

100

2) irreversibilità termodinamica in cui un processo che transita dallo stato A allo stato B, torna poi nello stato A senza ripercuotere gli stati intermedi toccati in precedenza.



Un processo si dice irreversibile invece se non esiste un processo inverso che riassume gli effetti associati del primo. Un processo si dice ciclico quando lo stato iniziale coincide con lo stato finale. Quindi:

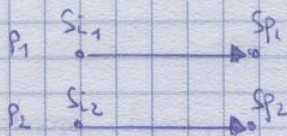
$S_i = S_f$



In un processo di questo tipo la variazione di qualsiasi proprietà risulta essere nulla. Quindi per esempio in un processo ciclico, abbiamo:

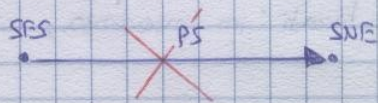
$\Delta U = 0$

Due o più processi si dicono equivalenti fra loro quando hanno gli stati finale e iniziale uguali.



$S_{i1} = S_{i2}$  e  $S_{f1} = S_{f2}$

Questo è valido per quanto riguarda i processi spontanei. Per i processi non spontanei la condizione diventa quella che gli stati iniziali e finali posseggono gli stessi effetti complessivi. Abbiamo visto che è un processo irreversibile un tale processo andare da uno stato di non equilibrio verso uno stato di equilibrio stabile. L'irreversibilità è quindi legata in qualche modo ai processi di rilassamento spontaneo verso stati di equilibrio stabile che non possono essere recuperati. Esiste un teorema il quale afferma che, se si considera per un sistema uno stato di equilibrio stabile e uno stato di non equilibrio, non è possibile realizzare un processo spontaneo che ci permetta di passare dal primo al secondo. Si ricavi infatti che i processi spontanei non lasciano effetti sull'ambiente, ma gli stati di equilibrio stabile non possono essere abbandonati senza lasciare tracce sull'ambiente. Quindi:



Un importante corollario di questo teorema è che un processo spontaneo che ci permetta di passare da uno stato di non equilibrio a uno stato di equilibrio stabile è irreversibile. Da tutta ciò si ricava il secondo principio della termodinamica, nell'enunciato di Clausius, il quale afferma che i processi irreversibili sono processi spontanei da

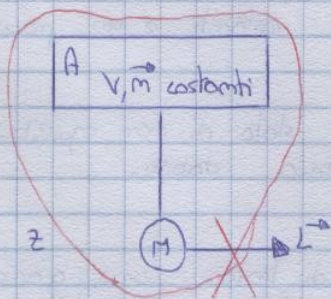


stati di non equilibrio a stati di equilibrio stabile. Esiste poi un altro teorema che va sotto il nome di **enunciato di Kelvin**. Prima di enunciare questa enunciazione vediamo il **principio di minima energia**, il quale afferma, uno stato di equilibrio stabile è quello stato che possiede energia interna minima. Formalmente si scrive:

$$\forall \{S, V, \vec{m}\} \exists! A \in SES: U_0 \leq U_0' \quad \forall A_0' \in SVE$$

L'enunciato di Kelvin afferma che dato un qualunque sistema a componenti e volume costanti in stato di equilibrio stabile, non esiste una macchina che, interagendo con esso, possa effettuare un processo meccanico, ovvero non esiste una **macchina del moto perpetuo di seconda specie** che per l'appunto non esista a partire da un sistema a componenti e volume costanti.

$$z = A \cup \Pi$$



Si noti che la macchina  $\Pi$  deve essere ciclica. Dimostriamo quanto appena detto. Supponiamo per assurdo che tale macchina esista. Abbiamo:

