

Variazione di entropia in trasformazioni irreversibili

Per calcolare la variazione di entropia tra due stati di equilibrio connessi da una trasformazione irreversibile si sfrutta il fatto che l'entropia è una funzione di stato.

Allo scopo bisogna prima trovare una trasformazione reversibile tra gli stessi stati e poi calcolare la variazione di entropia utilizzando l'usuale equazione:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (21)$$

valida per trasformazioni reversibili.

ENTROPIA E SECONDO PRINCIPIO

In qualsiasi trasformazione termodinamica tra due stati di equilibrio, l'entropia dell'insieme costituito dal sistema più l'ambiente circostante non può mai diminuire.

Consideriamo due esempi di trasformazioni irreversibili ed uno di trasformazione reversibile.

1. Espansione libera

Si consideri un gas ideale che si espande liberamente in una camera dalle pareti adiabatiche. In tal caso:

$$L = 0 \text{ e } Q = 0 \Rightarrow \Delta E_{\text{int}} = 0 \Leftrightarrow T_i = T_f$$

Essendo la trasformazione irreversibile, dobbiamo scegliere una conveniente trasformazione reversibile tra gli stessi stati iniziale P_i e finale P_f .

Scegliamo un'espansione isoterma reversibile dallo stato P_i (p_i, V_i, T_i) allo stato P_f (p_f, V_f, T_f). Per la (21):

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{p_i}^{p_f} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_{p_i}^{p_f} dQ = \frac{Q}{T} = -\frac{L}{T}$$

Ricordando l'espressione del lavoro compiuto dall'ambiente sul sistema in una espansione isoterma, si ottiene:

$$\Delta S = -\frac{L}{T} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) > 0$$

Essendo nulli gli scambi di calore con l'ambiente esterno, la variazione di entropia dell'ambiente vale $\Delta S_a = 0$. In definitiva risulta:

$$\Delta S_{\text{TOT}} = \Delta S + \Delta S_a > 0$$

2. Conduzione del calore

Consideriamo due blocchi, entrambi di massa m e calore specifico c , inizialmente isolati ed a temperature T_1 e T_2 .

Una volta posti a contatto termico, alla fine essi si portano entrambi a temperatura T_e (con $T_1 < T_e < T_2$).

Il processo è irreversibile.

Scegliamo la seguente trasformazione reversibile tra gli stessi stati iniziale e finale. Si pone il blocco 1 successivamente a contatto termico con una serie di termostati a temperature T_1 , $T_1 + dT$, $T_1 + 2dT$, ..., $T_e - dT$, T_e ; ad ogni passaggio il blocco acquista una quantità di calore infinitesima:

$$dQ = m c dT.$$

Per la (21), assumendo c costante, si ha:

$$\Delta S_1 = S_{1,f} - S_{1,i} = \int_{P_{1,i}}^{P_{1,f}} \frac{dQ}{T} = m c \int_{T_1}^{T_e} \frac{dT}{T} = m c \ln \left(\frac{T_e}{T_1} \right)$$

Analogamente si può porre il blocco 2 successivamente a contatto termico con una serie di termostati a temperature T_2 , $T_2 - dT$, $T_2 - 2dT$, ..., $T_e + dT$, T_e ; ad ogni passaggio il blocco cede una quantità di calore infinitesima $dQ = m c dT$. La sua variazione di entropia è:

$$\Delta S_2 = S_{2,f} - S_{2,i} = \int_{P_{2,i}}^{P_{2,f}} \frac{dQ}{T} = m c \int_{T_2}^{T_e} \frac{dT}{T} = m c \ln \left(\frac{T_e}{T_2} \right)$$

La variazione di entropia dei due blocchi vale quindi:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m c \ln \left(\frac{T_e}{T_1} \right) + m c \ln \left(\frac{T_e}{T_2} \right) = m c \ln \left(\frac{T_e^2}{T_1 T_2} \right)$$

La temperatura di equilibrio si determina imponendo che il calore $Q_2 (< 0)$ ceduto dal blocco 2 sia uguale a quello $Q_1 (> 0)$ assorbito dal blocco 1, ossia:

$$Q_1 + Q_2 = mc(T_e - T_1) + mc(T_e - T_2) = 0$$

da cui:

$$T_e = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

Si può quindi scrivere:

$$\frac{T_e^2}{T_1 T_2} = \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} = \frac{4T_1 T_2 + (T_1 - T_2)^2}{4T_1 T_2} = 1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1 T_2} > 1$$

Di conseguenza:

$$\Delta S = mc \ln \left(\frac{T_e^2}{T_1 T_2} \right) > 0$$

Ponendo i due blocchi a contatto termico non si ha alcuna variazione dell'ambiente e quindi $\Delta S_a = 0$.

