

Capitolo 3

Entropia:

osservazioni, commenti, prospettive

NOTA - Questa è la documentazione completa preparata per la giornata del 16 settembre. Durante l'incontro, sulla base degli interessi indicati dai presenti, sono state presentate solo alcune parti.

Michele D'Anna - Liceo cantonale di Locarno
michele.danna@edu.ti.ch

Uno sguardo al Capitolo 3: Entropia ...

carrellata sui vari paragrafi e alcuni (rapidi) commenti

... con alcuni possibili accenti di approfondimento

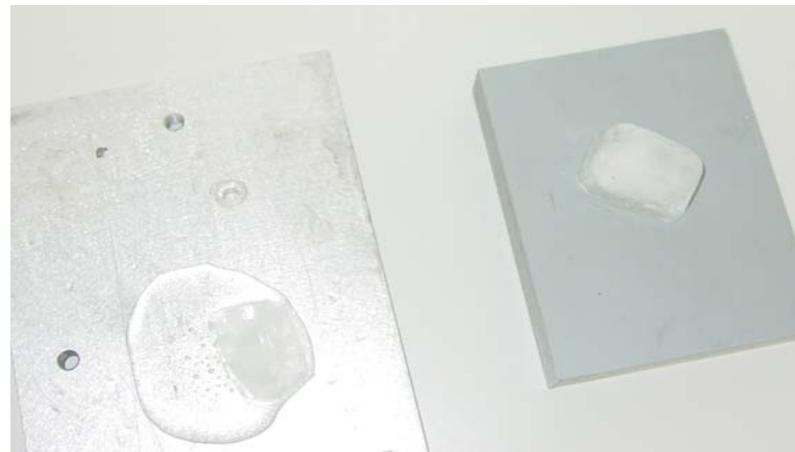
- a) calore: un vocabolo scomodo?
- b) energia trasportata: una relazione grafica
- c) produzione entropia e processi dissipativi
- d) il *secondo principio*: confronto tra formulazioni
- e) aspetti storici: dal calorico all'entropia
- f) fenomeni termici: attività sperimentali e modellizzazione
- g) ...

Intervenite liberamente con tutte le domande che vi interessano!

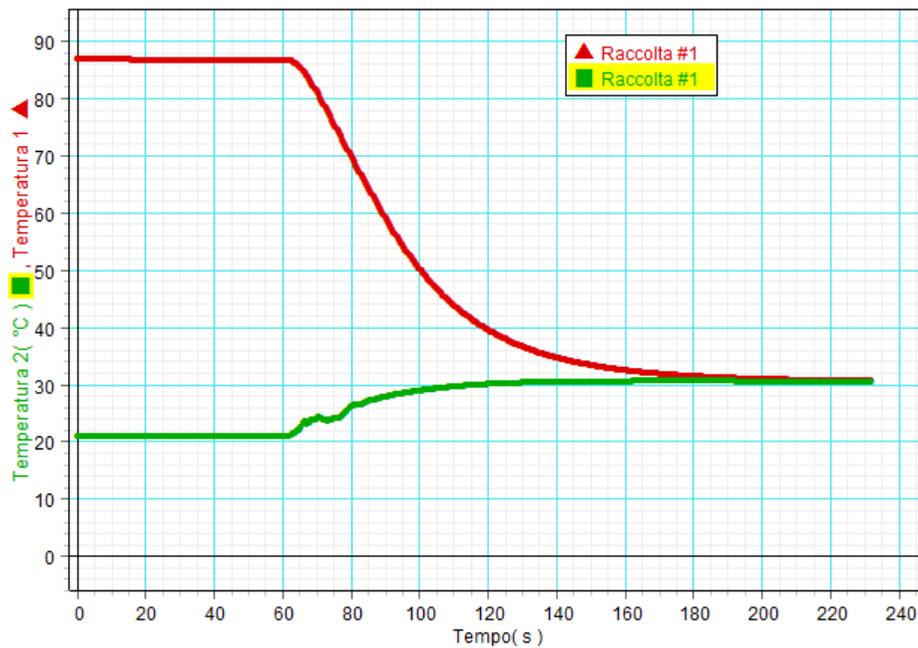
(anche se non tutte potranno trovare un'adeguata risposta oggi!)

§ 3.2 Osservazioni sperimentali

Riscaldatori
Conduzione termica

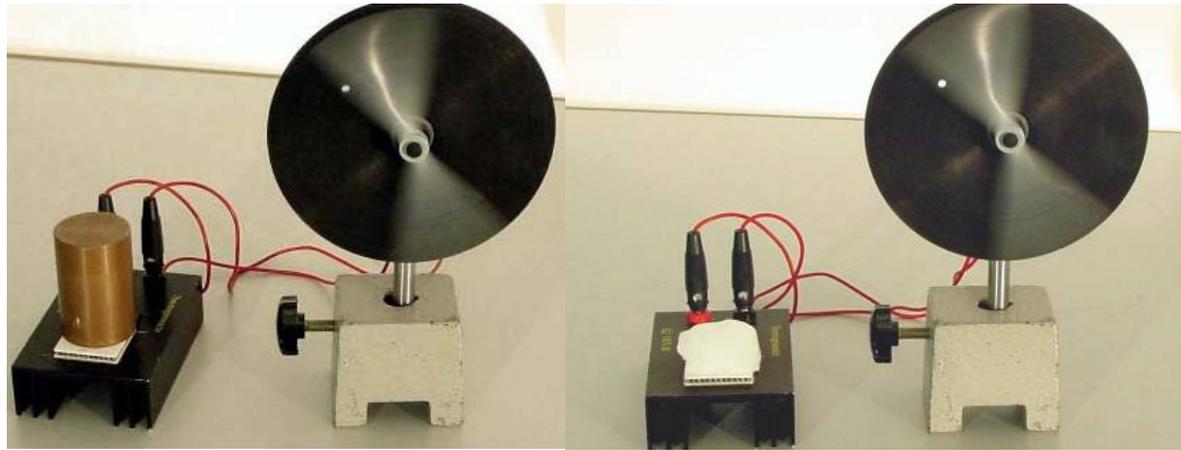
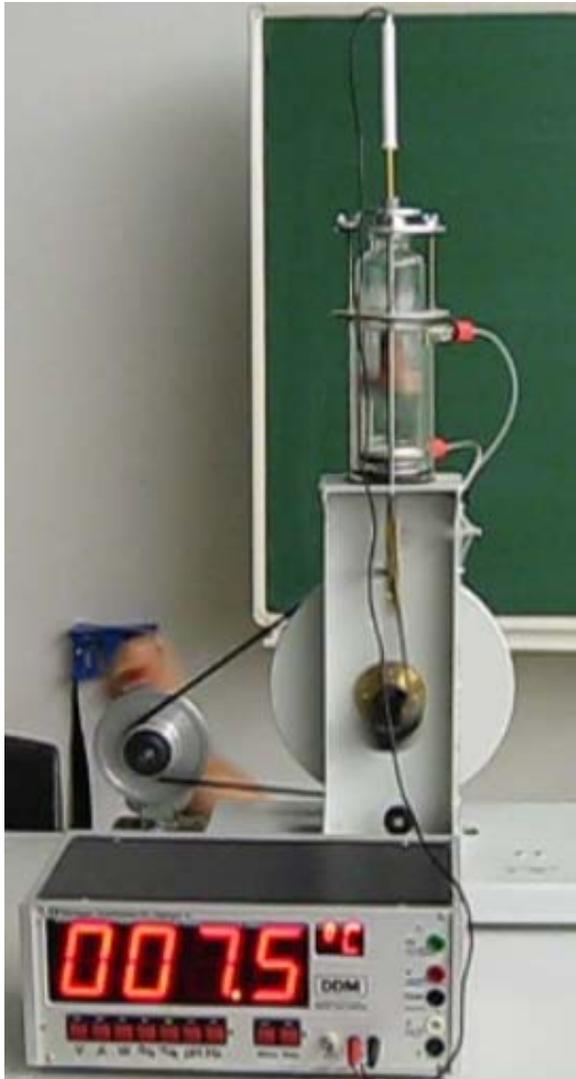


Contatto termico



Attraverso due sensori possiamo determinare la temperatura di ciascun oggetto in funzione del tempo.

Macchine termiche



§ 3.3 Modello per i fenomeni termici

Entropia come grandezza primaria, caratterizzata dalle seguenti proprietà:

- può essere immagazzinata;
- può fluire da un corpo ad un altro;
- è soggetta ad una legge di bilancio;
- *non* è una grandezza conservata: essa può essere prodotta ma non può *mai* essere distrutta;
- ha il ruolo di portatore di energia nei fenomeni termici.

La *legittimazione* per questo modello proviene dall'insieme delle osservazioni sperimentali compiute sull'arco di secoli e riassume concezioni sviluppate da molte persone.

- può essere immagazzinata

l' entropia è una *grandezza fisica*

Non possiamo quindi aspettarci di “trovarla” *dentro* gli oggetti!

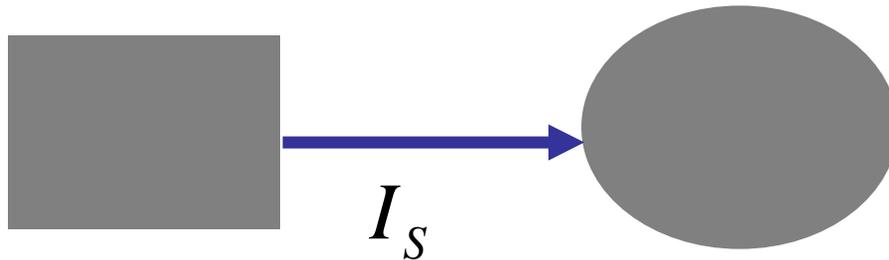
consideriamo un dato sistema fisico (che si trova in un determinato stato):

allora è possibile *assegnare* all'entropia del sistema un *valore numerico* ben definito

conseguenza: per sistemi omogenei è possibile introdurre anche il concetto di *entropia specifica* (a seconda dei casi: per unità di massa o molare).

Applicazione: bilancio termico per le reazioni chimiche

- può fluire da un corpo ad un altro

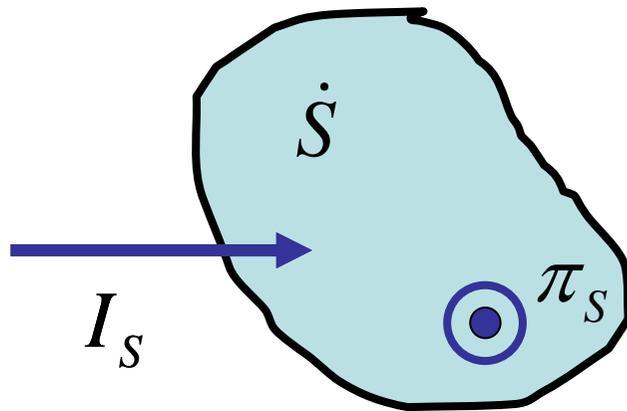


Entropia può fluire da un corpo ad un altro

- per *conduzione*
- per *convezione*
- per *irraggiamento*

Quando non è detto esplicitamente il contrario, assumiamo che il processo sia di tipo *conduttivo* (originato cioè da una differenza di temperatura).

- è soggetta ad una legge di bilancio
- *non* è una grandezza conservata: essa può essere prodotta ma non può *mai* essere distrutta



$\dot{S}(t)$ tasso istantaneo di variazione dell'entropia del sistema

$I_S(t)$ intensità del flusso di entropia

$\pi_S(t)$ tasso istantaneo di produzione di entropia

La relazione generale di bilancio (sistemi uniformi)

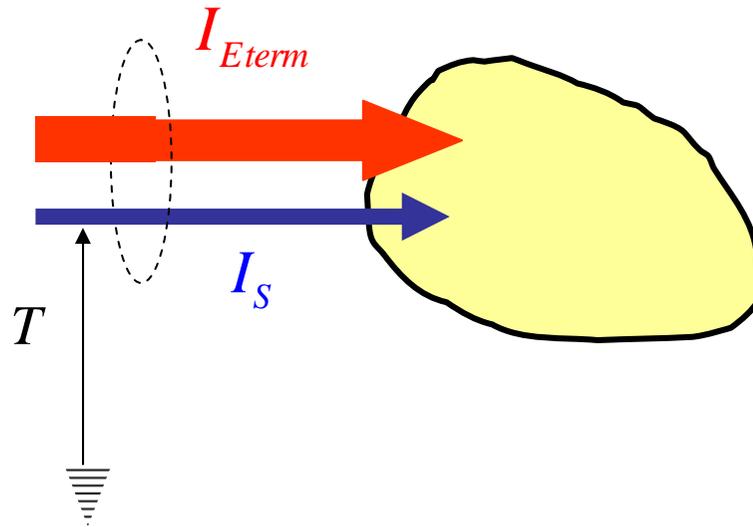
$$\dot{S}(t) = I_S(t) + \pi_S(t)$$

$$\pi_S(t) \geq 0$$

- ha il ruolo di portatore di energia nei fenomeni termici

Nei trasporti conduttivi (dovuti alla presenza di una differenza di temperatura)

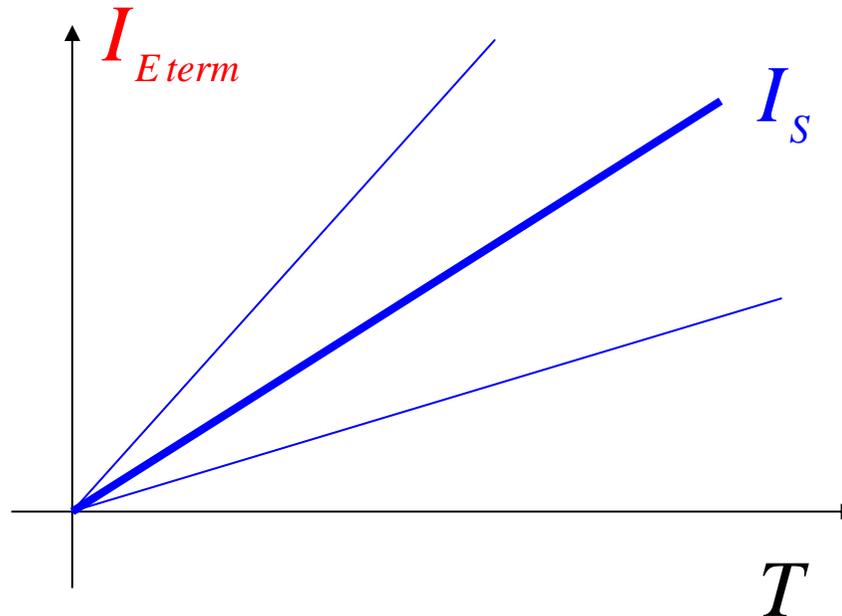
$$I_{E\text{ term}} = I_S \cdot T$$



Questa relazione ci dice che l'energia associata ad *un dato* flusso di entropia dipende dalla temperatura alla quale avviene il trasporto.

