si può realizzare una trasformazione reversibile di cessione del calore a temperatura costante ad un termostato comprimendo un gas ideale in contatto termico con il termostato
- Similmente si opera per assorbire calore da un termostato mediante un'espansione del gas ideale

Calcoli di entropia – paradosso di Gibbs

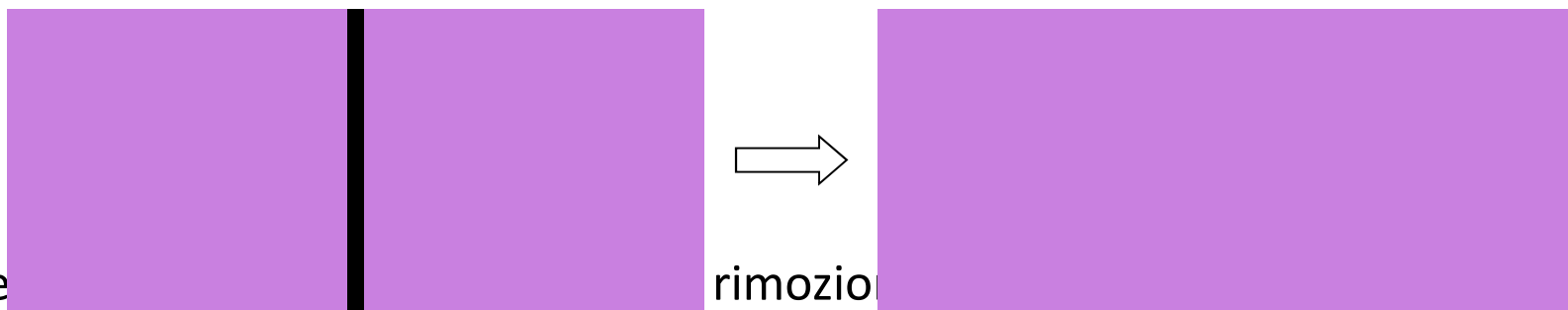
- Supponiamo di avere un contenitore diviso in due parti uguali A e B da un setto removibile. Vogliamo calcolare la variazione di entropia nei seguenti due casi
 - (1) A e B contengono un ugual numero di moli **dello stesso gas ideale** nelle stesse condizioni di pressione e temperatura
 - (2) A e B contengono un ugual numero di moli **di due gas ideali diversi** nelle stesse condizioni di pressione e temperatura



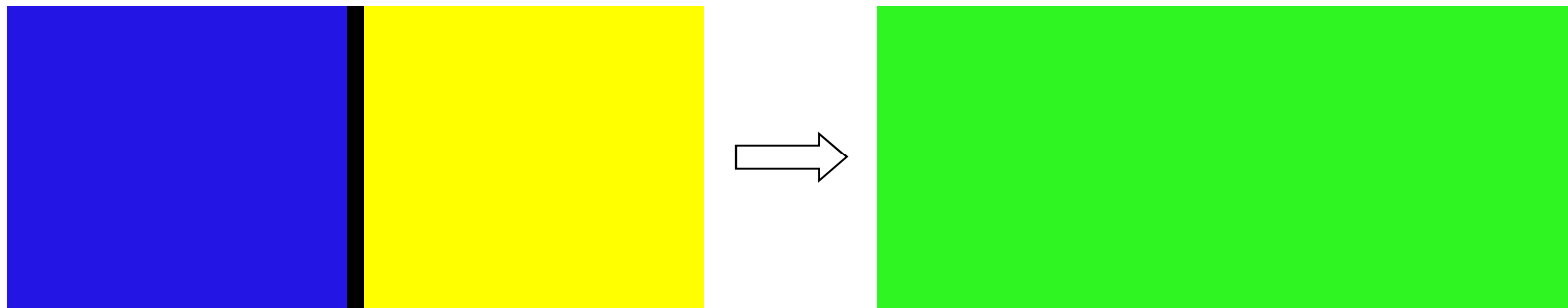
Calcoli di entropia – paradosso di Gibbs