In definitiva risulta:

$$\Delta S_{\text{TOT}} = \Delta S + \Delta S_a > 0$$

3. Compressione isoterma lenta

Consideriamo un gas ideale nel solito cilindro dotato di pistone a contatto termico con un termostato a temperatura T .

Comprimendo lentamente il gas, realizziamo una trasformazione quasi statica che è anche reversibile (in assenza di attriti) dallo stato iniziale P_i a quello finale P_f .

Nella compressione il gas deve cedere calore al termostato per prevenire un aumento di temperatura. Quindi $Q < 0$ e, per la (21), l'entropia del sistema risulta:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{P_i}^{P_f} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_{P_i}^{P_f} dQ = \frac{Q}{T} < 0$$

Durante la compressione tutto il calore ceduto dal sistema viene assorbito dal termostato e pertanto $Q' = -Q > 0$. La variazione di entropia del termostato (ambiente) è quindi:

$$\Delta S_a = \frac{Q'}{T} > 0$$

In definitiva la variazione risultante del sistema gas + ambiente (termostato) vale:

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S + \Delta S_a = \frac{Q}{T} + \frac{Q'}{T} = 0$$

Si definisce *universo* il sistema complessivo risultante dall'unione del sistema considerato e dell'ambiente circostante.

Dagli esempi precedenti si può concludere che in un qualunque processo termodinamico la variazione totale dell'entropia dell'universo vale:

$$\underline{\Delta S_{TOT} \geq 0} \quad (23)$$

dove il segno di uguaglianza si riferisce a processi reversibili e quello di disuguaglianza vale per i processi irreversibili.

Quest'ultima rappresenta la formulazione più generale del secondo principio della termodinamica.

PROCESSI CHE VIOLANO IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

1. Compressione libera

Immaginiamo di rimuovere un setto mobile che separa la parte di un recipiente contenente un gas perfetto da una in cui si è fatto il vuoto.

Le molecole diffondono nella metà vuota del recipiente e alla fine il gas riempie omogeneamente l'intero recipiente.

Cosa impedisce alle molecole di ritirarsi in una metà del contenitore (*compressione libera*)?

Possiamo sfruttare la formula precedentemente trovata per la variazione di entropia di un gas che esegue una espansione libera (valida in quanto quest'ultimo processo è esattamente l'inverso di quello in esame). Ossia:

$$\Delta S = n R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

da cui si vede che, essendo $V_f < V_i$, si otterrebbe $\Delta S < 0$. Siccome il processo avviene senza variazioni di entropia dell'ambiente circostante ($\Delta S_a = 0$), ciò implicherebbe:

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S + \Delta S_a < 0$$

in disaccordo con la (23). Quindi:

la formulazione del secondo principio della termodinamica in termini di entropia proibisce la compressione libera.

2. Trasformazione integrale di calore in lavoro in processi ciclici

Un motore perfetto dovrebbe eseguire un ciclo monoterme acquistando una quantità di calore $Q (> 0)$ dall'unico termostato (ambiente) a temperatura T e trasformandola integralmente in lavoro.

L'ambiente, cedendo calore $Q' = -Q (< 0)$, avrebbe una variazione di entropia:

$$\Delta S_a = \frac{Q'}{T} < 0$$

D'altra parte in un ciclo la variazione di entropia del sistema (sostanza di lavoro) deve essere nulla. In conclusione:

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S + \Delta S_a = \Delta S_a < 0$$

in disaccordo con la (23). Quindi:

un motore perfetto viola il secondo principio della termodinamica nella formulazione in termini di entropia.

3. Trasferimento di calore da un corpo freddo ad uno caldo

Se esistesse un frigorifero perfetto, la variazione di entropia del sistema sarebbe ancora nulla, ma l'ambiente (i due termostati) cederebbe al sistema una quantità di calore $Q_2 = Q$ (< 0) alla temperatura più bassa T_2 , assorbendo una quantità di calore $Q_1 = -Q$ (> 0) alla temperatura più alta T_1 .