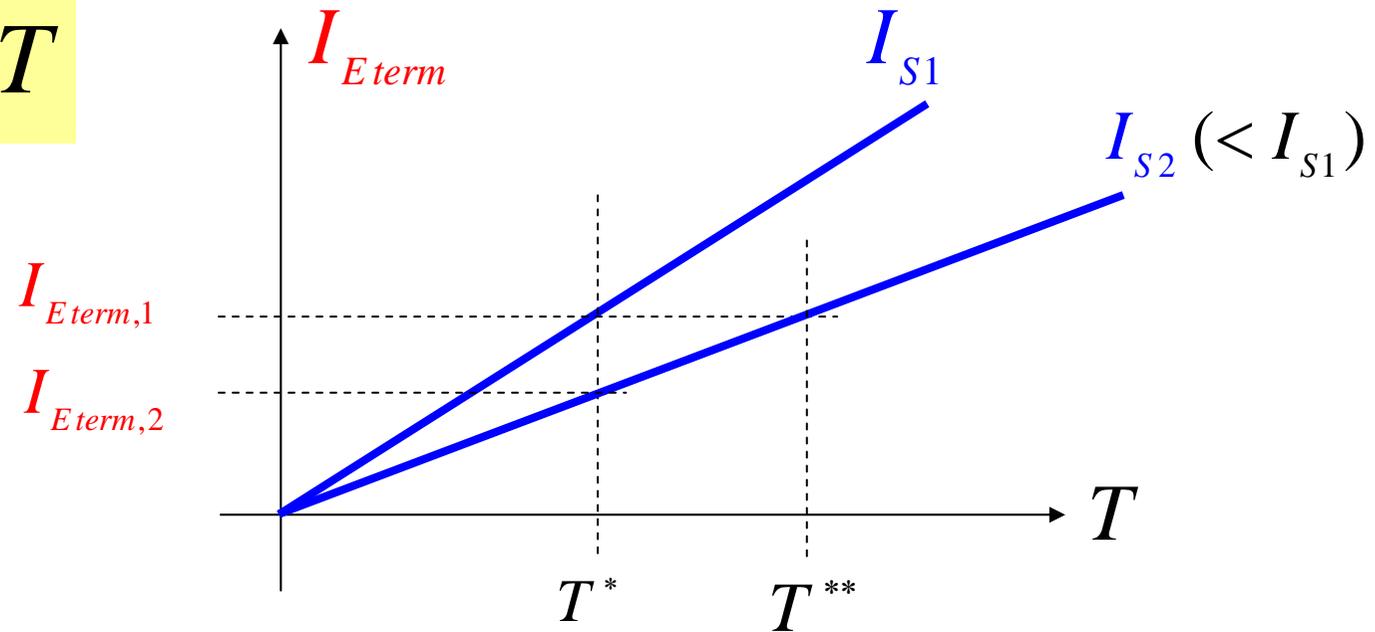
Una utile rappresentazione grafica

$$I_{E \text{ term}} = I_S \cdot T$$



La *pendenza della retta* ci dice quanta entropia viene trasportata per unità di tempo (ossia: qual è l'intensità del flusso di entropia).

$$I_{E\text{ term}} = I_S \cdot T$$



Ad una *data* temperatura T^* , l'intensità del flusso di energia associato al flusso di entropia aumenta all'aumentare del flusso di quest'ultima;

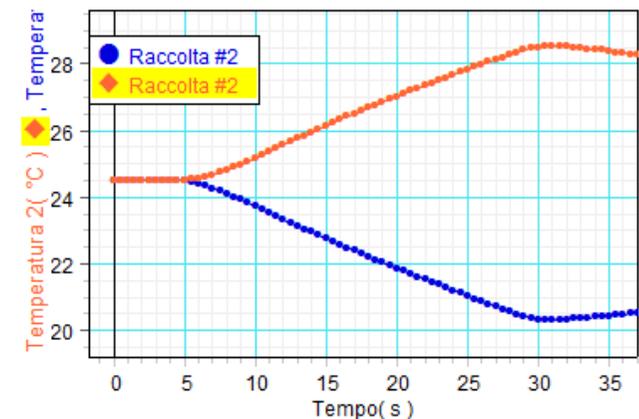
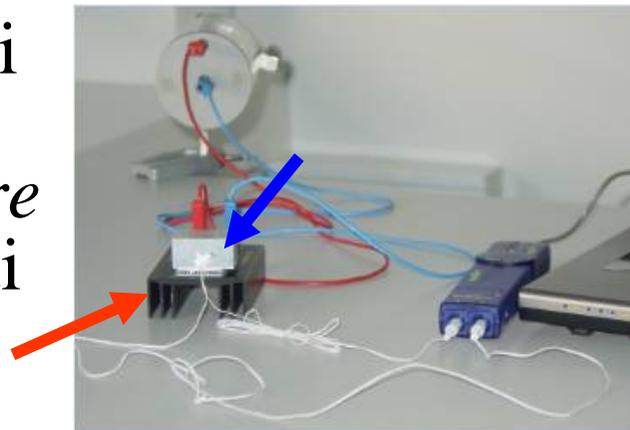
è possibile trasportare una *stessa* quantità di energia con flussi *diversi* di entropia: quando si dispone di una intensità I_S *minore*, occorre scegliere una temperatura *più elevata*.

§ 3.4 Pompe di calore e temperatura assoluta



Una pompa di calore fa fluire entropia da punti a temperatura bassa verso punti a temperatura più alta.

Con dispositivi di questo tipo è possibile *generare* delle *differenze* di temperatura.

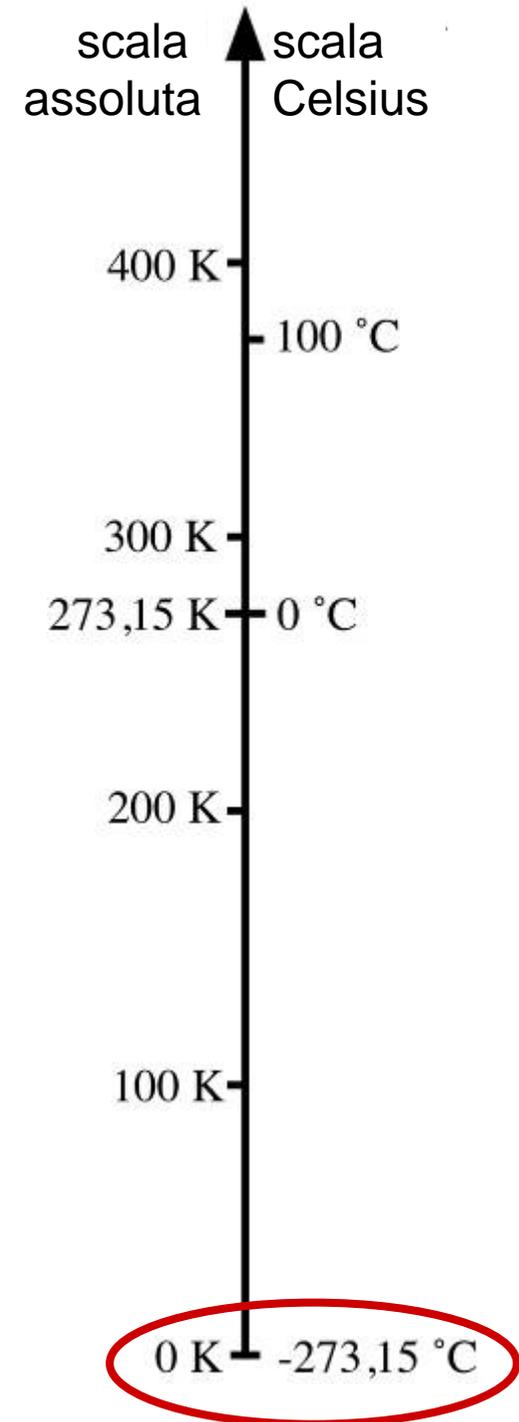


Sperimentalmente si è osservato che la temperatura più bassa che un oggetto può essere raffreddato è $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (indipendentemente dalla natura dell'oggetto e/o del dispositivo impiegato).

A questa temperatura esso non contiene più entropia. Ossia: quando $\vartheta = -273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S = 0\text{ J/K}$.

Idea: scegliere lo zero della scala della temperatura assoluta T è a $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

L'unità di misura della temperatura assoluta è il *kelvin* (K).



§ 3.5 Calore, entropia, energia

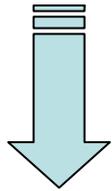
Quale ruolo dare al termine “calore”?

Possono esistere diverse “soluzioni pratiche”, ma è fondamentale rendersi conto che il termine “calore” utilizzato nel *linguaggio comune* NON ha in fisica una traduzione univoca; un solo concetto NON può infatti dar conto contemporaneamente:

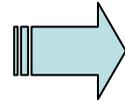
- della grandezza termica che *risiede* nei corpi;
- della grandezza che *misura* i flussi;
- della grandezza che *contabilizza* gli aspetti energetici.

Per distinguere tra loro questi aspetti, occorre dotarsi di più concetti e dei relativi nomi!

Sperimentalmente si osserva che nei *processi termici* le **DIFFERENZE DI TEMPERATURA** hanno il ruolo di “forza motrice”



Temperatura T
(assoluta)
come “potenziale termico”



CHE COSA FLUISCE DA UN CORPO ALL'ALTRO? Qual è il portatore di energia nei fenomeni termici?

Nel **linguaggio comune** si dice:

C'è un flusso spontaneo di “calore” dal corpo “caldo” a quello “freddo”

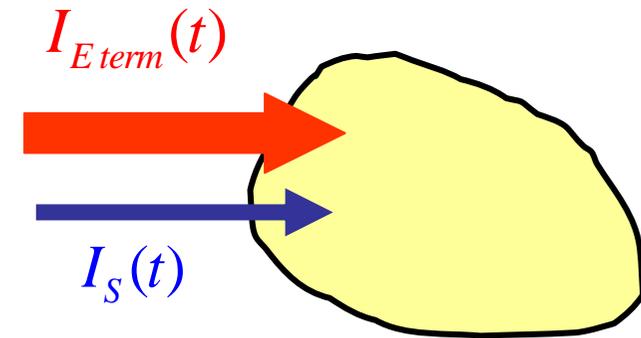
Nel nostro **modello** dobbiamo distinguere:

- l'**ENTROPIA S** quale portatore dell'energia
- l'intensità del flusso I_S del portatore

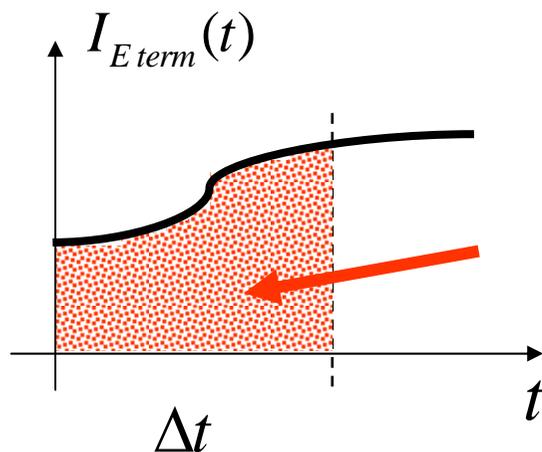
- l'**energia** trasportata
$$I_E = T I_S$$
- la **potenza** trasferita
$$\mathcal{P}_{\text{term}} = \Delta T I_S$$
- la **quantità di energia** scambiata Q (**calore**)

Che cosa si intende con il termine *calore*

Finora abbiamo considerato il tasso istantaneo di trasferimento, ossia *l'intensità del flusso* I_{Eterm} , oppure l'energia che viene messa a disposizione per unità di tempo nel processo considerato, ossia la *potenza termica* \mathcal{P}_{term} .



Che cosa dobbiamo fare quando consideriamo processi che hanno una *durata definita*?



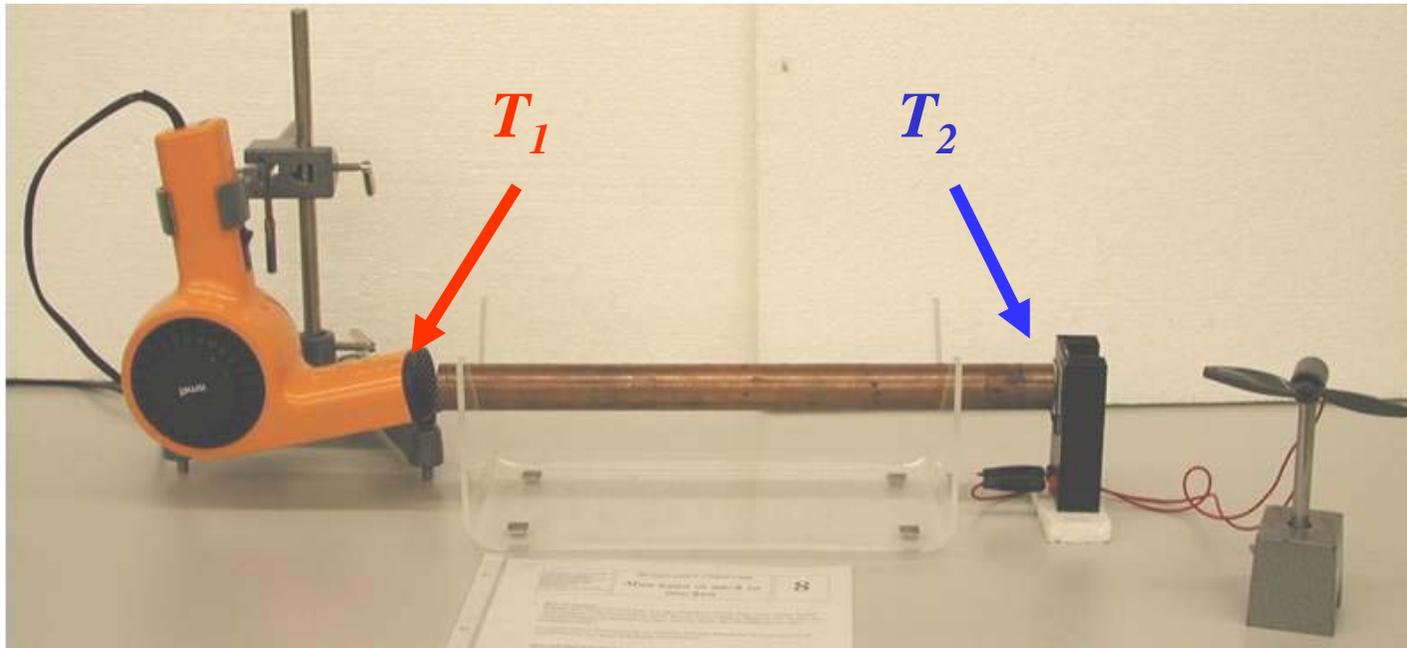
Area racchiusa \longleftrightarrow

Quantità totale di energia termica trasferita per conduzione termica al sistema con il portatore entropia durante l'intervallo di tempo Δt

Nome: calore

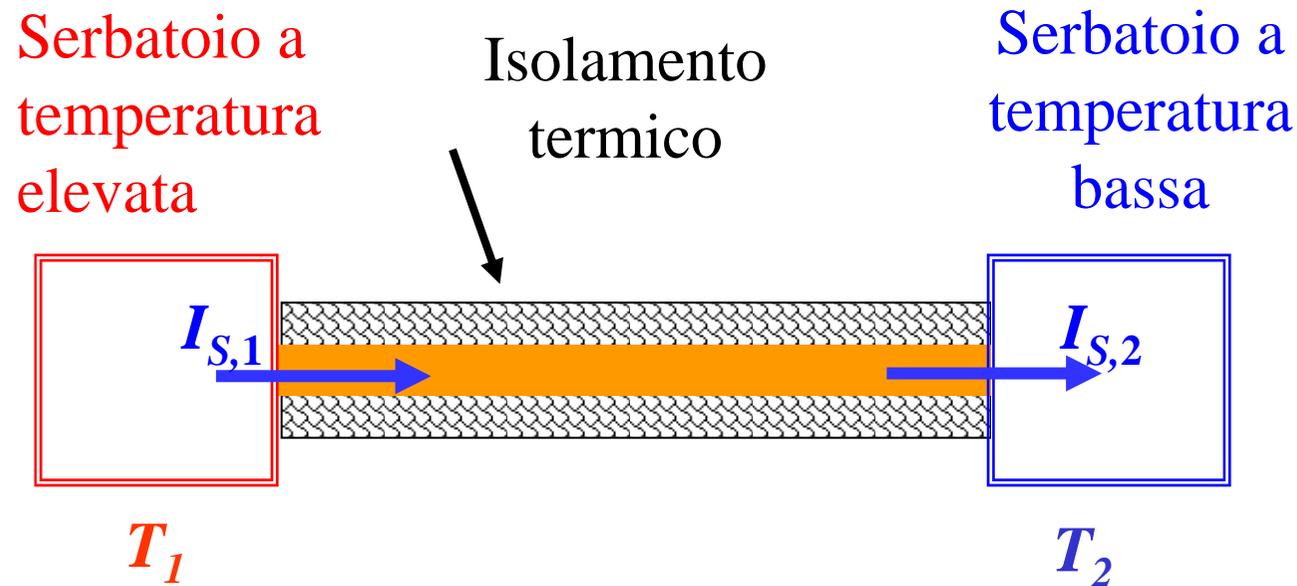
Simbolo: Q

§ 3.6 La conduzione termica



Un'estremità di una sbarra di rame viene mantenuta “calda” con l'aiuto di un asciugacapelli; l'altra estremità è messa in contatto con un termogeneratore. Quest'ultimo alimenta un piccolo motore elettrico che è in grado di mantenere in rotazione l'elica. Che cosa possiamo concludere?