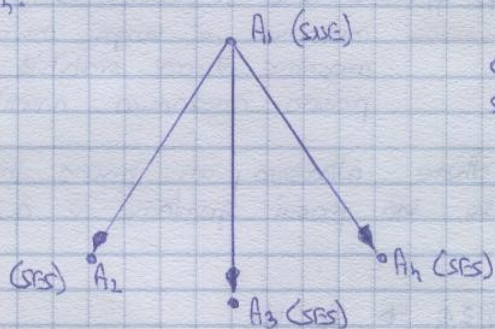
$$(U_2 - U_1)^A + (U_2 - U_1)^\Pi = (U_2 - U_1)^z = -L \rightarrow$$

$$\text{con } L > 0. \text{ Quindi: } (U_2 - U_1)^A + (U_2 - U_1)^\Pi < 0$$

Si noti però che la macchina  $\Pi$  è ciclica e quindi:  $(U_2 - U_1)^\Pi = 0 \Rightarrow (U_2 - U_1)^A \leq 0$

$$\Downarrow_A U_2 \leq U_1 \quad \text{(ASSURSO)!!!}$$

Per lo stato 1 è uno stato di equilibrio stabile, e quindi abbiamo ottenuto un nuovo stato 2 avente minore energia interna. Questa cosa è assurda. Consideriamo ora un generico sistema A che si trovi inizialmente in uno stato di non equilibrio A, dotato di energia interna  $U_1$ . Siamo poi  $\alpha, \beta, \gamma$  tre processi meccanici a volume e composizione costanti. Un processo meccanico a volume e composizione costanti prende il nome di **processo meccanico reversibile**. Supponiamo che tramite questi tre processi ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) si raggiungano rispettivamente gli stati di equilibrio stabile  $A_2, A_3, A_4$ .



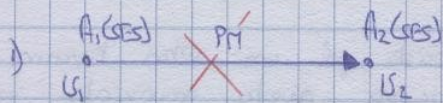
Chiaramente  $U_2, U_3, U_4 < U_1$ . Quindi possiamo scrivere:

$$L_{1 \rightarrow i}^A = U_1 - U_i$$

Quindi le massimo lavoro solubile dal sistema, sono questo legato al processo meccanico reversibile che porta il mio sistema da uno stato di non equilibrio a uno stato di equilibrio stabile. In essere più precisi la capacità di compiere lavoro di un sistema che si trova in uno stato di equilibrio stabile è nulla, qualsiasi sia l'energia interna del sistema. L'energia  $U$  quindi non rappresenta la capacità del sistema di compiere lavoro. Infatti non esiste il modo di usare  $U$  in un processo meccanico, ne tutta, ne parte. Giunti a questo punto possiamo quindi affermare che:



12



Non esiste un processo meccanico che fa transitare il sistema da uno stato  $A_1$  di equilibrio stabile con energia interna  $U_1$  ad un altro stato di equilibrio stabile  $A_2$  con energia interna  $U_2 < U_1$ .



con  $U_2 < U_1$ . Anche qui il discorso è analogo a quello precedente.

Definiamo la **disponibilità adiabatica**, che indichiamo con  $\psi$ , come il massimo lavoro che il sistema può compiere attraverso un processo meccanico a volume e massa costanti. Sappiamo che un processo meccanico a volume e massa costanti è un processo meccanico reversibile. Quindi possiamo scrivere:

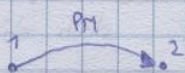
$$\psi \triangleq \left( L_{1 \rightarrow 0}^{A \rightarrow} \right)_{PMR}$$

dove 1 è uno stato di non equilibrio e zero è uno stato di equilibrio stabile.

La disponibilità adiabatica viene introdotta nel tentativo di trovare una grandezza che esprima la capacità di un sistema di compiere lavoro. La disponibilità adiabatica è una proprietà del sistema ed è quindi una funzione di stato, è estensiva, ed è sempre positiva o al massimo uguale a zero. Quindi:

$$\psi > 0 \quad \text{e} \quad \psi = 0 \quad \text{se siamo in uno stato di equilibrio stabile.}$$

Inoltre  $\psi$  non si conserva. Si noti infatti che:



$$\left( U_2 - U_1 \right)^A = -L^A \leq (\psi_2 - \psi_1)$$

e cioè il lavoro svolto da un processo meccanico è sempre minore o uguale al massimo lavoro sfrigibile attraverso un processo meccanico reversibile.

