

Lezione XXXI

(Termodinamica:

Concetto di Entropia, Esercizi

Legame fra termodinamica e
dinamica)



FRUIZIONE E UTILIZZO DEI MATERIALI DIDATTICI

- ➔ **E' vietata** la **copia**, la **rielaborazione**, la **riproduzione** dei contenuti e immagini presenti nelle lezioni in qualsiasi forma
- ➔ **E' inoltre vietata** la **diffusione**, la **redistribuzione** e la **pubblicazione** dei contenuti e immagini, incluse le registrazioni delle videolezioni con qualsiasi modalità e mezzo non autorizzati espressamente dall'autore o da Unica

Entropia

Proveremo adesso a formulare il **II Principio in una forma più quantitativa**.

Supponiamo che un corpo caldo e un corpo freddo vengano messi a contatto.

Dopo un certo intervallo di tempo, essi raggiungeranno l'equilibrio termico, si porteranno cioè alla stessa temperatura.

Durante il processo non vi è perdita di energia del sistema nel suo insieme, tuttavia il sistema nel suo insieme ha perso la sua capacità a compiere lavoro, infatti prima di essere messi a contatto i due corpi potevano costituire i due termostati di una macchina termica.

Vista in questi termini, la cosa assume un significato interessante: la capacità di un sistema termodinamico a compiere lavoro non dipende dalla sua energia interna.

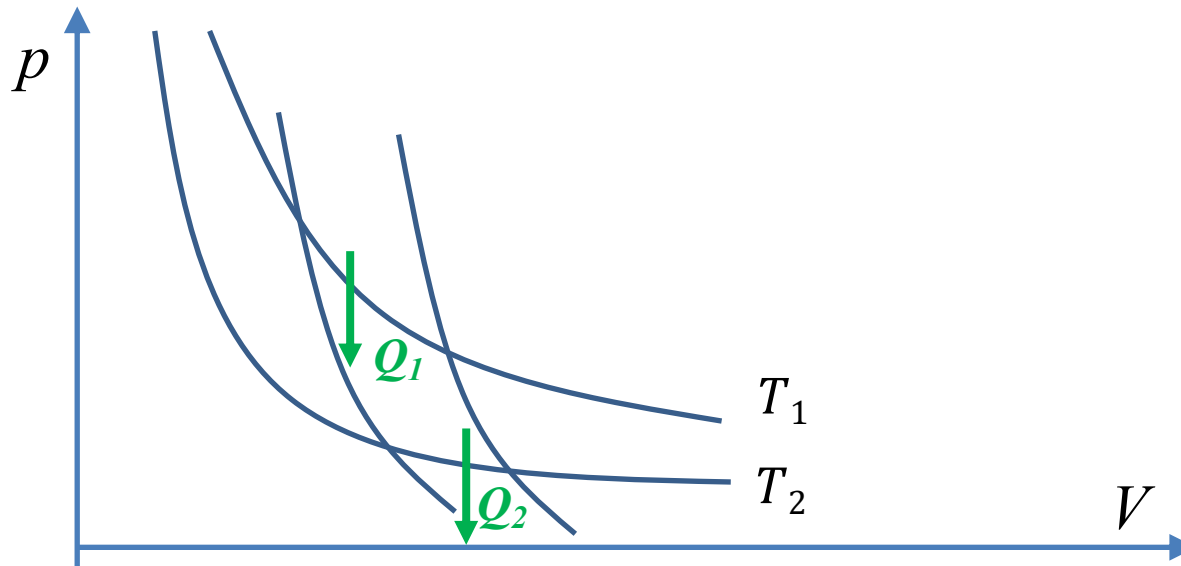
Cosa che era ben diversa, in meccanica, nel caso dell'energia potenziale di un sistema.