Condizione termica lungo una sbarra metallica: schematizzazione



Per semplicità assumiamo che gli unici scambi di entropia possano avvenire agli estremi della sbarra, ciascuno dei quali è in *contatto termico* con due serbatoi di temperatura T_1 e T_2 che supponiamo costanti.

Lungo la sbarra di rame viene trasportata entropia: la *differenza di temperatura* tra i due estremi costituisce la “*spinta*” a questo trasferimento.



Con il principio della *conservazione dell'energia* e la relazione generale tra le intensità dei flussi di energia e del suo portatore abbiamo (per uno stato stazionario):

$$I_{E term,1} = I_{E term,2}$$

$$T_1 \cdot I_{S1} = T_2 \cdot I_{S2}$$

$$I_{Eterm,1} = I_{Eterm,2}$$

$$T_1 \cdot I_{S1} = T_2 \cdot I_{S2}$$

Dato che per ipotesi T_1 è maggiore di T_2 , possiamo concludere che:

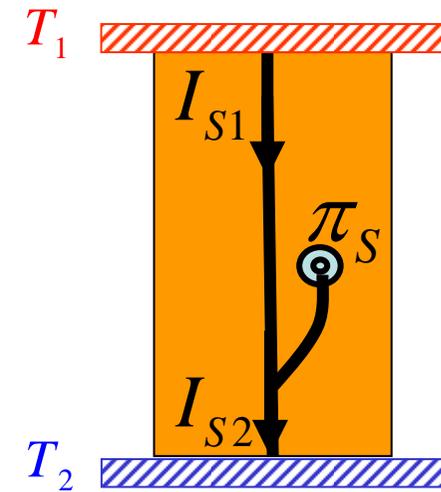
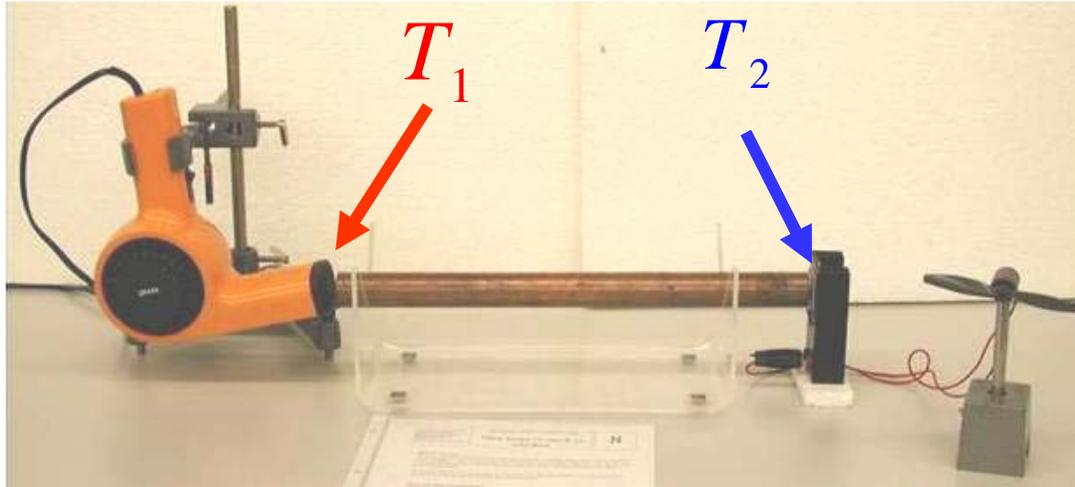
$$I_{S2} > I_{S1}$$

vale a dire: l'intensità della corrente d'entropia in uscita è maggiore di quella in entrata.

Ciò viene interpretato dicendo che nel processo di conduzione termica all'interno della sbarra *viene prodotta entropia*:

$$I_{S2} = I_{S1} + \pi_S$$

Quanta entropia viene prodotta?



$$I_{S2} = I_{S1} + \pi_S$$

La legge di conservazione dell'energia e la relazione generale tra i flussi di energia e del suo portatore ci permette di determinare facilmente il *tasso istantaneo di produzione di entropia* π_S :

$$I_{Eterm,2} = T_2 \cdot I_{S2} = T_2 \cdot (I_{S1} + \pi_S) = T_1 \cdot I_{S1} = I_{Eterm,1}$$

$$\pi_S = I_{Eterm} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

§ 3.7 Produzione di entropia e irreversibilità

Quando un *processo è irreversibile*?

In generale, nel corso di un processo avremo:

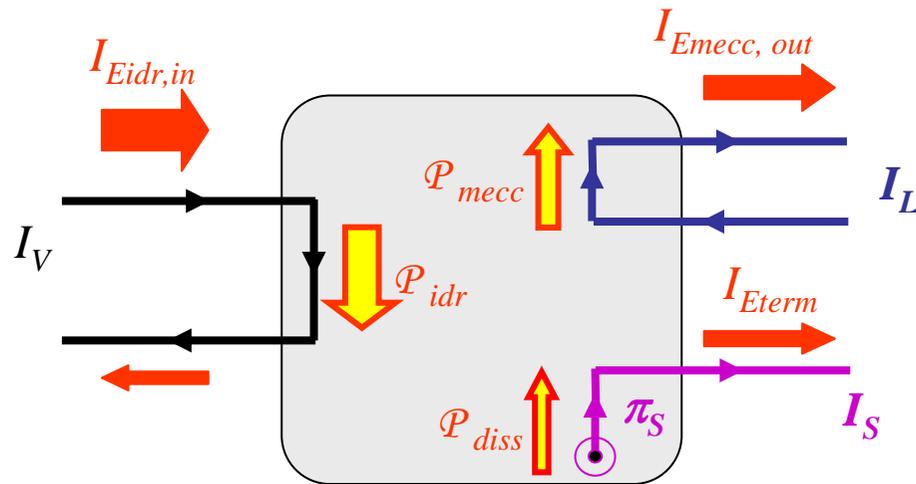
- cambiamenti all'interno del sistema considerato;
- scambi tra il sistema e l'ambiente circostante;
- cambiamenti nell'ambiente circostante.

Con *processo reversibile*, intendiamo un processo per il quale esiste un *processo inverso* tale da riportare alla situazione iniziale *sia* il sistema, *sia* l'ambiente circostante. In caso contrario il processo è detto *irreversibile*.

Dato che NON è possibile “distruggere” entropia, possiamo quindi concludere che un *qualsiasi processo in cui viene prodotta entropia è irreversibile*.

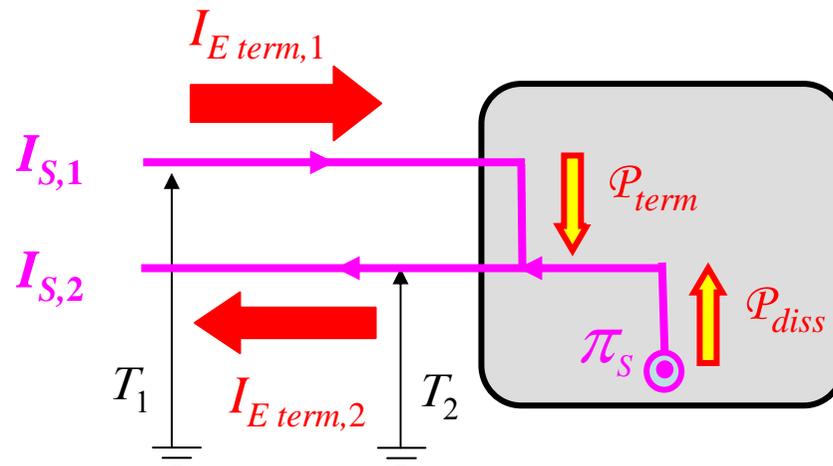
In realtà vale anche il contrario: *ogni processo irreversibile è accompagnato da produzione di entropia*.

In quali circostanze viene *prodotta* entropia? In generale: **sempre**, quando il dispositivo NON “riesce a caricare” su di un portatore *parte* o *tutta* l’energia che viene liberata nel processo.



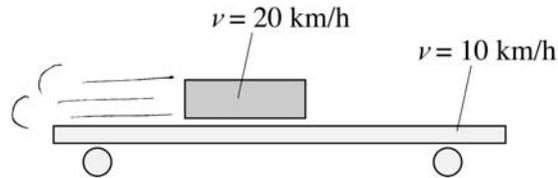
Turbina idraulica reale:
il processo è *parzialmente* dissipativo

Conduzione termica:
è un processo *totalmente* dissipativo

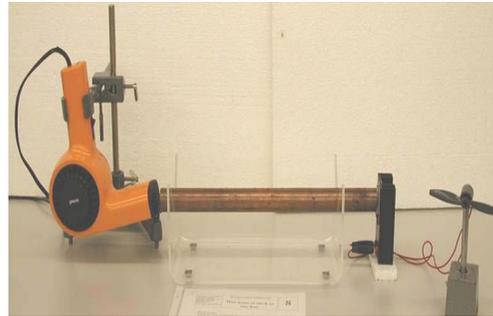


In quali circostanze viene *prodotta* entropia?

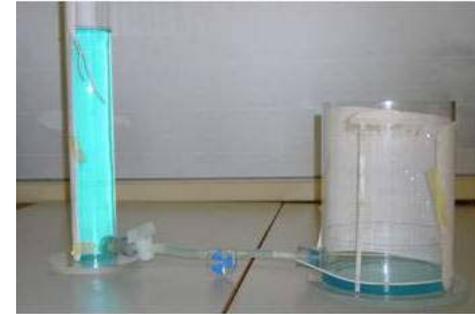
Meccanica



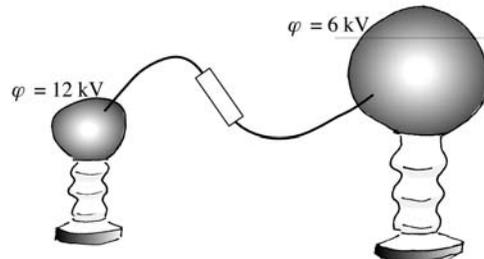
Termologia



Idraulica



Elettricità



In generale:
sempre, quando il
dispositivo **NON**
“riesce a caricare”
su di un portatore
l’energia che viene
liberata nel
processo.

Chimica



Osservazione: energia e non-conservazione dell'entropia

La produzione di entropia ha sempre un “costo” energetico; in un *processo dissipativo* una parte dell'energia del sistema viene “legata” all'**entropia prodotta** e non è quindi più disponibile per essere sfruttata per altri fini.

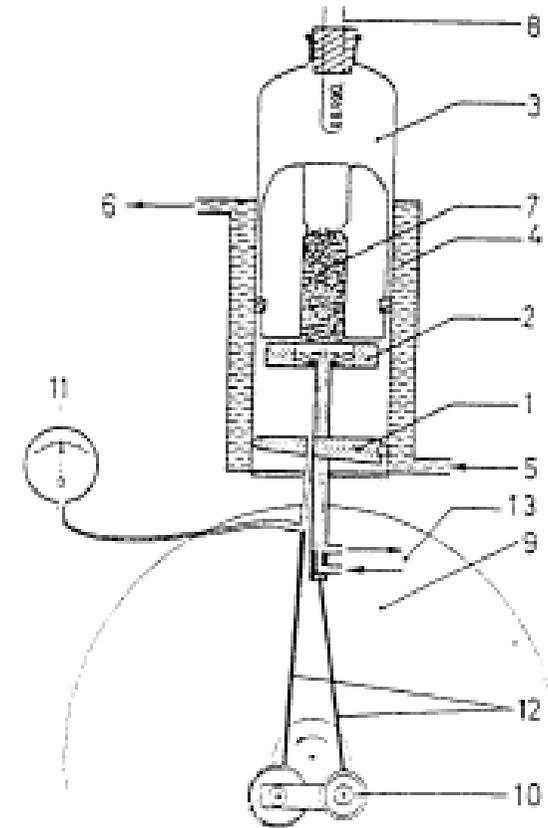
Quantitativamente si ha:

$$\mathcal{P}_{diss} = T \cdot \pi_s$$

dove \mathcal{P}_{diss} rappresenta il *tasso di dissipazione dell'energia*, mentre T è la temperatura alla quale l'entropia viene prodotta.

§ 3.8 Macchine termiche

L'avvento e lo sviluppo delle macchine termiche ha portato con sé anche un interrogativo: per quale ragione la trasformazione di energia da meccanica a termica può avvenire al 100% mentre la trasformazione inversa non può mai avvenire al 100%?



In un primo momento affronteremo questo interrogativo all'interno del modello per l'entropia che abbiamo adottato, in particolare introducendo i concetti di

- *rendimento* η della macchina (o rendimento di *primo* principio)
- *efficienza* ε della macchina (o rendimento di *secondo* principio).

In un secondo momento ci confronteremo con l'evoluzione “storica” della risposta data a questo interrogativo, ossia con il lungo lavoro che ha portato alla formulazione del *secondo principio della termodinamica* (in termini di impossibilità di realizzare determinati processi) e in seguito all'introduzione del concetto di *entropia*.