La variazione di entropia dell'ambiente varrebbe quindi:

$$\Delta S_a = \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{|Q|}{T_2} + \frac{|Q|}{T_1} < 0$$

Pertanto:

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S + \Delta S_a = \Delta S_a < 0$$

violando la (23). Di conseguenza *un frigorifero perfetto non può mai essere realizzato.*

ENTROPIA E PROBABILITA' — RELAZIONE DI BOLTZMANN

La grandezza microscopica associata all'entropia è la probabilità dei diversi modi di ordinare le molecole del sistema.

L'evoluzione spontanea di un sistema isolato verso stati di maggior entropia, discussa nei precedenti esempi, corrisponde alla tendenza di un qualunque sistema, in assenza di perturbazioni esterne, a portarsi nello stato che ha la maggiore probabilità termodinamica.

1. Espansione libera

Un gas che occupa inizialmente solo una parte di un contenitore, una volta libero di espandersi va ad occupare pressoché omogeneamente tutto il volume disponibile.

Come descrivere questo fatto da un punto di vista microscopico?

Un *microstato* del gas è caratterizzato dal fatto di sapere, per ciascuna molecola, se si trova nella parte sinistra del contenitore o in quella di destra.

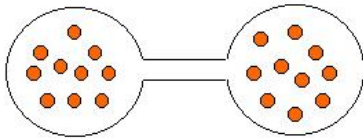
Un *macrostato* (o *configurazione*) può essere definito dal numero di molecole che si trovano a sinistra e di quelle che sono a destra.

Fissato un certo microstato, ad esso corrisponde un dato (unico) macrostato.

Ad ogni macrostato corrispondono diversi microstati. Si chiama *molteplicità* (indicata con w) il numero di microstati che appartengono ad un dato macrostato.

GAS IN UN CONTENITORE SUDDIVISO IN DUE PARTI

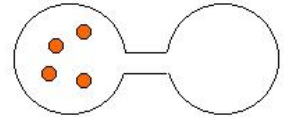
- Grande numero di molecole identiche
Come si distribuiscono ?



- Circa il 50% in entrambe le parti
- Perché?

- Sinistra:
A, B, C, D

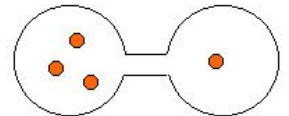
Destra:



molteplicità : 1

- A, B, C
- A, B, D
- A, C, D
- B, C, D

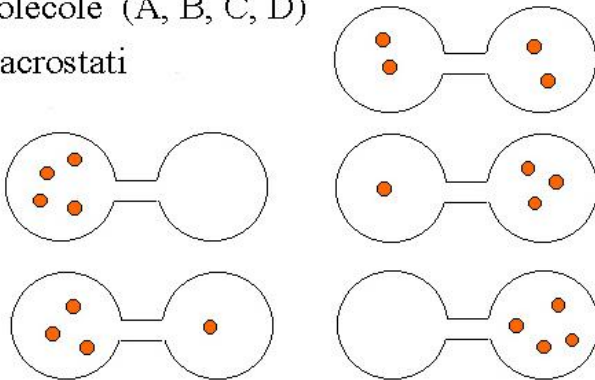
D
C
B
A



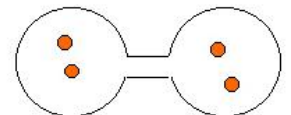
molteplicità : 4

Quattro molecole identiche

- 4 molecole (A, B, C, D)
- 5 macrostati



- Sinistra: Destra:
- A, B C, D
- A, C B, D
- A, D B, C
- B, C A, D
- B, D A, C
- C, D A, B



molteplicità : 6

| Macrostato | Sinistra | Destra | Molteplicità | Probabilità |
|------------|----------|--------|--------------|-------------|
| 1 | 4 | 0 | 1 | 1/16 |
| 2 | 3 | 1 | 4 | 4/16 |
| 3 | 2 | 2 | 6 | 6/16 |
| 4 | 1 | 3 | 4 | 4/16 |
| 5 | 0 | 4 | 1 | 1/16 |
| | | | 16 | 1 |

Non essendoci ragioni a priori per cui qualcuno dei microstati sia privilegiato, ci si deve aspettare che il sistema passi mediamente lo stesso tempo in ciascuno di essi. Quindi:

la probabilità di trovare il sistema in un particolare macrostato è proporzionale alla molteplicità di quel macrostato.