Quindi il massimo o il minimo lavoro si ottiene attraverso un processo in genere reversibile. In particolare se il sistema è isolato, subisce solo processi spontanei e quindi  $L^A = 0$ . Pertanto:

$$U_2 - U_1 = 0 \Rightarrow U_2 = U_1 \quad \text{e} \quad \psi_2 - \psi_1 \leq 0 \Rightarrow \psi_2 \leq \psi_1$$

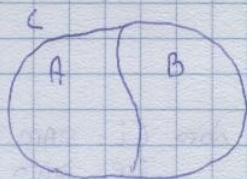
In sistemi la disponibilità adiabatica tende a decrescere anche quando l'energia interna resta costante. Quindi si dimostra che:

$$\left( L_{1 \rightarrow 2}^{A \rightarrow} \right)_{PMR} \leq \psi_2 - \psi_1$$

Consideriamo ora un sistema  $C$  che partizioniamo in due sottosistemi  $A$  e  $B$ . Otteniamo:



$C = A \cup B$



Supponiamo che il sottosistema A si trovi nello stato di equilibrio stabile  $A_1$  e B nello stato di equilibrio stabile  $B_1$ , mentre il sistema complessivo C si trovi nello stato di non equilibrio  $C_1$ . Allora:

$\psi_1^A = \psi_1^B = 0$  e  $\psi_1^C \neq 0 \Rightarrow \psi_1^A + \psi_1^B \neq \psi_1^C$

Abbiamo quindi dimostrato che  $\psi$  non è additiva. Poniamo ora dell'energia disponibile. Prima però definiamo il concetto di **serbatoio di calore**. Il serbatoio di calore è un sistema che si trova sempre in uno stato di equilibrio stabile e scambia energia con l'ambiente solo per interazione di calore attraverso processi reversibili. Inoltre la sua temperatura resta costante. Un esempio di serbatoio di calore è l'atmosfera. Connettiamo ora il sistema A con un serbatoio R in modo che possiamo avere scambi di calore e lavoro tra gli stessi. La disponibilità adiabatica del sistema congiunto prende il nome di **energia disponibile** che viene indicata con  $e$ . Quindi:

$e = \psi^{AR} = \left( \int_{1 \rightarrow 2}^{AR} \right)_{PR}$

dove  $AR = AUR$ , 1 è uno stato di non equilibrio e 2 è uno stato di equilibrio stabile.

Le caratteristiche dell'energia disponibile sono che essa è una proprietà, è sempre maggiore di zero ed in particolare è nulla negli stati di equilibrio stabile. Inoltre l'energia disponibile non si conserva, è estensiva e gode della proprietà additiva. Si ricorda poi che vale sempre la seguente relazione:

$e^{AR} \geq \psi^A$

Infatti se per ipotesi il sistema A si trova in uno stato di equilibrio stabile, e anche il sistema congiunto si trova in uno stato di equilibrio stabile, allora abbiamo:

$e^{AR} = \psi^A$

Però se il sistema A si trova per esempio in uno stato di equilibrio stabile, e il sistema congiunto si trova in uno stato di non equilibrio, abbiamo:

$e^{AR} > \psi^A$

Chiaramente non può accadere che A sia in uno stato di non equilibrio e il sistema congiunto in uno stato di equilibrio stabile. Vediamo ora di introdurre una nuova grandezza fisica significativa chiamata **entropia** che indicheremo con  $S$ . L'entropia è una proprietà estensiva, è additiva, dipende dal sistema considerato e non dal serbatoio, e si conserva solo nei processi reversibili. Formalmente possiamo definire l'entropia in



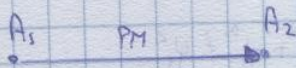
14

quarta modo:

$$S_p = S_i + \frac{1}{C_R} [(U_p - U_i)^A - (e_p^R - e_i^R)]$$

dove  $\begin{cases} i = \text{STATO INIZIALE} \\ p = \text{STATO FINALE} \end{cases}$

Ce e' una costante che dipende dal sistema di riferimento. Consideriamo due stati generici  $A_1$  e  $A_2$  collegati tramite un processo meccanico.



Possiamo scrivere:

$$S_2 - S_1 = \frac{1}{C_R} [(U_2 - U_1)^A - (e_2^R - e_1^R)]$$

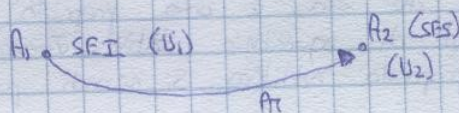
Si come  $(U_2 - U_1)^A \geq (e_2^R - e_1^R)$  abbiamo che  $(U_2 - U_1)^A \leq (e_2^R - e_1^R) \Rightarrow (S_2 \geq S_1)_{PM}$ .