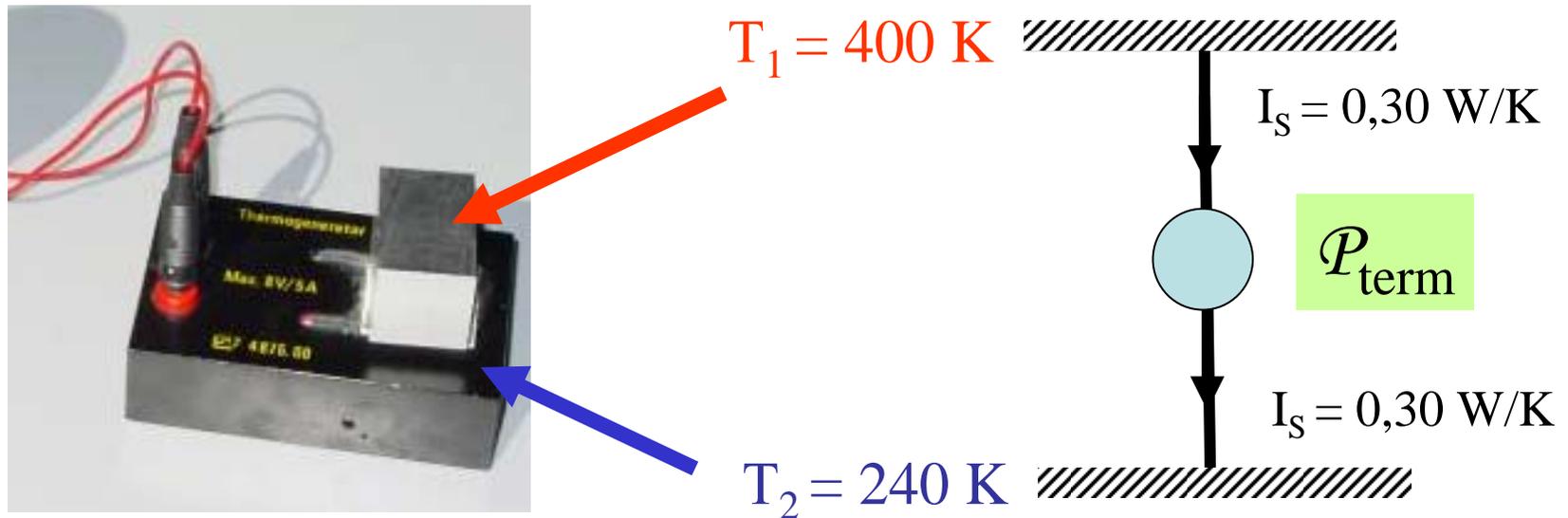
Il percorso molto intricato dello sviluppo storico è ancor oggi ben percepibile, come traspare ad esempio dalla seguente citazione:

Lo straordinario interesse che il *secondo principio* della termodinamica riveste per la cultura, non solo scientifica, del Novecento è dovuto in massima parte alle sue implicazioni in ogni campo dell'esperienza umana. È da esso infatti che emerge *l'intrinseca asimmetria* della Natura.

(dalla copertina di A. Atkins, *Il secondo principio*, Zanichelli)

Flusso di energia *associato* a un dato flusso di entropia

Esempio: macchina termica reversibile



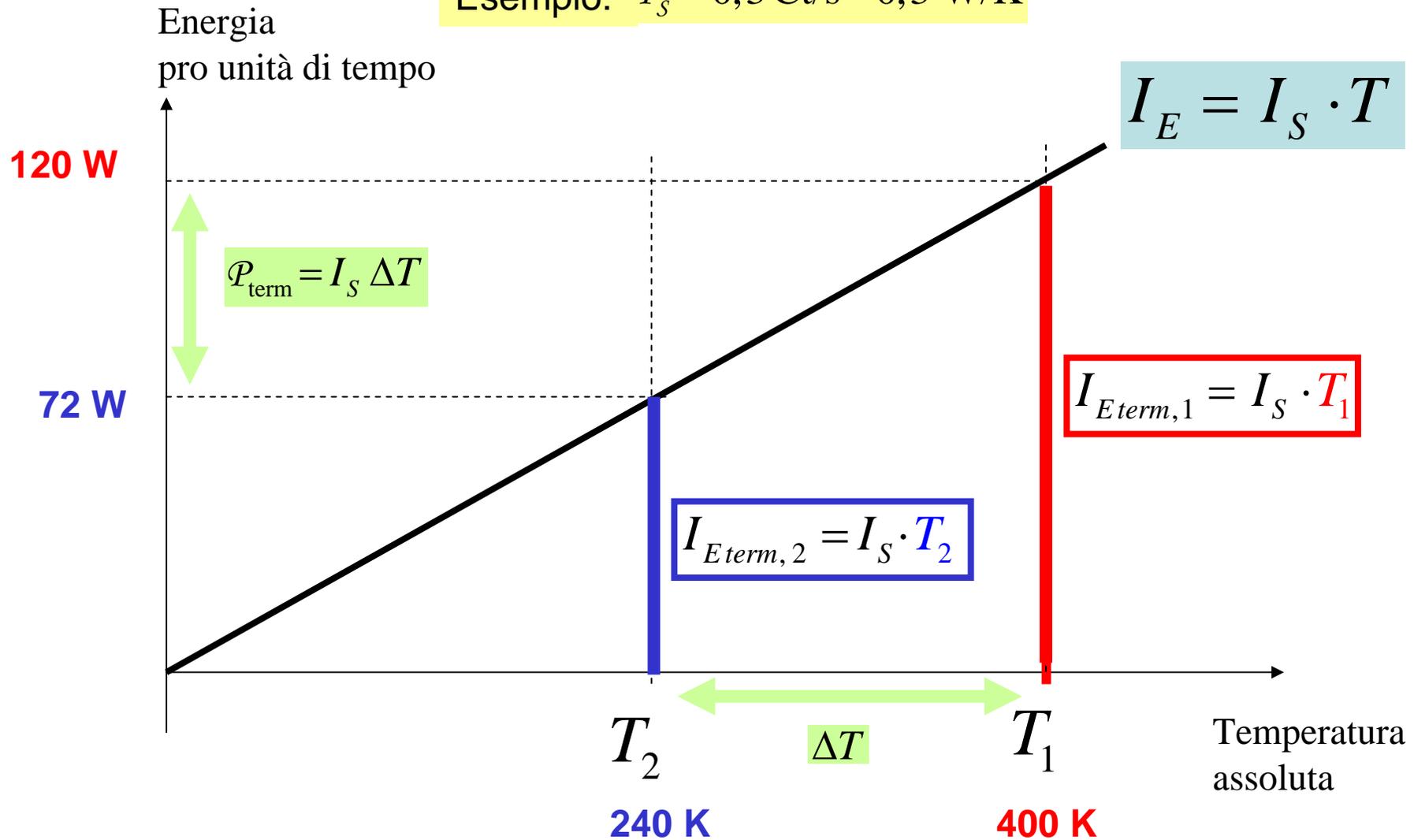
$$I_S = 0,3 \text{ Ct/s} = 0,3 \text{ W/K}$$

$$\Delta T = T_1 - T_2 = 400 \text{ K} - 240 \text{ K} = 160 \text{ K}$$

$$P_{\text{term}} = I_S \Delta T = 0,3 \text{ W/K} \cdot 160 \text{ K} = 48 \text{ W}$$

Flusso di energia *associato* a un dato flusso di entropia

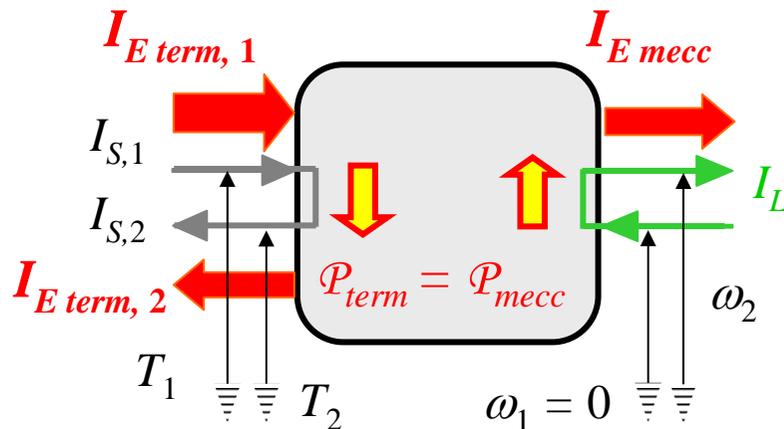
Esempio: $I_S = 0,3 \text{ Ct/s} = 0,3 \text{ W/K}$



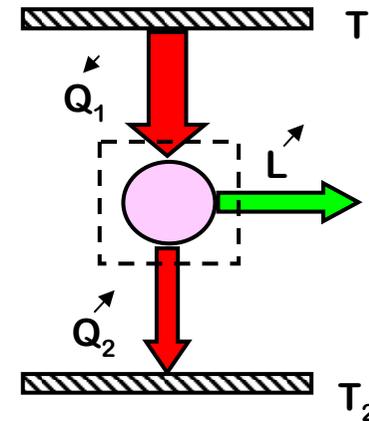
$$\mathcal{P}_{term} = I_S \Delta T = 0,3 \text{ W/K} \cdot 160 \text{ K} = 48 \text{ W}$$

Il rendimento delle macchine termiche

Il *rendimento* η di un *motore termico* è definito come il rapporto tra l'energia meccanica resa disponibile dal motore e l'energia termica prelevata dalla sorgente calda:



$$\eta = \frac{I_{E,mecc}}{I_{E term,1}}$$



$$\eta = \frac{L}{Q_1}$$

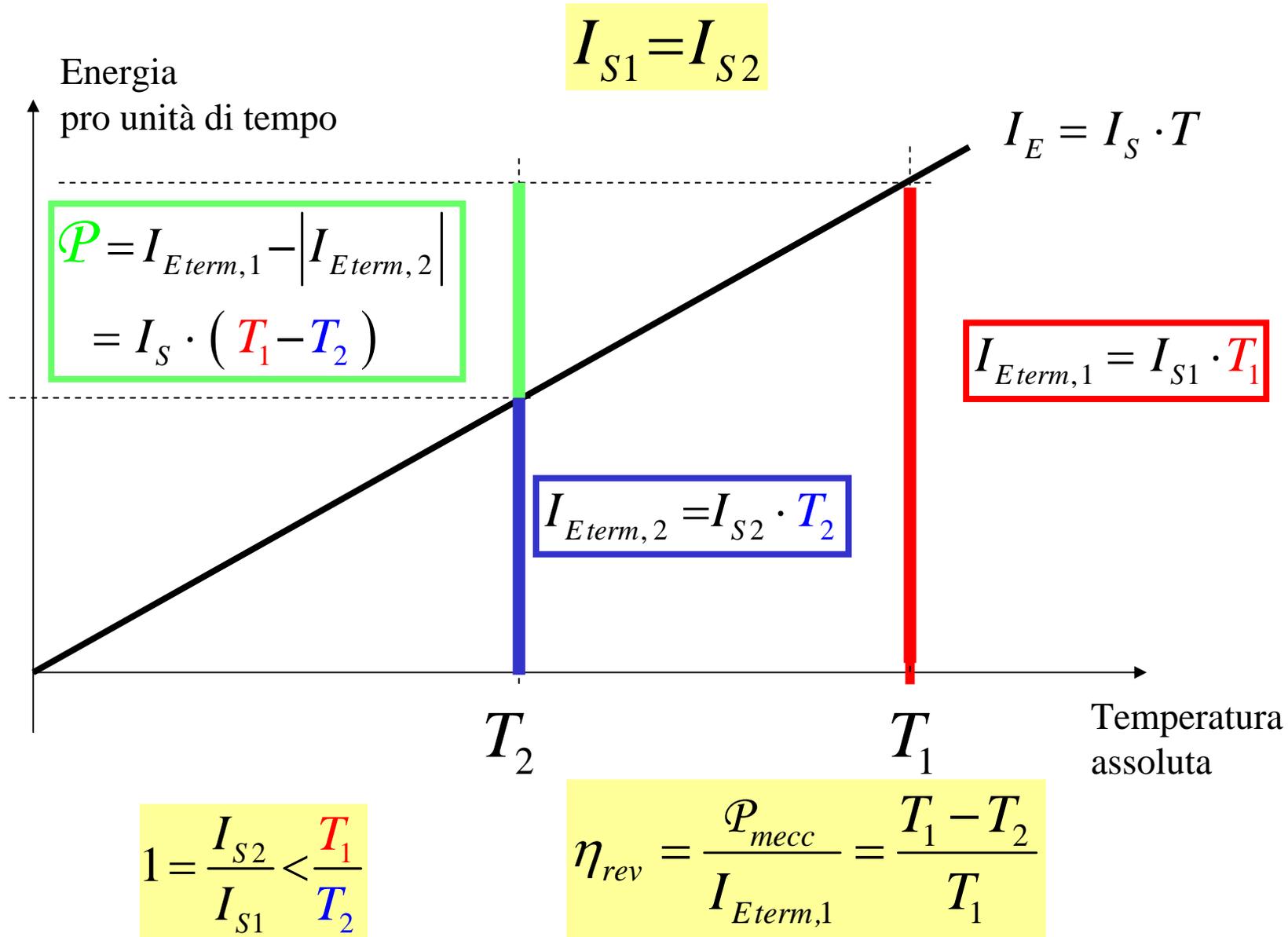
Per avere il rendimento massimo, occorre *evitare* processi con *produzione* di entropia.

Per avere il rendimento massimo, occorre evitare processi con produzione di entropia, vale a dire occorre in particolare *evitare* qualsiasi processo in cui il fluido di lavoro entri in contatto con parti della macchina che si trovano ad una temperatura diversa dalla propria.

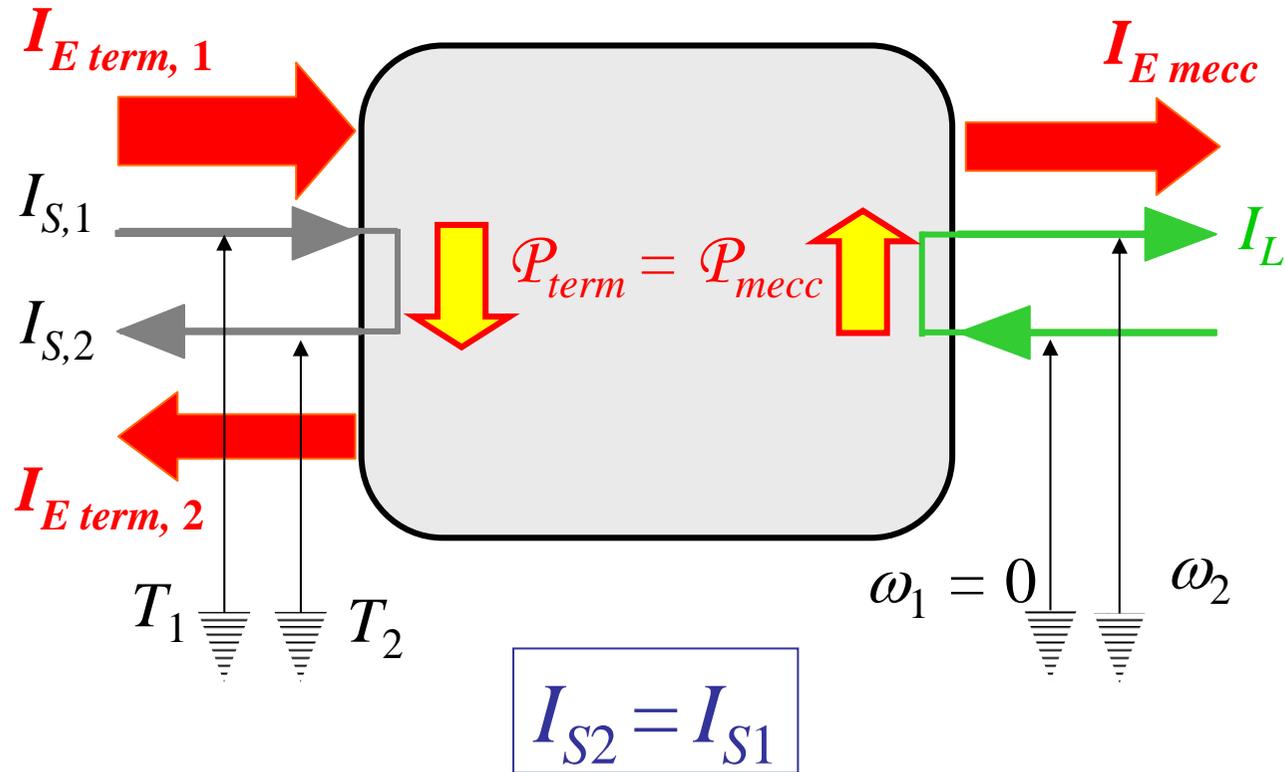
Ciò pone ovviamente severi vincoli, lasciando come uniche candidate le trasformazioni *isoentropiche* (o adiabatiche reversibili) e *isoterme*.