Occorre quindi definire una nuova grandezza fisica che **descriva la capacità di un sistema a compiere lavoro**. Questa nuova grandezza fisica è l' **Entropia**

Per dare una definizione operativa di questa nuova grandezza fisica, ricordiamo che abbiamo visto che per due trasformazioni isoterme reversibili limitate da due adiabatiche vale la relazione:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1} \quad \rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Dove Q è il calore assorbito in un processo isoterma alla temperatura T



In un Ciclo di Carnot, il calore **viene assorbito** alla temperatura T_1 e **viene ceduto** alla temperatura T_2

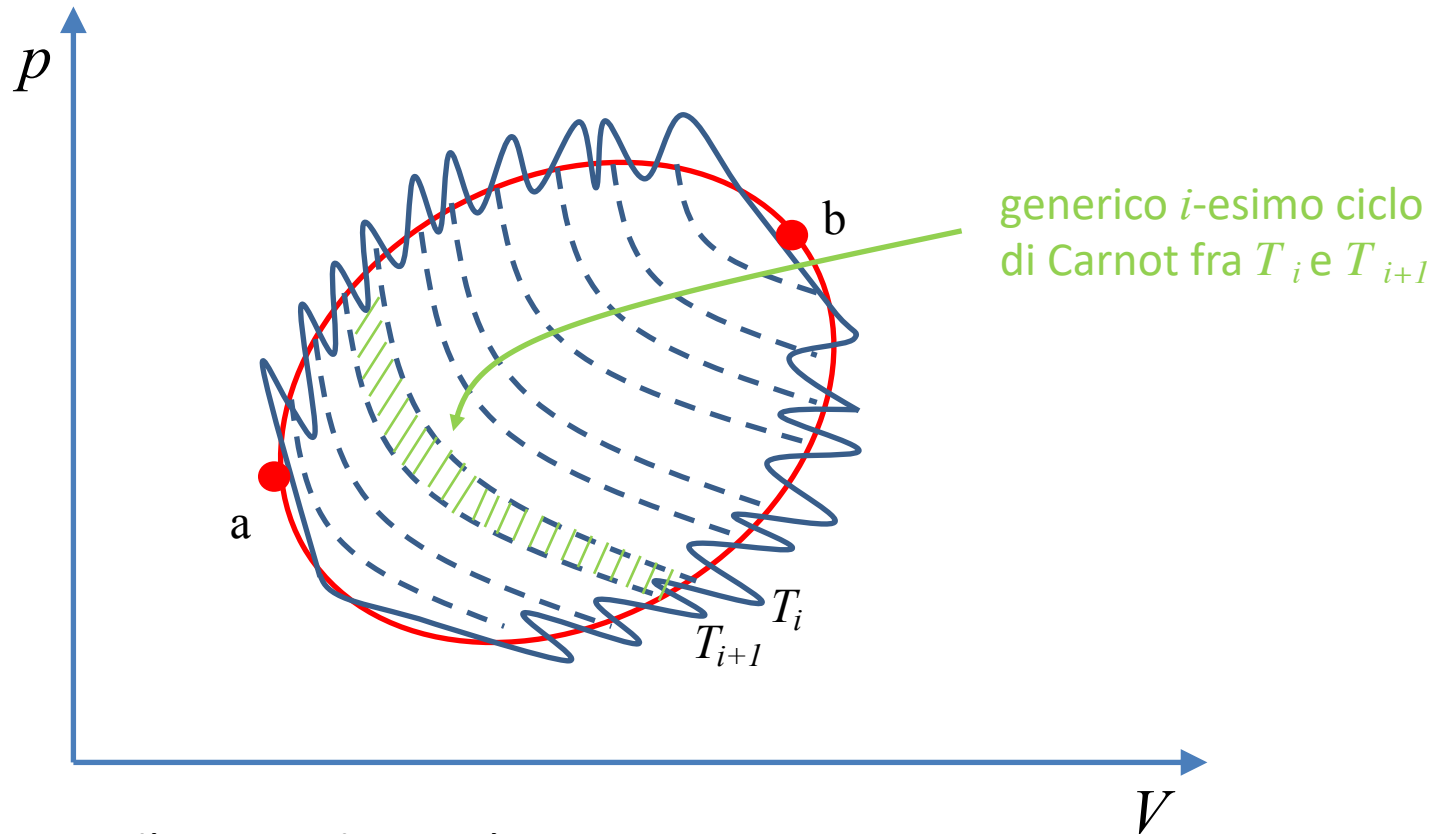
Quindi nel Ciclo di Carnot **esiste una differenza di segno** fra Q_1 e Q_2