Quindi in un processo meccanico l'entropia tende a crescere come nel caso di un sistema isolato. Infatti in un sistema isolato si ha che:

$$(U_2 - U_1)^A = 0 \Rightarrow (e_2^R - e_1^R) \leq 0 \Rightarrow S_2 - S_1 \geq 0 \text{ cioè } S_2 \geq S_1.$$

Possiamo notare che un sistema che transita da uno stato di equilibrio instabile ad uno stato di equilibrio stabile consuma disponibilità adiabatica per produrre entropia.

Infatti:



$$U_2 < U_1 \Rightarrow (U_2 - U_1)^A < 0$$

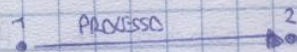
$$\Downarrow \\ S_2 - S_1 > 0 \Rightarrow S_2 > S_1$$

Questa avviene se  $(e_2^R - e_1^R) < 0$  cioè  $e_2^R < e_1^R$ . Quindi consumando energia disponibile si produce entropia. Come per l'energia interna, anche per l'entropia, esiste un principio che va sotto il nome di **principio di massima entropia** il quale afferma che gli stati di equilibrio stabile sono quegli stati caratterizzati da un massimo valore di entropia compatibile con  $U, V, \vec{m}$ . Formalmente si scrive:

$$\forall \{U, V, \vec{m}\} \exists! A_0 \in SES : S_0 \geq S_0' \quad \forall A_0' \in SUR$$

Chiamiamo ora con  $S_0$  l'entropia scambiata con l'ambiente cioè l'entropia entrante attraverso la parete del sistema, con il valore  $Q$ , e con  $S_{int}$  l'entropia generata dal sistema per irreversibilità. Si noti che  $S_{int}$  è sempre positiva e tende a zero nei processi reversibili. Possiamo scrivere per un dato sistema, la seguente bilancia di entropia:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S_0 + S_{int}$$



Nel caso di un processo **isentroponico** cioè nel caso di un processo con  $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$  (con variazione di entropia costante) si ha:



$$S_2 - S_1 = Q \Rightarrow \underline{S_2^* + S_{int} = Q}$$

Il fatto che  $S_{int} > Q$  indica che il processo è irreversibile, mentre se  $S_{int} = Q$  il processo è reversibile. Inoltre se  $S_{int} < Q$  il processo non può avvenire e quindi è impossibile. Si noti che se il processo è isentropico e reversibile si ha che  $S_{int} = Q$  e  $S_2 - S_1 = Q$  e quindi:

$$\underline{S_2^* = Q} \quad \text{cioè il processo è adiabatico}$$

Quindi quando un processo è adiabatico, non scambia calore con l'esterno e quindi anche  $S_2^* = Q$ . Si dimostra che il secondo principio della termodinamica può essere espresso con una formulazione alternativa: per ogni valore di  $S, V, \vec{m}$  esiste uno e un solo stato di equilibrio stabile. Formalmente si ha:

$$\forall \{S, V, \vec{m}\} \exists! A_0 \in SFS$$

Valiamo qualche esempio. Consideriamo un sistema chiuso  $A$  che subisce un processo reversibile tra lo stato 1 e lo stato 2, in cui la quantità di energia  $L^* = 5 \text{ kJ}$  e  $Q^* = -63 \text{ kJ}$  sono scambiate dal sistema. Valiamo se la variazione di entropia del sistema è positiva o negativa. Scriviamo il bilancio di entropia per il sistema:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S_2^* + S_{int}$$

Però  $S_{int} = Q$  perché la trasformazione è reversibile. Quindi l'entropia scambiata è solo quella commessa con l'interazione di calore  $Q^*$ . Poiché  $Q^* < Q$  si ha che  $S_2^* < Q$  e quindi:

$$S_2 - S_1 < Q$$

Quindi la variazione di entropia è negativa. Questo impedisce che la trasformazione  $1 \rightarrow 2$  è comunque possibile. Ciò che rende infatti impossibile una trasformazione è il fatto che  $S_{int} < Q$ . Per quanto riguarda l'entropia prodotta per irreversibilità vale il **principio di crescita della sola entropia**, il quale afferma che l'entropia generata dal sistema può solo aumentare o rimanere costante (nulla). Giunti a questa punto possiamo tranquillamente affermare che per ogni stato di equilibrio stabile:

$$\{U, V, \vec{m}\}$$

$$\{S, V, \vec{m}\}$$

costituiscono una base di proprietà indipendenti.