Come si noterà facilmente, queste considerazioni ci portano direttamente ed in modo naturale a considerare il ben noto *ciclo di Carnot*.

Caso particolare: macchina reversibile

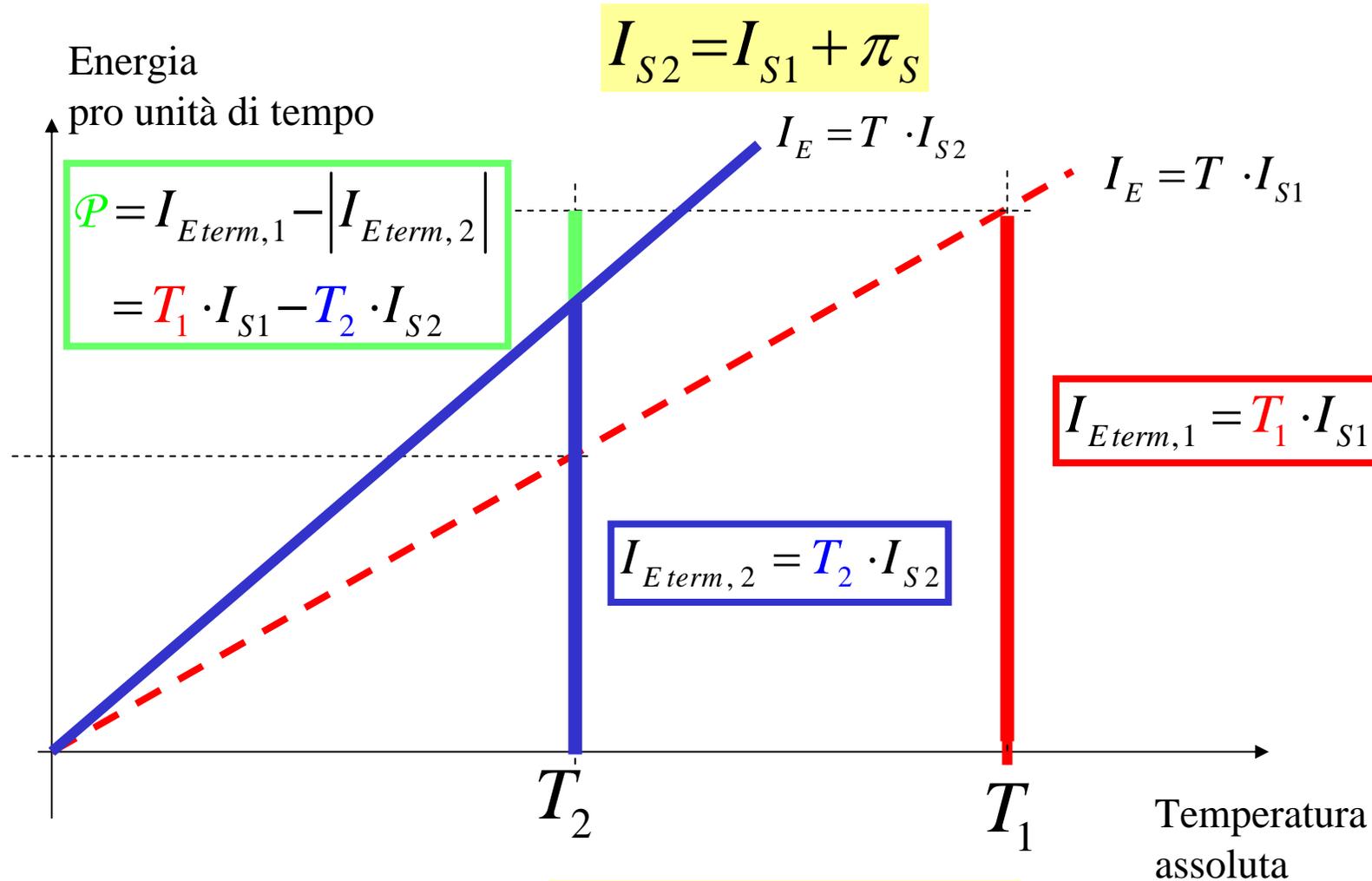


Rendimento di una macchina termica *reversibile*



$$\eta_{rev} = \frac{I_{E,mecc}}{I_{Eterm,1}} = \frac{I_{Eterm,1} - I_{Eterm,2}}{I_{Eterm,1}} = \frac{T_1 \cdot I_{S1} - T_2 \cdot I_{S2}}{T_1 \cdot I_{S1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

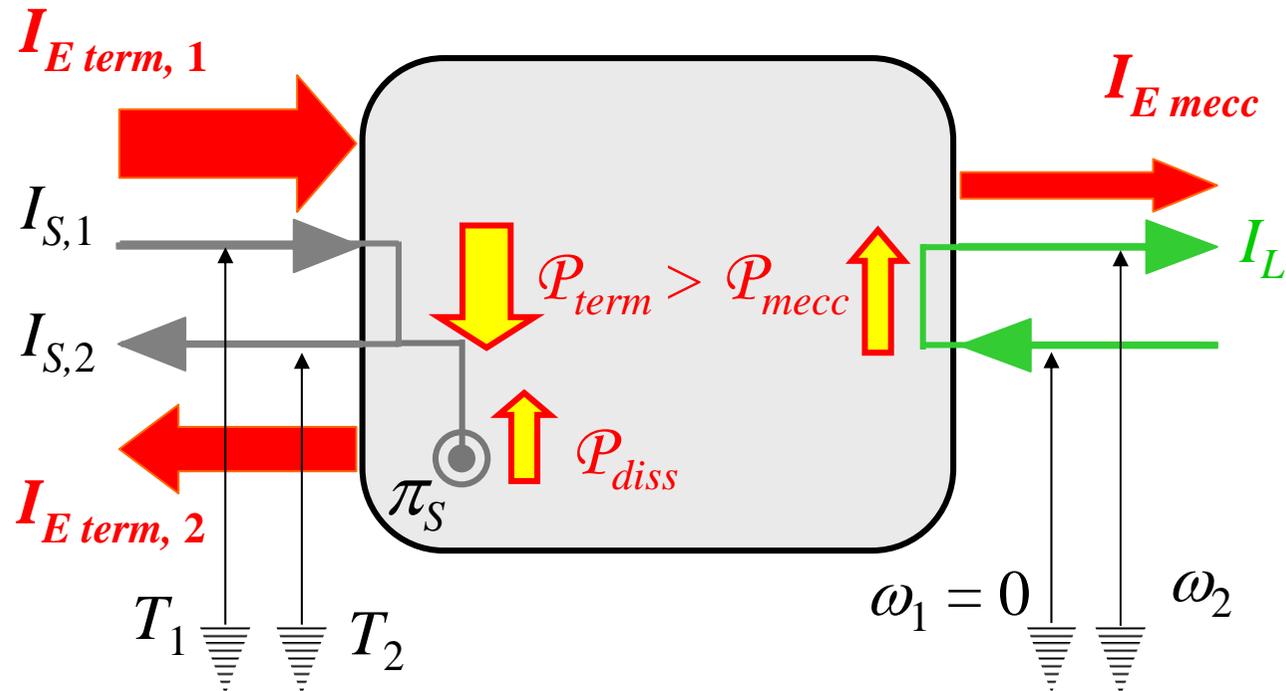
Caso generale: processo irreversibile



$$1 < \frac{I_{S2}}{I_{S1}} < \frac{T_1}{T_2}$$

$$\eta = \frac{\mathcal{P}_{mecc}}{I_{Eterm,1}} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Rendimento di una macchina termica *NON reversibile*



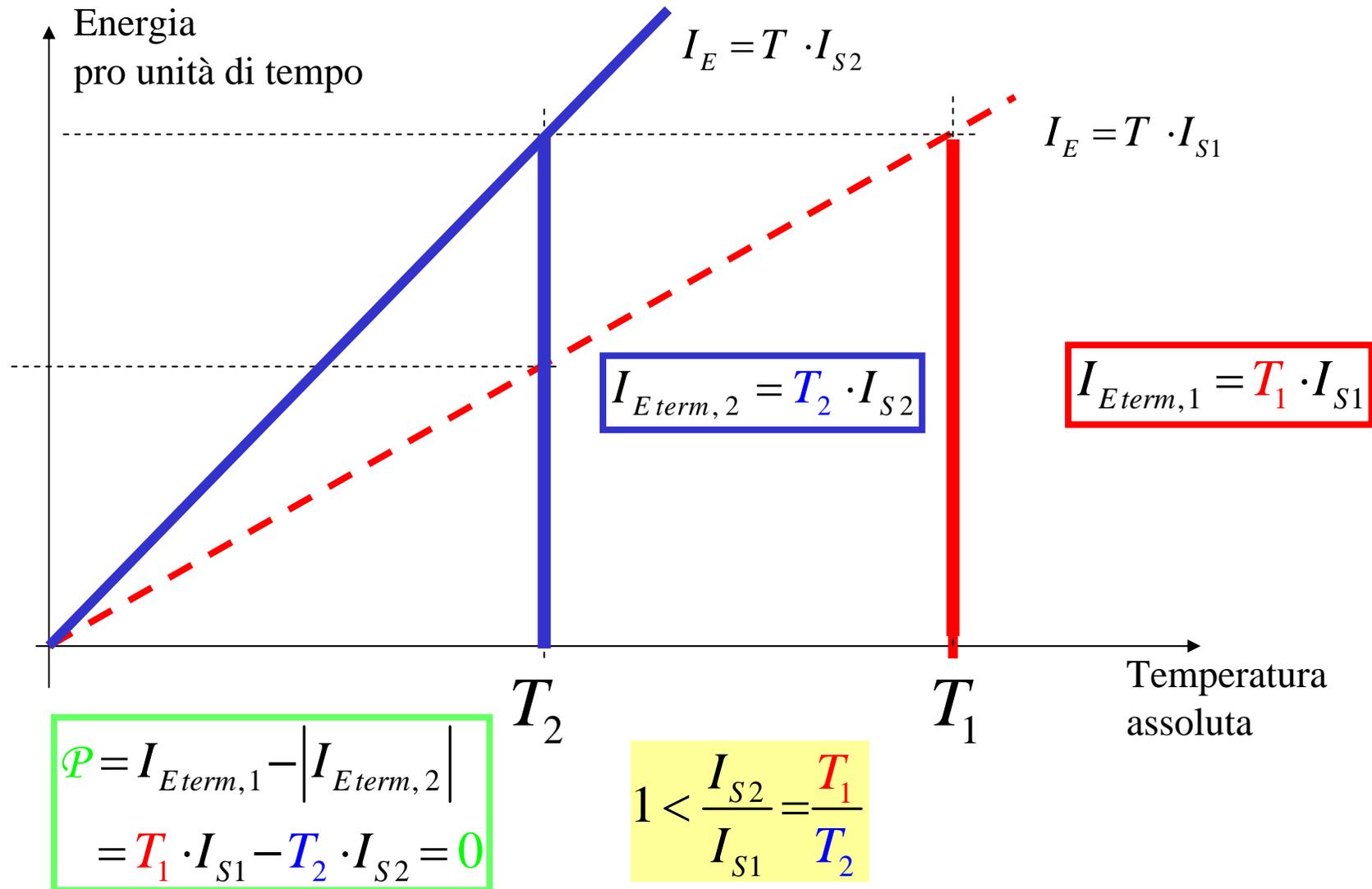
$$I_{S2} = I_{S1} + \pi_s$$

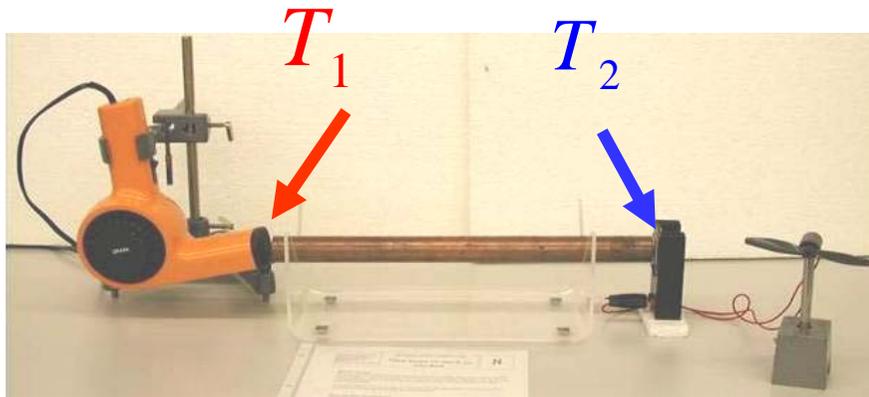
$$\eta = \frac{I_{E,mecc}}{I_{Eterm,1}} = \frac{I_{Eterm,1} - I_{Eterm,2}}{I_{Eterm,1}} = \frac{T_1 \cdot I_{S1} - T_2 \cdot I_{S2}}{T_1 \cdot I_{S1}} < \eta_{rev}$$

Caso limite: SOLO dissipazione (conduzione termica)

$$I_{S2} = I_{S1} + \pi_{S(\max)}$$

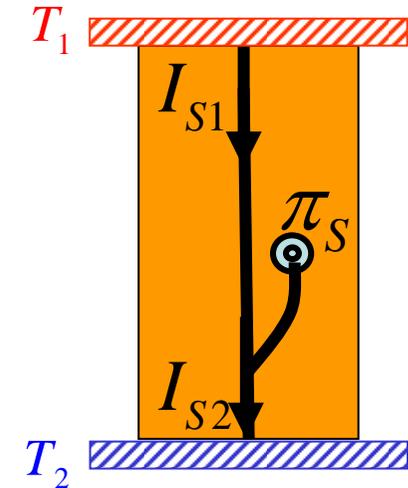
$$I_{Eterm,2} = T_2 \cdot I_{S2} = T_1 \cdot I_{S1} = I_{Eterm,1}$$





Quanta entropia viene prodotta?

In questo caso *tutta* l'energia che viene "liberata" dall'entropia nel passaggio da T_1 a T_2 viene dissipata: in uscita dal sistema è associata all'entropia prodotta nel processo di conduzione.