Descrivendo allora Q_1 e Q_2 **con i loro segni**, in **un Ciclo di Carnot** risulta:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Cioè la somma delle quantità Q / T per un Ciclo di Carnot è **nulla**

Si dimostra che un qualsiasi ciclo reversibile può essere approssimato ad un gruppo di cicli di Carnot che si svolgono fra coppie di temperature T_i e T_{i+1}



Di conseguenza per l'intero ciclo si avrà

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Più grande è il numero di cicli infinitesimi di cui componiamo il nostro ciclo, migliore sarà la nostra approssimazione e poiché l'integrale è il limite di una sommatoria, scriveremo:

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} = 0$$

dove il simbolo \oint indica che l'integrale è riferito ad un ciclo.

Se l'integrale in un ciclo reversibile chiuso di questa quantità è zero, l'integrale fra due qualsiasi punti **a** e **b** del ciclo sarà dipendente solo dalla posizione di **a** e di **b**, cioè dallo stato termodinamico del sistema in **a** e in **b**

Abbiamo quindi trovato una proprietà del sistema che dipende solo dallo stato del sistema e non da come ci si arriva

Definiremo questa quantità **Entropia S del sistema.**

Risulta che il **cambiamento di Entropia S in un ciclo reversibile chiuso è nullo.**

**Questa grandezza rappresenta la capacità del sistema a compiere
lavoro tramite un processo reversibile**

**Il suo valore dipende solo dallo stato del sistema:
quindi l'Entropia è una variabile di stato**

Si dimostra invece che nel caso **irreversibile** la variazione di Entropia in un ciclo non è nulla.

La variazione di Entropia in un ciclo irreversibile è sempre positiva e questo
corrisponde ad una perdita netta di capacità del sistema a compiere lavoro.

Arriviamo così al seguente nuovo (terzo) enunciato del II Principio della Termodinamica:

Ogni processo naturale (i processi naturali sono tutti irreversibili) avviene solo nella direzione tale da causare un aumento della Entropia dell'insieme «sistema + ambiente»

Nel caso di un sistema isolato, l' Entropia tende ad aumentare.

E anche vero che tutti i processi naturali avvengono spontaneamente nella direzione in cui aumenta il *disordine*. Ci si aspetta quindi una **connessione fra l'Entropia e il grado di disordine di un sistema.**

La meccanica statistica dimostra che questa relazione è data dalla:

$$S = k \ln w$$

dove:

S = Entropia del sistema

k = Costante di Boltzman

w = probabilità che il sistema si trovi in un dato stato microscopico

**Questa relazione crea una corrispondenza fra un proprietà macroscopica, l'Entropia,
e una proprietà microscopica, la probabilità.**

Esempi di Esercizi

Esempio 1

Un gas in una camera esegue il ciclo riportato in Figura. Vale che $Q_{AB} = 4,77$ cal è la quantità di calore che il sistema ha scambiato nel tratto AB, la trasformazione da B a C è adiabatica e il lavoro compiuto in un ciclo è $L_{BCA} = 15,0$ J.

Domanda: Quanto vale il calore scambiato dal sistema nel tratto CA ?