Quindi qualsiasi proprietà  $P$  dello stato di equilibrio stabile è esprimibile in funzione di tali coordinate:

$$\underline{P = \tilde{P}(U, V, \vec{m})} \quad \text{oppure} \quad \underline{P = \tilde{P}(S, V, \vec{m})}.$$

Si dice **relazione fondamentale in forma entropica (RFS)** la seguente espressione:



$$S = \tilde{S}(U, V, \vec{m})$$

Per quale, inevitabile, ci da la **relazione fondamentale in forma energetica (RFU)**:

$$U = \tilde{U}(S, V, \vec{m})$$

Vediamo ora alcune proprietà di queste due relazioni. Innanzitutto sia la RFS sia la RFU sono continue insieme alle loro derivate seconde. Quindi si può scrivere:

$$\begin{cases} \tilde{S} \in C^2(U, V, \vec{m}) \\ \tilde{U} \in C^2(S, V, \vec{m}) \end{cases}$$

Sia la RFS che la RFU descrivono la fisica degli stati di equilibrio stabile. In questo contesto la variabile tempo ( $t$ ) non compare in quanto non ha senso negli stati di equilibrio stabile, visto che non accade nulla. Infine sia la RFU che la RFS sono omogenee del primo ordine. Quindi si può scrivere:

$$\begin{cases} \tilde{S}(\lambda U, \lambda V, \lambda \vec{m}) = \lambda \tilde{S}(U, V, \vec{m}) \\ \tilde{U}(\lambda S, \lambda V, \lambda \vec{m}) = \lambda \tilde{U}(S, V, \vec{m}) \end{cases} \quad \text{dove } \lambda \text{ è una costante.}$$

Da ciò possiamo quindi affermare che per un sistema semplice in equilibrio e definibile una grandezza  $S$  detta entropia. Per questo sistema si può scrivere:

$$S = \tilde{S}(U, V, \vec{m})$$

Se il sistema in questione è complesso si può invece scrivere:

$$S = \tilde{S}_1(U_1, V_1, \vec{m}_1) + \tilde{S}_2(U_2, V_2, \vec{m}_2) + \dots \quad \text{visto che il sistema è composto da più sottosistemi.}$$

Quindi:

$$S = \tilde{S}(U_1, U_2, \dots, V_1, V_2, \dots, \vec{m}_1, \vec{m}_2, \dots) \rightarrow \text{RELAZIONE FONDAMENTALE}$$

Vediamo ora le **secondi postulato della termodinamica**. Esso afferma che la condizione di equilibrio di un sistema composto isolato e analizzato dai dati dei parametri estensivi dei sottosistemi semplici che compongono il sistema composto assunto, tra tutti i valori compatibili con i vincoli presenti, proprio quelli che rendono massima la funzione  $S = \tilde{S}(U, V, \vec{m})$ . Una conseguenza di questo postulato è che una evoluzione spontanea di un sistema composto isolato avviene sempre verso situazioni di entropia crescente. Quindi:

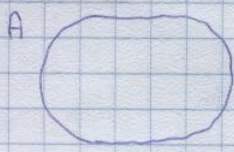


$$S_{iniziale} \leq S_{finale}$$

Immaginiamo un sistema isolato subisce solo processi spontanei che portano il sistema stesso verso stati di equilibrio stabile dove sicuramente l'entropia è massima. Consideriamo ora un sistema in equilibrio. La sua entropia è:

$$S = \tilde{S}(U, V, \vec{m})$$

Se introduciamo  $\lambda - 1$  pareti fisiche interne al sistema, suddividiamo lo stesso in  $\lambda$  sottosistemi identici. Questo accade perché sia  $P_A$ ,  $RFS$  che  $P_B$ ,  $RFS$  sono indipendenti dal partizionamento. Immagino consideriamo due sistemi A e B identici, e scegliamo sul sistema B un partizionamento.