- Primo caso, i gas sono uguali: la rimozione del setto non cambia lo stato del sistema e di conseguenza non c'è alcuna variazione di entropia:

$$\Delta S = 0$$

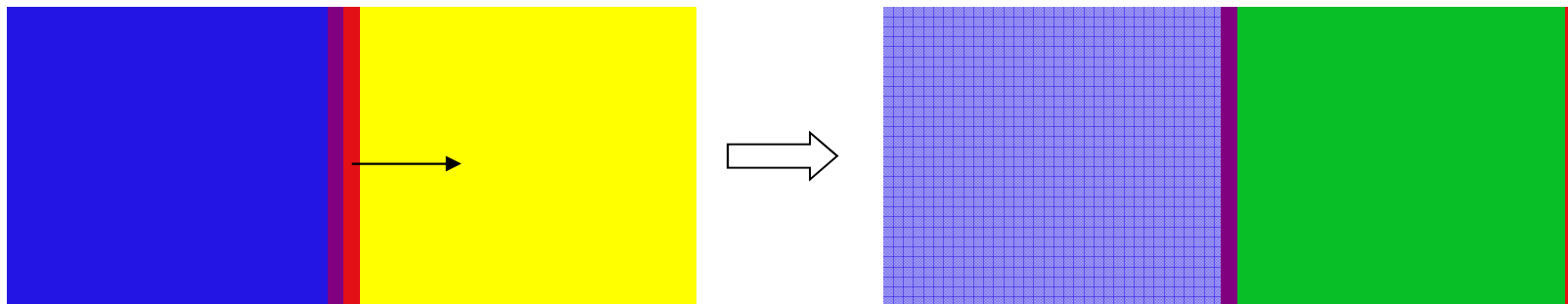


- Se i due gas sono reciproca dei due gas. Il processo è spontaneo, per cui ci aspettiamo un aumento di entropia



Calcoli di entropia – paradosso di Gibbs

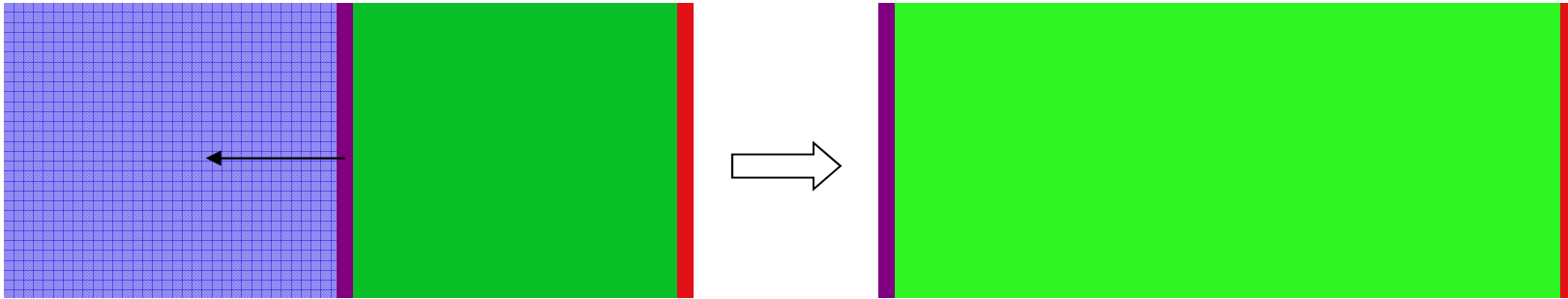
- Per calcolare la variazione di entropia, dobbiamo immaginare un processo reversibile che porti dallo stato iniziale a quello finale
- Immaginiamo a tale scopo di avere due setti, ciascuno impermeabile ad un gas e perfettamente permeabile all'altro
- Espandiamo dapprima il gas di sinistra, reversibilmente, otteniamo



$$\Delta S_s = nR \log \frac{V_F}{V_I} = nR \log 2$$

Calcoli di entropia – paradosso di Gibbs

- Espandiamo quindi il gas di destra, otteniamo



$$\Delta S_d = nR \log \frac{V_F}{V_I} = nR \log 2$$

- Quindi la variazione totale di entropia è

$$\Delta S = 2nR \log 2$$

Calcoli di entropia – paradosso di Gibbs

- L'aspetto paradossale del ragionamento emerge dall'analisi meccanico-statistica dei due casi: il numero di disposizioni delle molecole dovrebbe aumentare nello stesso modo in entrambi i casi, e quindi ci aspetteremmo un aumento uguale di entropia
- Solo in meccanica quantistica è possibile una spiegazione del paradosso e si basa sul fatto che permutazioni di particelle identiche, come nel caso (1) non sono stati distinguibili per principio e quindi non possono essere conteggiate nel calcolo dell'entropia
- È questo un'altro esempio dei limiti della meccanica classica