Siccome $U(fin) - U(ini) = 0$, dal 1.o Principio della Termodinamica [$U(fin) - U(ini) = Q - L$] segue che

$$Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} - L_{ABC} = 0$$

E quindi:

$$Q_{CA} = -Q_{AB} - Q_{BC} + L_{ABC}$$

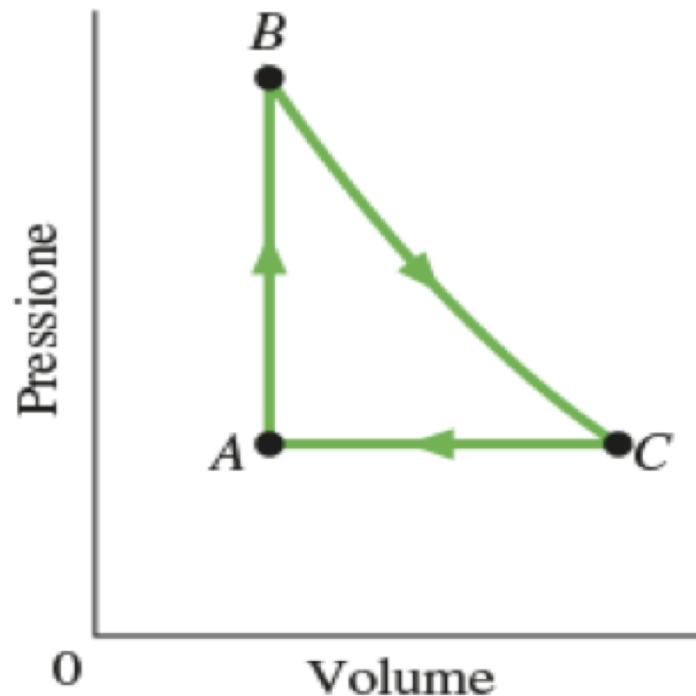
Ma siccome $B \rightarrow C$ è adiabatica $Q_{BC} = 0$

e pertanto:

$$Q_{CA} = L_{ABC} - Q_{AB}$$

Prima di ricavare Q_{CA} il valore di L_{ABC} va convertito da Joule in cal

$$Q_{CA} = (15,0 \text{ J} / 4,184 \text{ J/cal}) - 4,77 \text{ cal}$$



Esempio 2

Una macchina di Carnot lavora tra due sorgenti alle temperature $T_1 = 273,0 \text{ K}$ e $T_2 = 373,0 \text{ K}$. Durante un ciclo della macchina viene ceduta una quantità di calore $|Q_1| = 398,5 \text{ kcal}$ alla sorgente fredda.

Domanda a: Quale è il rendimento η della macchina ?

Domanda b: Quale è il lavoro L compiuto in un ciclo ?

a) Per definizione di rendimento η di una macchina termica operante fra due temperature T_+ e T_- siccome in questo caso $T_+ = T_2$ mentre $T_- = T_1$, vale che

$$\eta = 1 - T_-/T_+ = 1 - T_1/T_2 = 0,2681$$

b) In generale, per definizione di rendimento η di una macchina termica vale anche $\eta = L / |Q_+|$ ove Q_+ è la quantità di calore assorbita alla temperatura più alta. Da cui

$$L = |Q_+| \eta = |Q_+| * [1 - T_1/T_2]$$

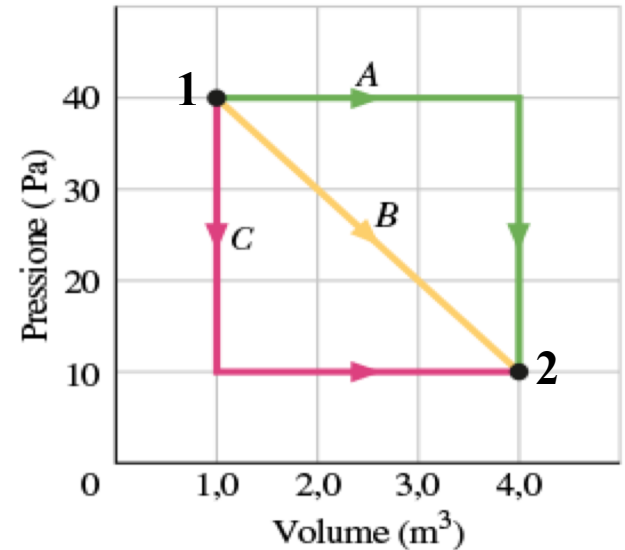
D'altro canto nel ciclo di Carnot sappiamo valere $|Q_+| / T_+ = |Q_-| / T_-$ e quindi