Si può notare che la fisica del sistema B non cambia, cioè non sono differenti da quella del sistema A. Quindi se su un sistema B in stato di equilibrio stabile effettuiamo un partizionamento e analizziamo una di queste partizioni, possiamo notare che la fisica di una di queste partizioni è la stessa del sistema globale. Se il sistema A è caratterizzato dai valori  $(U_A, V_A, \vec{m}_A)$ , la sua RFS sarà:

$$S_A = \tilde{S}_A(U_A, V_A, \vec{m}_A)$$

Per il sistema B invece abbiamo il seguente partizionamento:

$$B = \bigcup_{i=1}^K B_i$$

Quindi possiamo scrivere:

$$U^{B_i} = \frac{U^A}{N}, \quad V^{B_i} = \frac{V^A}{N}, \quad \vec{m}_i^{B_i} = \frac{\vec{m}_i^A}{N}$$

dove  $N$  è il numero di partizioni del sistema B. Inoltre:

$$S^{B_i} = \tilde{S}^{B_i}(U^{B_i}, V^{B_i}, \vec{m}_i^{B_i})$$

Si come  $S^{B_i}$  è la RFS di una singola partizione, per il sistema B complessivo si scrive:

$$S_B = N S^{B_i} = N \tilde{S}_A\left(\frac{U^A}{N}, \frac{V^A}{N}, \frac{\vec{m}_i^A}{N}\right) = \tilde{S}_A(U^A, V^A, \vec{m}_i^A)$$

Abbiamo quindi dimostrato che il sistema A e il sistema B hanno la stessa RFS. Torniamo ora al sistema di partenza suddiviso in  $\lambda - 1$  pareti interne. Consideriamo il primo sottosistema:



13



Per tale sottosistema vale:

$$S_i = \tilde{S}_i(U_i, V_i, \vec{m}_i)$$

Se come i sottosistemi sono identici si ha:  $S_1 = S_2 = \dots = S_m$ . Inoltre l'energia interna del sistema complessivo è pari alla somma delle energie interne dei vari sottosistemi. Anche in questo contesto, siccome i sottosistemi sono identici, hanno la medesima energia interna. Quindi possiamo scrivere:

$$U = U_1 + U_2 + \dots + U_m = \lambda U_i \quad \text{visto che } U_1 = U_2 = \dots = U_m$$

Analogamente possiamo scrivere per il volume  $V$  e il vettore  $\vec{m}$ :

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_m = \lambda V_i \quad \text{visto che } V_1 = V_2 = \dots = V_m$$

$$\vec{m} = \vec{m}_1 + \vec{m}_2 + \dots + \vec{m}_m = \lambda \vec{m}_i \quad \text{visto che } \vec{m}_1 = \vec{m}_2 = \dots = \vec{m}_m$$

Quindi l'entropia del sistema complessivo che indicheremo con  $S_{tot}$  è:

$$S_{tot} = \tilde{S}(U_1, U_2, U_3, \dots, V_1, V_2, \dots, \vec{m}_1, \vec{m}_2, \dots) = S_1 + S_2 + S_3 + \dots = \lambda S_i = \\ = \lambda \tilde{S}_i(U_i, V_i, \vec{m}_i) = \tilde{S}_i(\lambda U_i, \lambda V_i, \lambda \vec{m}_i)$$

Abbiamo quindi visto come si può sfruttare l'omogeneità della RFS. Analogamente si può fare per la RFU. Si ricordi comunque che la RFU e la RFS sono valide solo per gli stati di equilibrio stabile. Consideriamo ora la RFU e scriviamo il suo differenziale primo. Si ricordi che data una generica funzione in più variabili  $f(x_1, x_2, \dots, x_m)$ , si può scrivere il differenziale primo della stessa, usando il **teorema del differenziale totale**, che mi dice la seguente cosa:

$$\text{se ha } f(x_1, x_2, \dots, x_m) \Rightarrow df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_m} dx_m = \sum_{i=1}^m \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i$$

Quindi scriviamo il differenziale primo della RFU sfruttando il teorema del differenziale totale:

$$U = \tilde{U}(V, S, \vec{m}) \Rightarrow dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \sum_{i=1}^m \frac{\partial U}{\partial m_i} dm_i$$