In particolare la probabilità di trovare il sistema nell'*i*-esimo macrostato vale:

$$P_i = \frac{w_i}{w_T}$$

Nel caso considerato i vari macrostati hanno una probabilità data nella precedente tabella.

Il macrostato 3, cui corrisponde una distribuzione più uniforme delle molecole su tutto il volume del recipiente, ha una maggiore molteplicità e quindi una maggiore probabilità.

Aumentando il numero di molecole, si procede con l'aiuto del calcolo combinatorio.

Con 100 molecole si hanno in totale $w_T = 2^{100} = 1.3 \times 10^{30}$ microstati possibili, di cui ben 10^{29} microstati corrispondono a distribuzioni di fatto uniformi tra le due metà dei recipienti (mentre continua ad essere $w = 1$ la molteplicità del macrostato caratterizzato da una parte del recipiente completamente vuota).

Per un numero di molecole dell'ordine del numero di Avogadro (10^{24}) praticamente tutti i microstati corrispondono a macrostati di sostanziale equisuddivisione delle molecole tra le due metà del contenitore.

In conclusione:

il gas riempie gradualmente tutto il volume a sua disposizione per un fatto probabilistico, dal momento che gran parte dei possibili microstati corrisponde a questa configurazione macroscopica.

Il macrostato cui è associato il maggior numero di microstati viene chiamato *stato di equilibrio*.

D'altra parte lo stato di equilibrio in cui il sistema viene a trovarsi alla fine di ogni trasformazione spontanea è caratterizzato dal massimo valore dell'entropia.

Si può quindi stabilire un parallelismo tra la molteplicità w di un certo stato del sistema e l'entropia S di quel sistema in quel dato stato. Secondo la *relazione di Boltzmann* si ha infatti :

$$\underline{S = k \ln w} \quad (24)$$

dove k è la già incontrata costante di Boltzmann.

2. Conduzione del calore

Due corpi a temperatura T_1 e T_2 , una volta posti a contatto termico, si portano alla stessa temperatura di equilibrio T_e .

Occorre considerare la distribuzione delle molecole, non più rispetto alla posizione, ma rispetto al modulo della velocità.

Esaminiamo due diversi macrostati del sistema costituito dall'unione dei due corpi.

Macrostat A (subito dopo il contatto termico): tutte le molecole veloci da una parte del sistema, tutte quelle lente dall'altra.

Macrostat B (all'equilibrio): molecole veloci e molecole lente uniformemente distribuite nel sistema dei due corpi uniti.

Il macrostat A è caratterizzato da una bassa molteplicità e quindi da bassa probabilità mentre il macrostat B è molto più probabile ($w_A \ll w_B$).

Quindi il sistema evolve da uno stato di bassa probabilità ad uno di probabilità molto più alta.

3. Agitazione del caffè in una tazzina

Roteando un cucchiaino, agiamo il caffè in una tazza. Una volta rimosso il cucchiaino, la rotazione del caffè, dopo un po', cessa.

Stavolta occorre considerare la distribuzione delle molecole rispetto alla direzione del vettore velocità.

Esaminiamo due diversi macrostati del sistema.

Macrostatto A (stato iniziale): il caffè è macroscopicamente in moto di rotazione e le sue molecole hanno un moto prevalentemente orientato secondo la direzione di rotazione.

Macrostatto B (stato finale): il sistema è macroscopicamente in quiete e le molecole sono animate dal moto di agitazione termica con direzioni completamente casuali.

Evidentemente:

$$w_A \ll w_B$$

Anche in questo caso il sistema evolve da uno stato di bassa probabilità ad uno di probabilità molto più alta.

In questo esempio lo stato finale B, che, per la (24), ha la più alta entropia, è certamente più disordinato a causa dei moti di natura puramente casuale che caratterizzano le molecole del sistema.

Al contrario lo stato iniziale A, che, per la (24), ha la più bassa entropia, è chiaramente più ordinato in quanto le molecole hanno un moto d'insieme con una direzione privilegiata (quella di rotazione).

Si può quindi concludere che:

l'entropia è una misura dello stato di disordine del sistema.