$$\begin{aligned} L &= |Q_+| [1 - T_1/T_2] = |Q_-| * [T_+/T_-][1 - T_1/T_2] = |Q_1| * [T_2/T_1][1 - T_1/T_2] = \\ &= |Q_1| (T_2/T_1 - 1) = 146,0 \text{ kcal} \end{aligned}$$

Esempio 3

Nel passare da uno stato **1** ad uno stato **2** un gas si espande da $V_1 = 1,0 \text{ m}^3$ a $V_2 = 4,0 \text{ m}^3$, mentre la sua pressione diminuisce da $p_1 = 40 \text{ N/m}^2 = 40 \text{ Pa}$ a $p_2 = 10 \text{ N/m}^2 = 10 \text{ Pa}$.

Domanda: Quanto lavoro \mathcal{L}_A , \mathcal{L}_B , \mathcal{L}_C è compiuto dal gas se la trasformazione avviene lungo i percorsi A, B o C indicati in figura ?



Vale sempre che il lavoro $L_{1 \rightarrow 2}$ è pari all'area sottesa sotto la trasformazione nel piano P-V (pressione-Volume), ossia

$$\mathcal{L}_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 p dV$$

Allora

$$\mathcal{L}_A = \int_1^2 p dV = p_1 * (V_2 - V_1) = \text{area rettangolo} = 120 \text{ J}$$

$$\mathcal{L}_B = \int_1^2 p dV = (1/2) * (p_1 + p_2) * (V_2 - V_1) = \text{area trapezio retto} = 75 \text{ J}$$

$$\mathcal{L}_C = \int_1^2 p dV = p_2 * (V_2 - V_1) = \text{area rettangolo} = 30 \text{ J}$$

Esempio 4

Le cascate del Niagara hanno un'altezza del salto di acqua pari a $H = 48,5$ m.

Domanda: In assenza di altri fenomeni, di quale valore ΔT dovrebbe crescere la temperatura dell'acqua fra l'inizio e la fine del salto, ricordando che il calore specifico dell'acqua è pari a $c = 4,184$ J/(g °C) e $g = 9,8$ m/s² ?



Supponendo che tutta l'energia meccanica dell'acqua si trasformi in calore che riscalda l'acqua stessa, se consideriamo un volumetto dm infinitesimo di acqua, essa avrà una energia meccanica

$$dE_{\text{mecc}} = dm g H$$

mentre per riscaldare di ΔT quello stesso volumetto di acqua serve un calore

$$dQ = dm c \Delta T$$

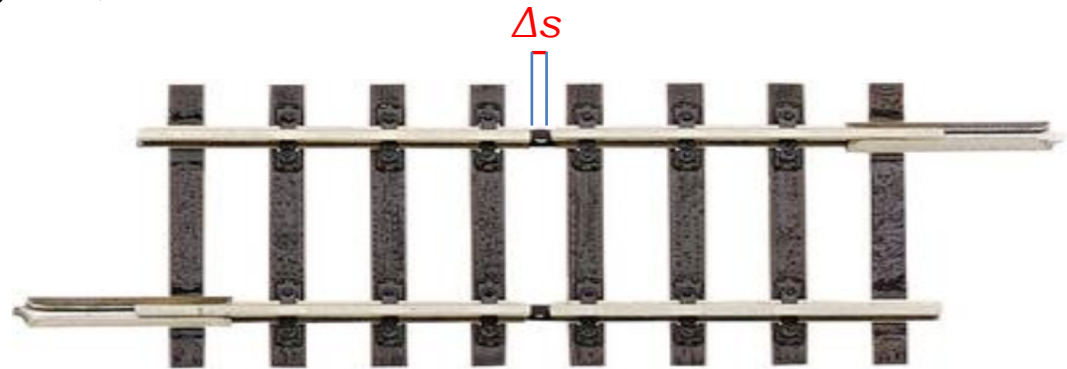
Uguagliando le due espressioni si ottiene:

$$\Delta T = (g/c) H = 0,12 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Esempio 5