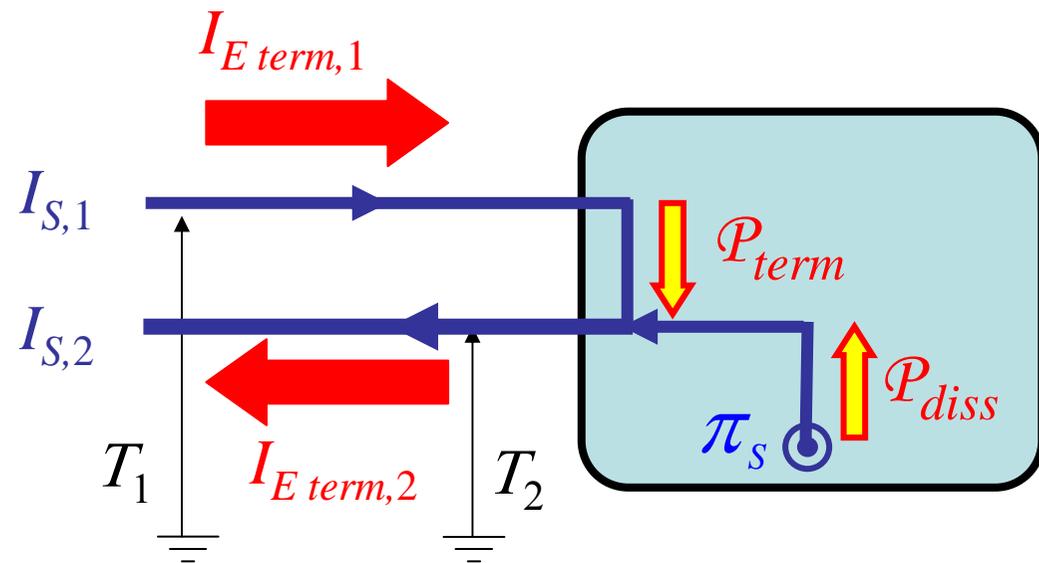


$$I_{S2} = I_{S1} + \pi_S$$

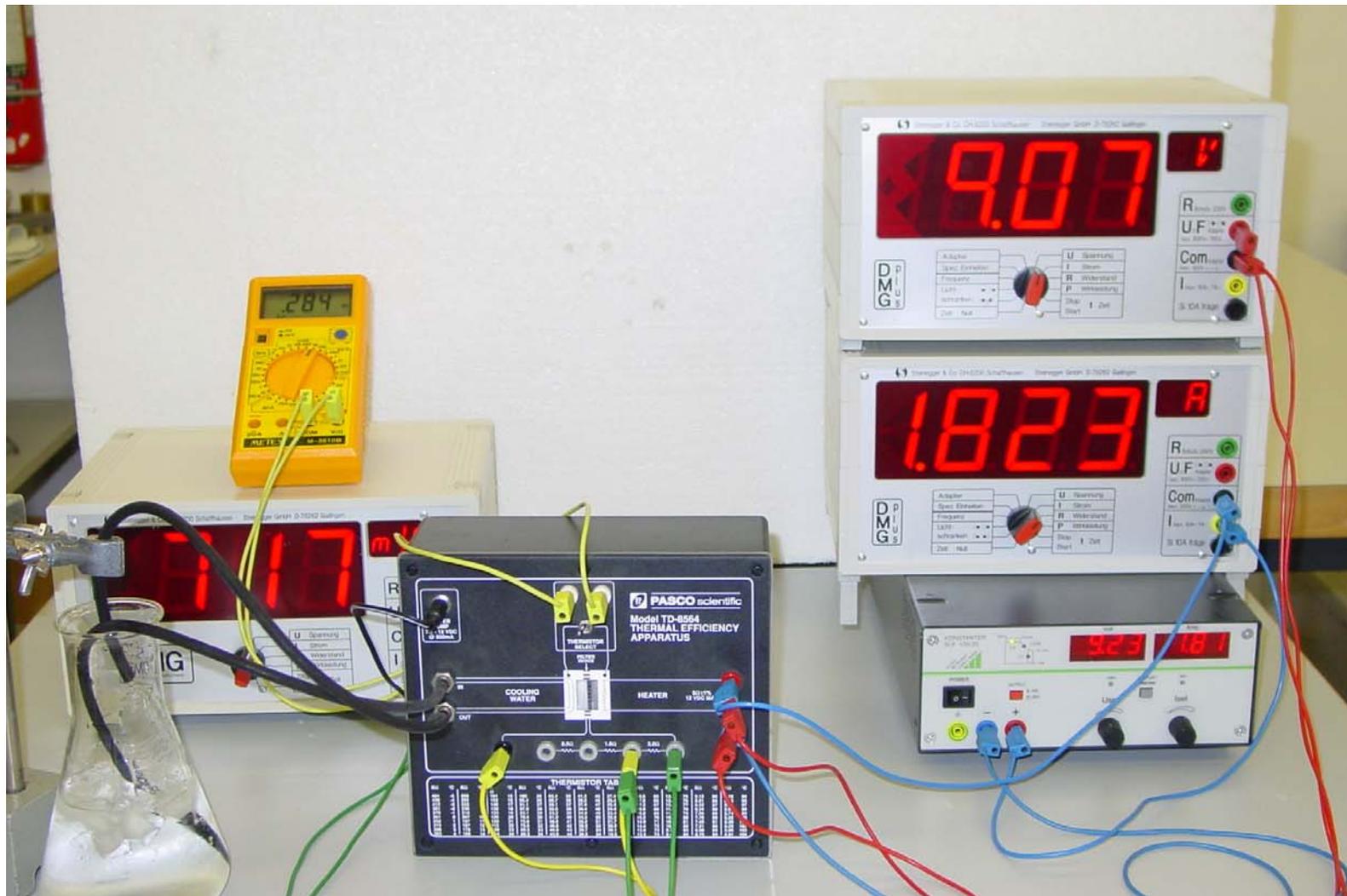
$$I_{S1} \Delta T = \mathcal{P}_{diss} = \pi_S T_2$$

$$\pi_S = I_{S1} \frac{\Delta T}{T_2} = I_{S1} T_1 \frac{\Delta T}{T_1 T_2}$$

$$\pi_S = I_{E,term} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



Rendimento ed efficienza di una macchina termica



§ 3.9 Entropia e secondo principio della termodinamica

L'entropia può essere prodotta ma non può *mai* essere distrutta.

Questa affermazione costituisce a tutti gli effetti una possibile formulazione del **secondo principio** della termodinamica *coerente* con il *modello* dell'entropia che abbiamo sviluppato.

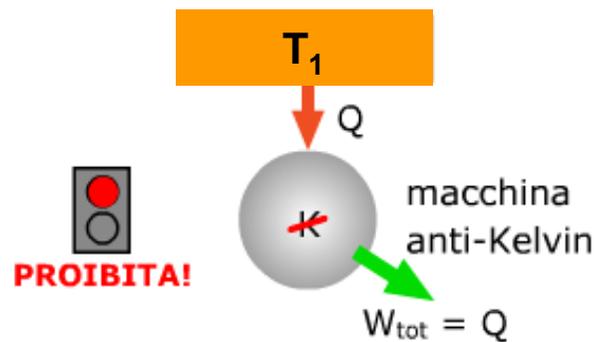
L'equazione di bilancio per l'entropia permette di mettere in risalto questa proprietà:

$$\frac{dS}{dt} \equiv \dot{S} = I_S + \pi_S \quad \text{con} \quad \pi_S \geq 0$$

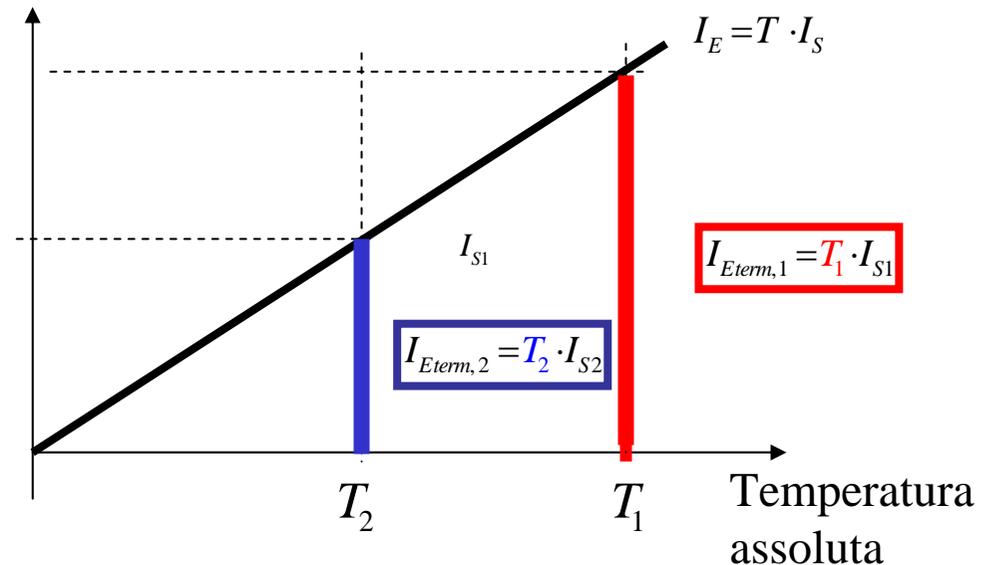
Confronto con le usuali formulazioni presentate nei manuali scolastici

ENUNCIATO DI LORD KELVIN

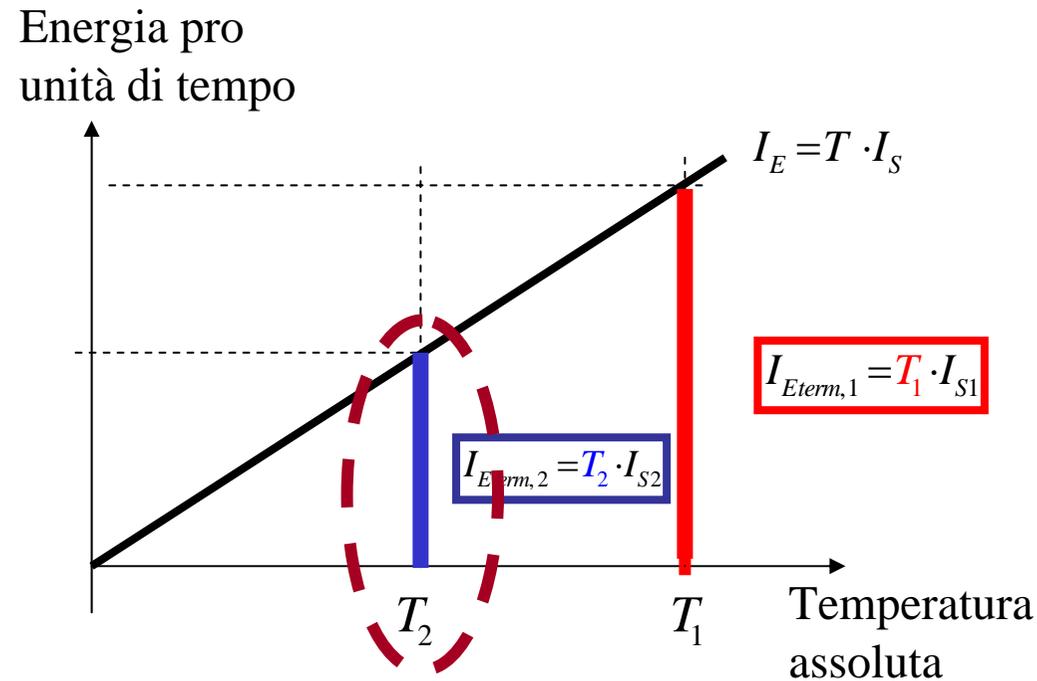
Non si può realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia assorbire una data quantità di calore da un'unica sorgente e trasformarla integralmente in lavoro.



Energia pro
unità di tempo



Per avere un *regime stazionario*, l'entropia che viene prelevata dal serbatoio a temperatura T_1 deve uscire dalla macchina, portando con sé una parte dell'energia. Ciò significa che *non tutta* l'energia prelevata dal serbatoio caldo può essere “caricata” su di un portatore meccanico.

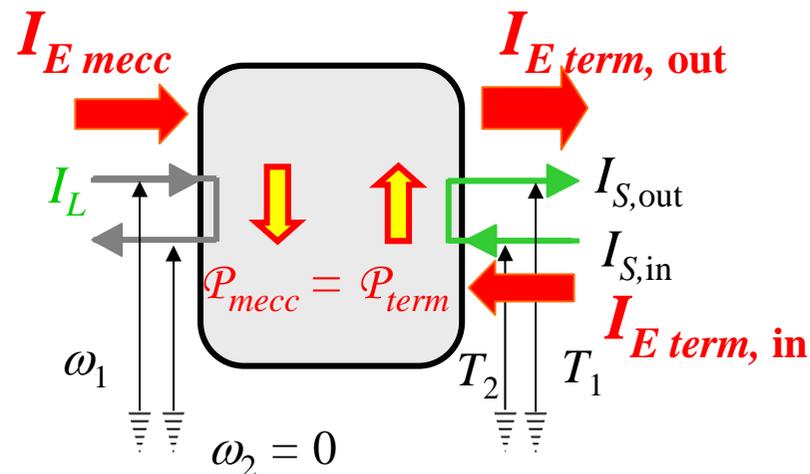
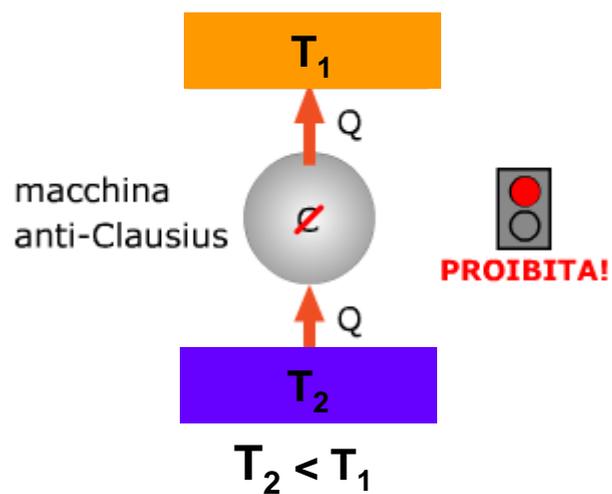


Questa operazione sarebbe invece possibile se l'entropia potesse essere distrutta: in questo caso *tutta* l'energia prelevata dal serbatoio caldo potrebbe rimanere a disposizione per compiere un lavoro, realizzando così l'operazione che viola la formulazione di Kelvin – Planck del secondo principio della termodinamica.