Calcoli di entropia - conduzione

- Siano date due lastre di ugual materiale e massa, a temperatura T_2 e T_1 ($T_2 > T_1$)
- Le lastre vengono messe a contatto ed isolate dall'ambiente. Calcolare la variazione di entropia di ciascuna lastra e quella totale
- Calcoliamo innanzitutto la temperatura di equilibrio del sistema delle due lastre. Diciamo C la capacità termica comune alle due lastre, supposta costante nell'intervallo di temperatura considerato, per semplicità.
- Usiamo il principio di conservazione del calore
- Da cui $T_{eq} = \frac{T_2 + T_1}{2}$ intermedia tra T_2 e T_1 $C(T_2 - T_{eq}) = C(T_{eq} - T_1)$
- Per calcolare la variazione di entropia, scegliamo una trasformazione reversibile isobara

$$\Delta S_1 = \int_I^F \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{ib} = \int_I^F \frac{C_p}{T} dT = C_p \log \frac{T_{eq}}{T_1} > 0$$

$$\Delta S_2 = C_p \log \frac{T_{eq}}{T_2} < 0$$

Calcoli di entropia - **conduzione**

- La variazione di entropia del sistema è

$$\Delta S = C_p \log \frac{T_{eq}}{T_2} + C_p \log \frac{T_{eq}}{T_1} = C_p \log \frac{T_{eq}^2}{T_1 T_2}$$

- Verifichiamo che è effettivamente maggiore di zero. A tal fine basta mostrare che l'argomento del logaritmo è maggiore di uno, ovvero

$$\left(\frac{T_2 + T_1}{2} \right)^2 > T_1 T_2$$

- Cio` equivale a $(T_2 - T_1)^2 > 0$ che è sempre vero

Calcoli di entropia – mulino di Joule

- Un mulino di Joule contiene una massa d'acqua m a temperatura T_1 in uno spazio isolato adiabaticamente dall'ambiente esterno. Una massa esterna M è fatta cadere N volte nel campo di gravità per un'altezza h , fornendo un lavoro L all'acqua. L è negativo poiché è fatto sul sistema
- Calcolare l'aumento di temperatura e la variazione di entropia dell'acqua
- Nella trasformazione, che è irreversibile, non c'è scambio di calore e l'energia interna dell'acqua varia di
- Tale variazione di energia interna si manifesta come $\Delta U = -L > 0$ aumento di temperatura dell'acqua
- Si può ottenere lo stesso stato finale, trascurando l'espansione termica dell'acqua, mediante una cessione reversibile di calore, p.e. isobara, all'acqua, in quantità