Alcuni binari ferroviari di acciaio (coefficiente medio di dilatazione termica $\alpha = 11 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$) vengono installati quando la temperatura è $T_i = 0 \text{ }^\circ\text{C}$. In tali condizioni il singolo pezzo di binario è lungo $s_b = 12,0 \text{ m}$.

Domanda: Quanto lunga deve essere l'intercapedine Δs (espressa in centimetri) tra due pezzi di binario successivi per evitare compressioni fra i due binari anche qualora la temperatura salisse a $T_f = 42 \text{ }^\circ\text{C}$?



La legge di *dilatazione termica lineare* dei solidi si scrive

$$\Delta s = \alpha s(T_{ini}) [T_{fin} - T_{ini}]$$

Affinché due pezzi adiacenti di binario NON sviluppino forze di compressione quando la temperatura raggiunge $T = T_f$, la loro separazione minima Δs (in condizioni di temperatura $T = T_i$) deve essere

$$\Delta s_{\min} = \alpha s_b(0 \text{ }^\circ\text{C}) [T_f - T_i] = 11 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C} * 12,0 * 10^2 \text{ cm} * (42 - 0) \text{ }^\circ\text{C} = 0,55 \text{ cm}$$

Interpretazione microscopica di grandezze termodinamiche:

ρ, p, T, U

Nello sviluppo della cosiddetta «teoria cinetica dei gas»,
si assume che in un gas perfetto (o ideale)
si possano trattare gli urti fra le molecole e contro le pareti
assimilandoli ad urti fra
«biglie completamente elastiche»

Interpretazione di Densità

Dette:

m = massa delle singole molecole di gas perfetto

n = numero di molecole per unità di volume

Vale che:

La densità di massa ρ (ossia la massa per unità di volume) è data da

$$\rho = m n$$

Interpretazione della Pressione

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2}{N}$$

rappresenta il valore medio di v_x^2 per tutte le N particelle del gas

Per ogni particella si ha: $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Inoltre, poiché le particelle si

muovono a caso si ha: $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ e quindi il valore di ognuno è pari a 1/3 del valor medio di v^2 .

Quindi:

$\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$ è il **valore quadratico medio della velocità delle N particelle del gas**

Si dimostra che la **pressione** esercitata da quel gas è data da:

$$p = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$$

Interpretazione della Temperatura

l'energia cinetica di traslazione delle molecole di un gas è direttamente proporzionale alla temperatura T del gas

Si può scrivere per una singola molecola che l'energia cinetica media è :

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k T$$

dove k è una costante universale denominata **costante di Boltzman**, dove:

$$k = \frac{R}{N_{Av}} \quad \text{con } N_{Av} = \text{numero di Avogadro}$$

Interpretazione della Energia Interna

Abbiamo descritto le molecole di un gas ideale come delle biglie perfettamente elastiche. Durante gli urti quindi le molecole non rimangono deformate, e poiché gli urti sono istantanei, non c'è nessun accumulo di energia potenziale nelle biglie.

Quindi in un gas non c'è energia potenziale interna. L'energia interna è tutta energia di movimento: energia cinetica.

Abbiamo visto che l'energia cinetica media per molecola è $\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k T$ così che

l'energia interna U di un gas contenente N molecole è data da (siccome $N = n_{\text{moli}} N_{Av} = n_{\text{moli}} R/k$):

$$U = \frac{3}{2} N k T = \frac{3}{2} n_{\text{moli}} R T$$

*l'energia interna di un gas dipende **solo** dalla temperatura e non dal volume o dalla pressione.*