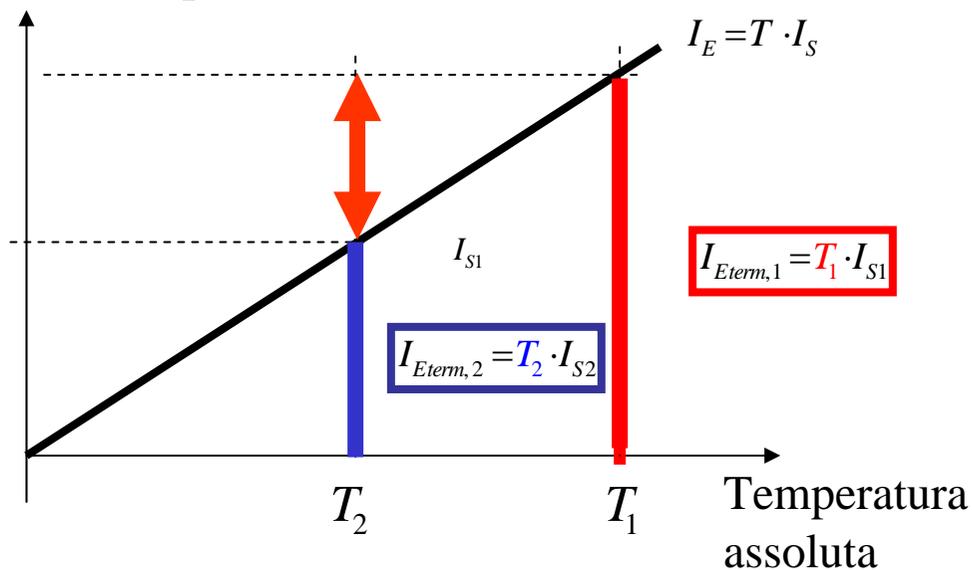
Confronto con le usuali formulazioni presentate nei manuali scolastici

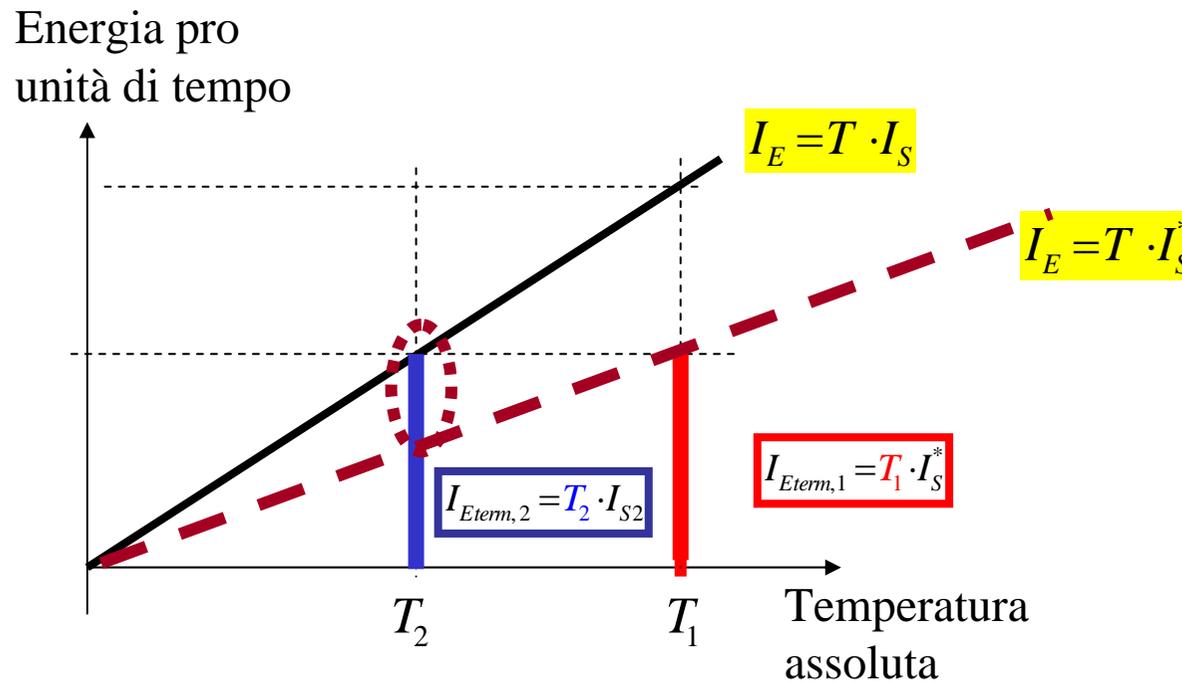
ENUNCIATO DI CLAUSIUS

Non si può realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia far passare calore da un corpo più freddo a un corpo più caldo.



Energia pro unità di tempo





Questa operazione sarebbe invece possibile se l'entropia potesse essere distrutta: scegliendo oculatamente la quantità da distruggere, *tutta* l'energia prelevata dal serbatoio freddo potrebbe essere ceduta al serbatoio caldo senza bisogno di altri interventi esterni, realizzando così l'operazione che viola la formulazione di Clausius del secondo principio della termodinamica.

§ 3.10 La misura dell'entropia e l'entropia specifica delle sostanze

Dal punto di vista sperimentale per determinare **le variazioni di entropia** è possibile utilizzare processi **totalmente dissipativi**.

Esempio:

riscaldiamo una certa quantità di acqua con un riscaldatore elettrico ad immersione:

450 g di acqua in una thermos

300 W è la potenza elettrica del riscaldatore



Allora

$$S_{\text{trasferita}} \approx \frac{P_{el} \Delta t}{\bar{T}_{\text{acqua}}}$$



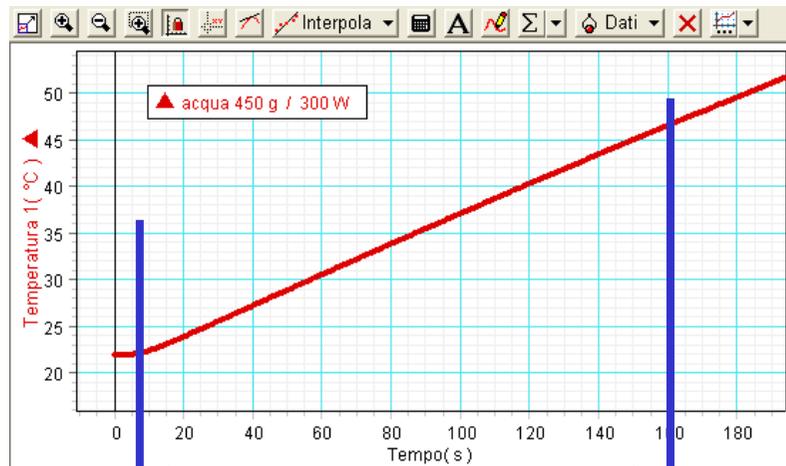
Ricordiamo che la relazione tra **il tasso di trasferimento di energia** (\mathcal{P}_{el}) dal riscaldatore ad immersione all'acqua e **l'intensità della corrente di entropia** (I_S) che entra nel sistema “acqua” è data da:

$$\mathcal{P}_{el} = T I_S$$

dove T è la temperatura alla quale l'entropia entra nel sistema “acqua”.

La **quantità di entropia trasferita** all'acqua durante l'intervallo di tempo Δt può essere immediatamente espressa integrando semplicemente il **flusso di entropia** in entrata durante il periodo di riscaldamento:

$$S_{trasferita} = \int_0^{\Delta t} I_S dt \approx \frac{\mathcal{P}_{el} \Delta t}{\bar{T}_{acqua}}$$



$$\Delta t = 153 \text{ s}$$

Dati sperimentali

Temperatura:

$$T_{in} = 21.9 \text{ °C}$$

$$T_{fin} = 46.4 \text{ °C}$$

$$\bar{T} = \frac{T_{in} + T_{fin}}{2} = \frac{46.4 \text{ °C} + 21.9 \text{ °C}}{2} = 33.7 \text{ °C} = 307 \text{ K}$$

$$S_{trasferita} \approx \frac{\mathcal{P}_{el} \Delta t}{\bar{T}_{acqua}} = \frac{300 \text{ W} \cdot 153 \text{ s}}{307 \text{ K}} = 149 \text{ J/K}$$

Nel caso di *solidi e liquidi* le **osservazioni sperimentali** ci dicono che per l'entropia specifica per una data fase di una data sostanza è ragionevole assumere che essa dipenda unicamente dalla temperatura, mentre nel caso dei *gas* essa dipende sia dalla temperatura che dal volume occupato:

	Entropia specifica per una data sostanza	
solidi e liquidi	dipende solo dalla <i>temperatura</i>	$s(T)$
gas	dipende sia dalla <i>temperatura</i> che dal <i>volume</i>	$s(T, V)$

Nel caso dei *solidi* e dei *liquidi* è comunque importante notare che l'osservazione precedente *non* ci dice ancora qual è la dipendenza funzionale tra entropia specifica e temperatura. In realtà, come mostrato anche dai grafici riportati per acqua e rame, non esiste una legge universale, ma ogni sostanza mostra proprie particolarità.

Per collegare entropia e temperatura viene introdotto il concetto di *capacità entropica* K_S :

$$\dot{S} = K_S \dot{T}$$

Per le *sostanze omogenee* è possibile introdurre anche la *capacità entropica specifica* k_S :

	(per unità di massa)	(molare)
Capacità entropica specifica	$K_S = m k_S$	$K_S = n \hat{k}_S$
	$\dot{s} = k_S \dot{T}$	$\dot{\hat{s}} = \hat{k}_S \dot{T}$
Relazione con calore specifico	$c = k_S T$	$\hat{c} = \hat{k}_S T$

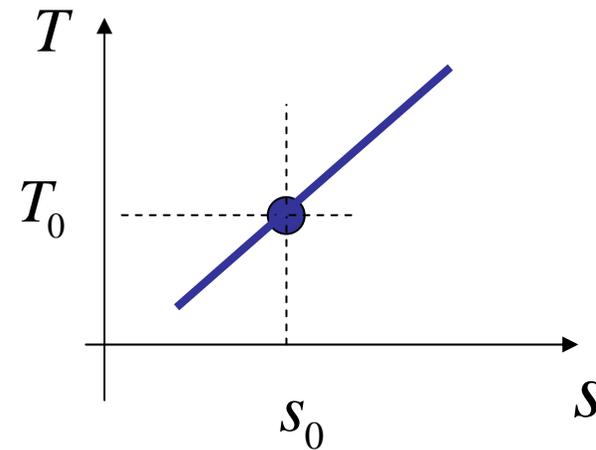
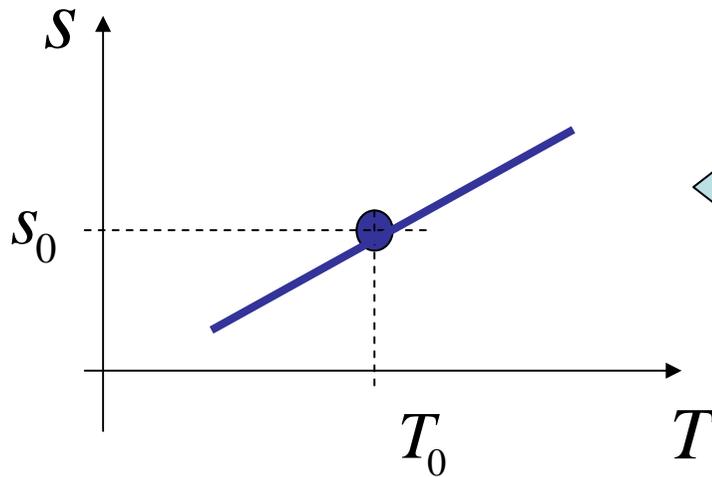
Per una descrizione quantitativa, è pertanto utile introdurre alcuni modelli particolari:

Modello 1:

la capacità **entropica specifica** k_s è *indipendente* dalla temperatura:

$$s(T) = s_0 + k_s (T - T_0)$$

$$T = T_0 + \frac{1}{k_s} [s(T) - s_0]$$



Modello 2:

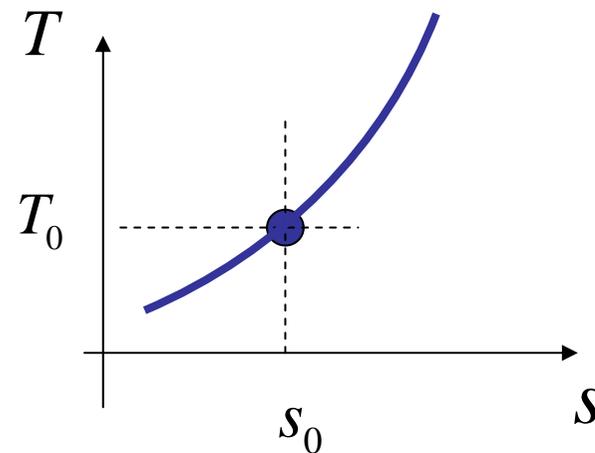
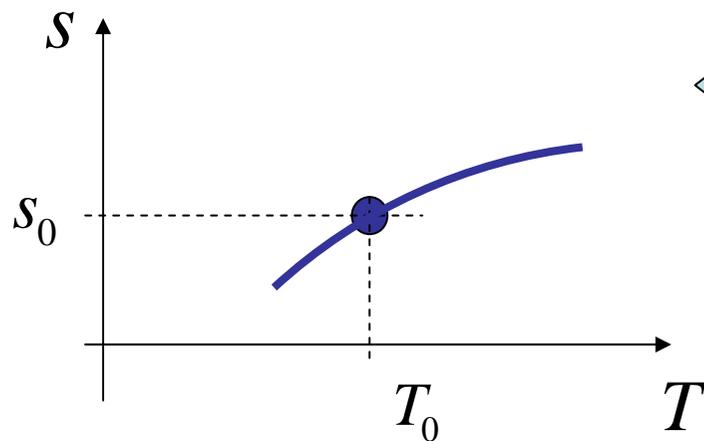
Il **calore specifico c** è *indipendente* dalla temperatura:

$$c = k_s T = \text{cost} \quad \text{vale a dire} \quad k_s = \frac{\dot{s}}{\dot{T}} = \frac{ds}{dT} = \frac{\text{cost}}{T}$$

vale a dire, integrando

$$s(T) = s_0 + c \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

$$T = T_0 \exp\left[\frac{s(T) - s_0}{c}\right]$$



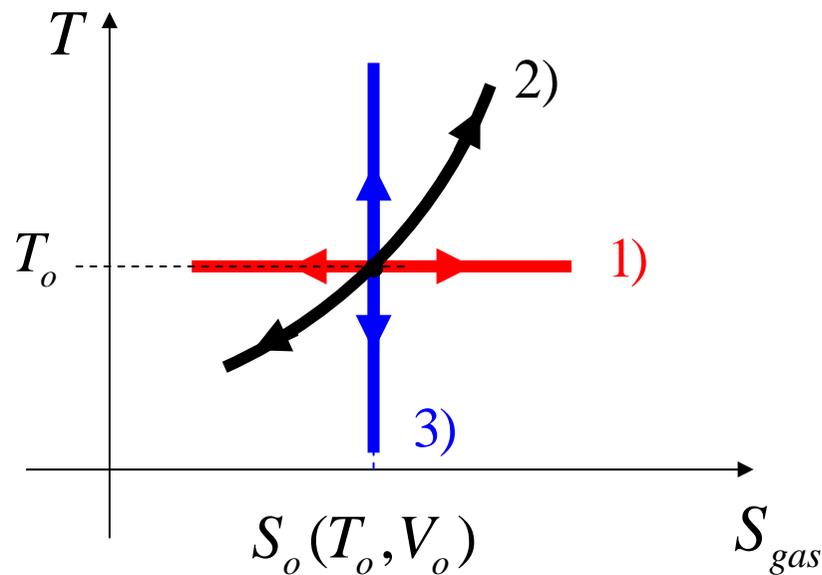
Nel caso dei *gas*, l'entropia, oltre che dalla temperatura, dipende anche dal volume. Ci si può convincere facilmente di ciò considerando processi in cui *non* vi sono scambi termici con l'ambiente circostante: si osserva infatti una variazione della temperatura al variare del volume.