$$Q = -L$$

Calcoli di entropia – mulino di Joule

- Detta C_p la capacità termica della massa d'acqua, avremo dunque

$$C_p (T_2 - T_1) = -L$$

- Questa eq. ci permette di trovare la temperatura finale dell'acqua

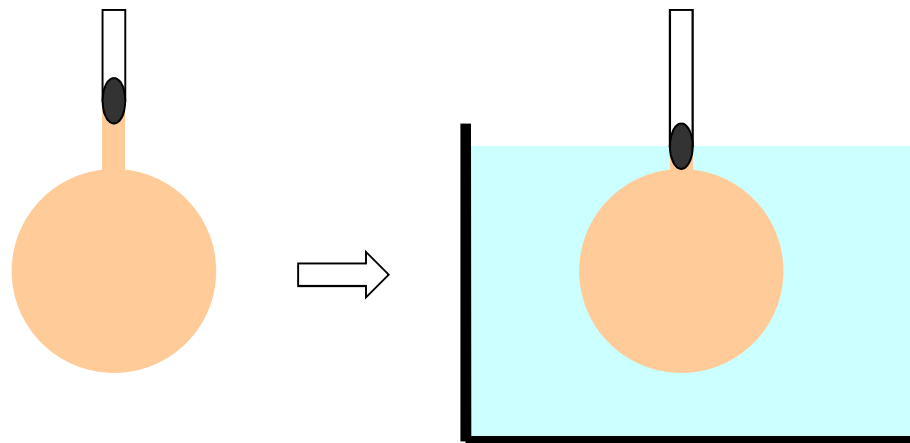
$$T_2 = T_1 - L/C_p > T_1$$

- La variazione di entropia, calcolata sulla trasformazione reversibile, è

$$\Delta S = \int_I^F \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{ib} = \int_I^F \frac{C_p}{T} dT = C_p \log \frac{T_2}{T_1} > 0$$

Calcoli di entropia – sistema e ambiente

- Un contenitore a pareti diatermiche contiene una mole di gas ideale. Il gas è separato dall'atmosfera libera da una goccia di mercurio (di massa trascurabile) che permette l'equilibrio di pressione tra gas e atmosfera. Il gas si trova inizialmente nello stato A a temperatura T_A e pressione p_A . Il contenitore viene quindi immerso in un termostato a temperatura $T_B < T_A$. Si attende quindi il raggiungimento del nuovo equilibrio termico B
- Si determinino gli scambi di lavoro e calore tra il gas (sistema) e il termostato (ambiente), la variazione di entropia di entrambi e di quella dell'universo



Calcoli di entropia – sistema e ambiente

- Poiché la pressione esterna è costante, il lavoro è dato da
- ed è negativo poiché il sistema diminuisce di volume e quindi assorbe lavoro meccanico
$$L = \int_{V_A}^{V_B} p_e dV = p_e (V_B - V_A) < 0$$
- Applicando l'eq. di stato in A e in B, poiché la pressione in entrambi gli stati è uguale alla pressione esterna, otteniamo

$$L = p_e V_B - p_e V_A = p_B V_B - p_A V_A = R(T_B - T_A)$$

Calcoli di entropia – sistema e ambiente

- Il calore scambiato si può calcolare usando il 1° principio:
- ove la variazione di energia interna è data da:

$$Q = \Delta U + L$$

- quindi:

$$\Delta U = C_v(T_B - T_A)$$

- Il segno del calore è negativo, in quanto il sistema cede calore al termostato, consistentemente col fatto che la temperatura del sistema diminuisce

Calcoli di entropia – sistema e ambiente

- Per trovare la variazione d'entropia del gas, occorre immaginare una trasformazione reversibile che colleghi gli stati A e B. Una tale trasformazione è facilmente individuata nella trasformazione isobara reversibile con estremi in questi stati. La variazione d'entropia del gas è quindi:

$$\Delta S_{gas} = \int_A^B \frac{\delta Q^{isobara}}{T} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{C_p dT}{T} = C_p \log \frac{T_B}{T_A} < 0$$

Calcoli di entropia – sistema e ambiente

- la variazione d'entropia dell'ambiente è tutta dovuta al termostato e si calcola immaginando una trasformazione reversibile che porti il termostato dallo stato iniziale a quello finale
- I due stati hanno la stessa pressione e temperatura e differiscono per un aumento dell'energia interna del termostato pari al calore Q_{term} assorbito, uguale ed opposto al calore Q ceduto dal sistema. Possiamo quindi immaginare che questo calore sia fornito al termostato in una trasformazione isoterma reversibile. La variazione d'entropia dell'ambiente è dunque:

$$\Delta S_{amb} = \frac{-Q}{T_B} = -C_p \frac{T_B - T_A}{T_B} = C_p \frac{T_A - T_B}{T_B} > 0$$

Calcoli di entropia – sistema e ambiente

- Posto $x = \frac{T_B - T_A}{T_A}$ e facendo uso della disuguaglianza analitica (valida per qualunque x diverso da 0)

$$\frac{e^x - 1}{x} > 1$$

- si dimostra facilmente che
- in accordo con il teorema generale sull'aumento d'entropia dell'universo $\Delta S_{sm} + \Delta S_{amb} \geq 0$