Nel caso del gas ideale si ottiene:

$$\hat{s}(T, V) = \hat{s}_o(T_o, V_o) + \hat{c}_v \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) + R \ln\left(\frac{V}{V_o}\right)$$

Osserviamo che, dato che per i gas risulta comodo descrivere la quantità di gas attraverso la grandezza *quantità chimica* n , viene qui data la relazione per l'entropia molare $\hat{s}(T, V)$; in essa coerentemente compare quindi \hat{c}_v , ossia il calore molare, qui relativo a trasformazioni a volume costante. Inoltre è facile osservare che, se il volume viene mantenuto costante, la relazione si riduce essenzialmente a quella già incontrata per solidi e liquidi.

Tra le “infinite” possibili, abbiamo quindi le seguenti ben note trasformazioni:



$$1) \quad \Delta S_{gas}(V) = nR \ln \left(\frac{V}{V_o} \right)$$

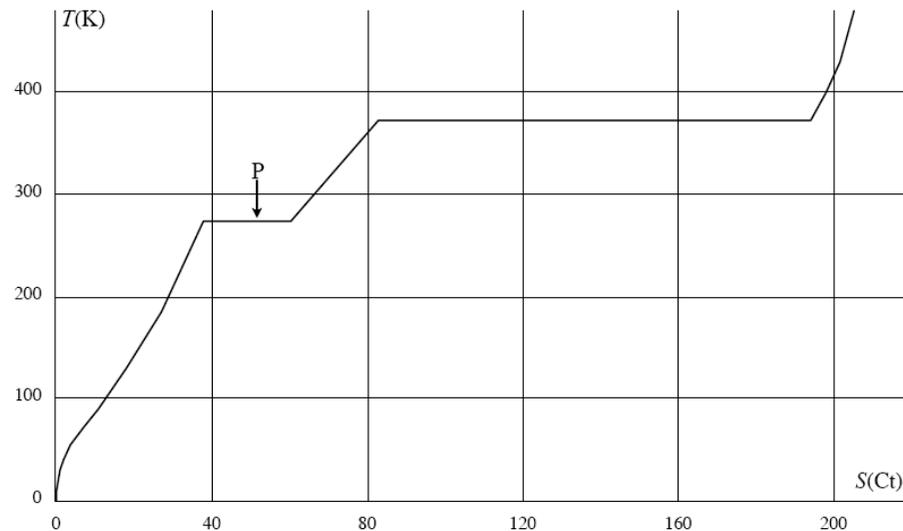
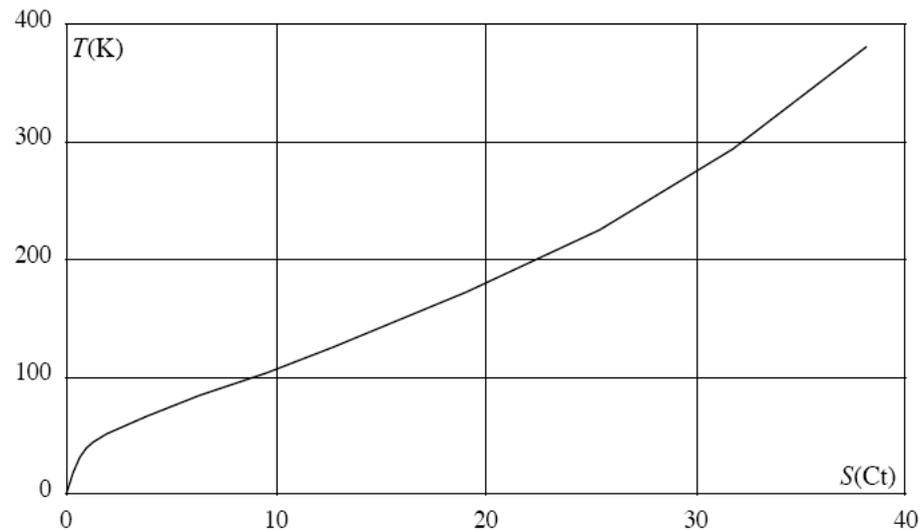
$$2) \quad \Delta S_{gas}(T) = n \hat{c}_v \ln \left(\frac{T}{T_o} \right)$$

$$3) \quad \Delta S_{gas}(T, V) = 0$$

Alcuni processi particolari per una data quantità di gas ideale:

- 1) **trasformazione isoterma;**
- 2) trasformazione isocora;
- 3) **trasformazione isoentropica.**

§ 3.11 – Gli effetti dei trasferimenti di entropia

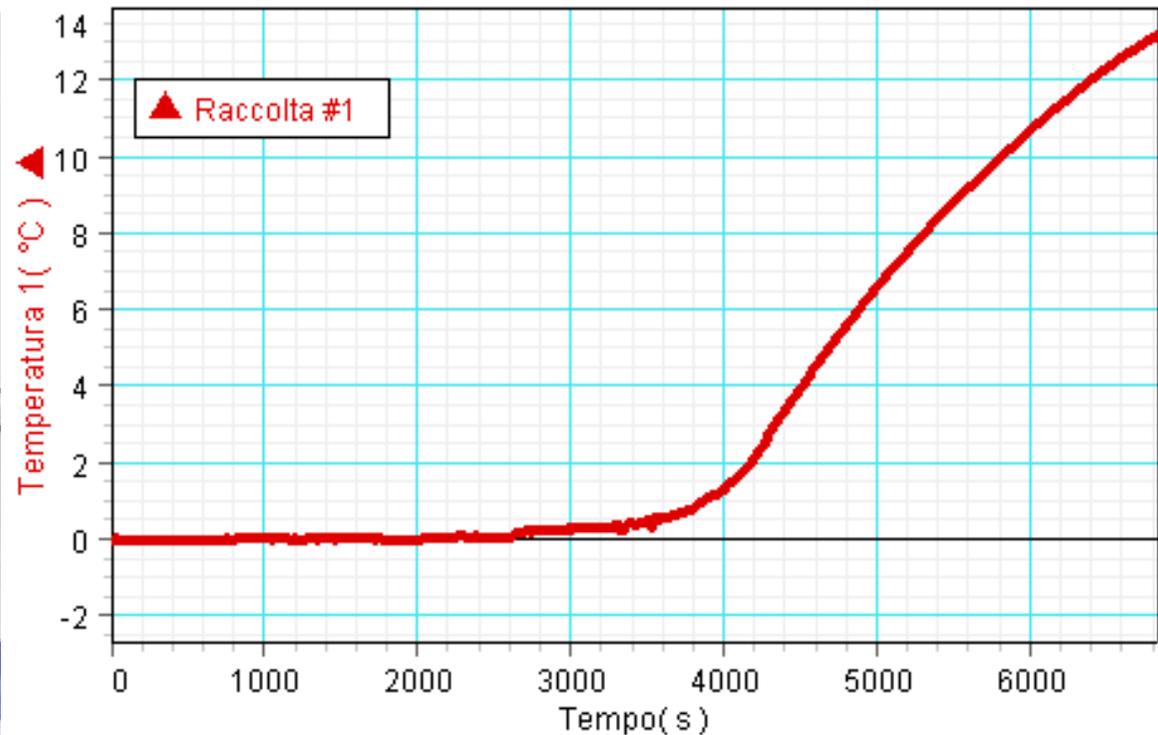


Per un dato “sistema” qual è la relazione tra entropia e temperatura?

I grafici a lato si riferiscono al caso del *rame* (sopra) e dell’*acqua* (sotto); essi ci dicono che la relazione tra entropia e temperatura, in generale, **NON** può essere ridotta ad un unico modello.

Nel seguito verranno discusse alcune situazioni tipiche.

Transizione di fase acqua – ghiaccio: per mantenere il più possibile uniforme la temperatura del sistema, il bicchiere è posto su di un agitatore magnetico. La temperatura è registrata attraverso un sensore di temperatura on-line. Si osserva che fino alla completa fusione del ghiaccio la temperatura resta costante.



Questo comportamento ci permette di mettere in evidenza il fatto che *fasi diverse* di una stessa sostanza possiedono *entropia specifica* diversa. Nel caso dell'acqua, cercando sulle tavole si trovano i seguenti dati per l'acqua a 0 °C:

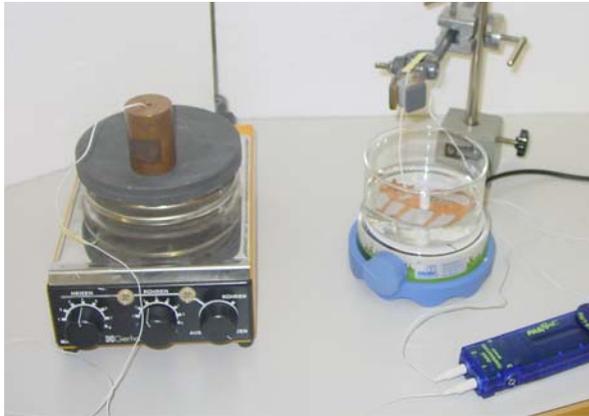
entropia specifica ghiaccio: $s_{\text{H}_2\text{O}, \text{sol}} = 2,31 \cdot 10^3 \text{ J}/(\text{kg K})$

entropia specifica acqua: $s_{\text{H}_2\text{O}, \text{liq}} = 3,52 \cdot 10^3 \text{ J}/(\text{kg K})$

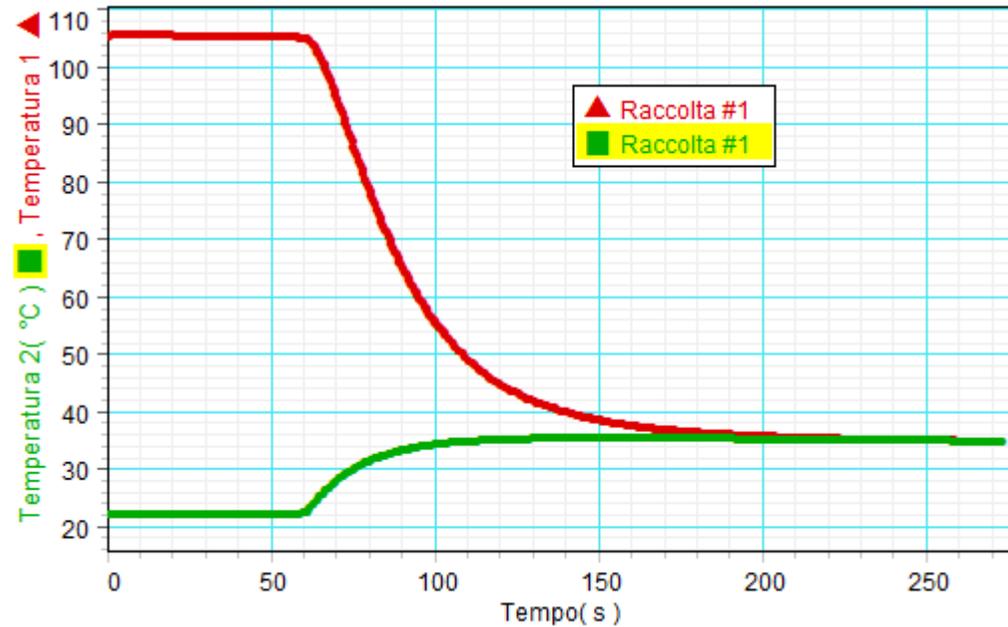
Il collegamento con gli aspetti energetici solitamente impiegati nella descrizione delle transizioni di fase risulta essere estremamente semplice: la solita relazione tra l'intensità del flusso di entropia, flusso di energia e temperatura ci dice infatti che il *calore latente* L_{fus} relativo al processo di fusione è dato dal prodotto tra la differenza delle entropie specifiche e la temperatura di fusione:

$$L_{fus} = \left(s_{\text{H}_2\text{O}(l)} - s_{\text{H}_2\text{O}(s)} \right) T_{fus}$$

Quantitativamente si ottiene $L_{fus} = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J}/\text{kg}$, in ottimo accordo con il valore riportato nelle tabelle.



Contatto termico: pezzo di rame in acqua. Per mantenere il più possibile uniforme la temperatura dell'acqua, il bicchiere è posto su di un agitatore magnetico. La temperatura è registrata attraverso un sensore di temperatura on-line.



§ 3.12 Riassumendo e guardando avanti

Alcuni possibili spunti

aspetti disciplinari:

Processi ciclici

Diagrammi T-S

Scambi conduttivi e radiativi

Processi con trasformazioni della materia (es. Reazioni chimiche)

strumenti

Animazioni

Modellizzazione dinamica

Esempio: contatto termico tra acqua calda e
miscela di acqua e ghiaccio



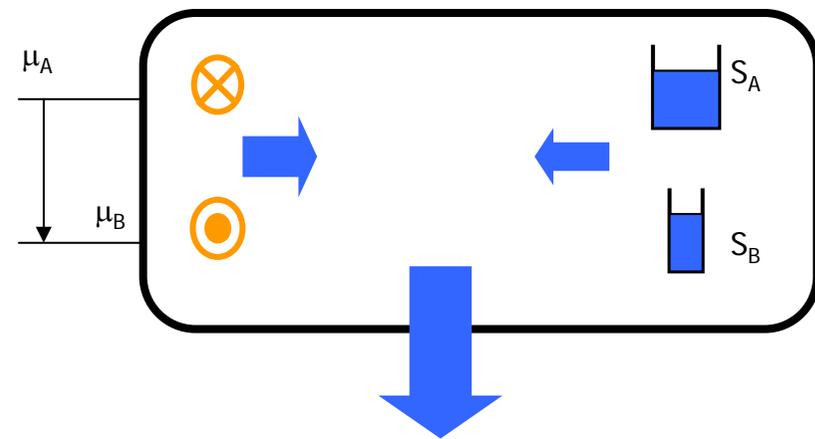
Esempio: Entropia specifica e bilancio termico delle reazioni chimiche

Perché vi sono reazioni *spontanee* sia esotermiche che endotermiche?

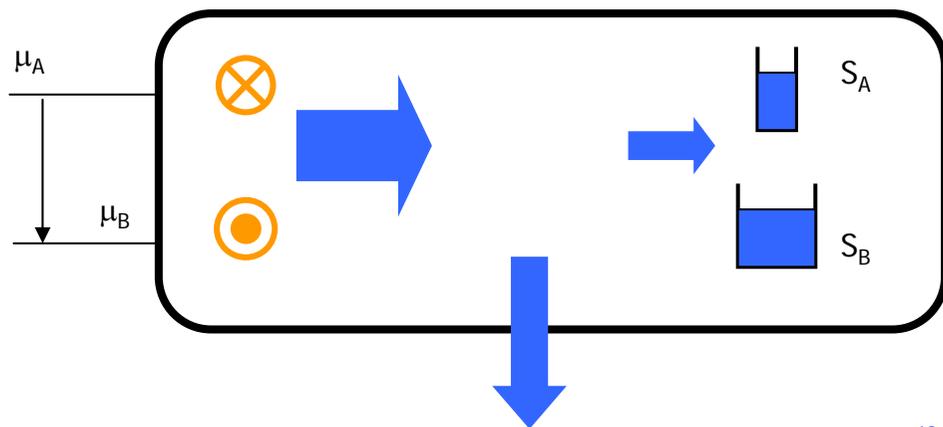
Ci sono due aspetti da considerare:

- 1) l'*entropia prodotta* (reazione non accoppiata)
- 2) la *variazione di entropia* legata alla variazione di entropia molare delle sostanze

Primo caso: $\Delta\hat{s}_R < 0$
reazione esotermica
(I tipo)



Secondo caso:



$$\Delta \hat{s}_R > 0$$

$$\Delta \hat{s}_R < \frac{|\Delta \mu_{(R)}|}{T}$$

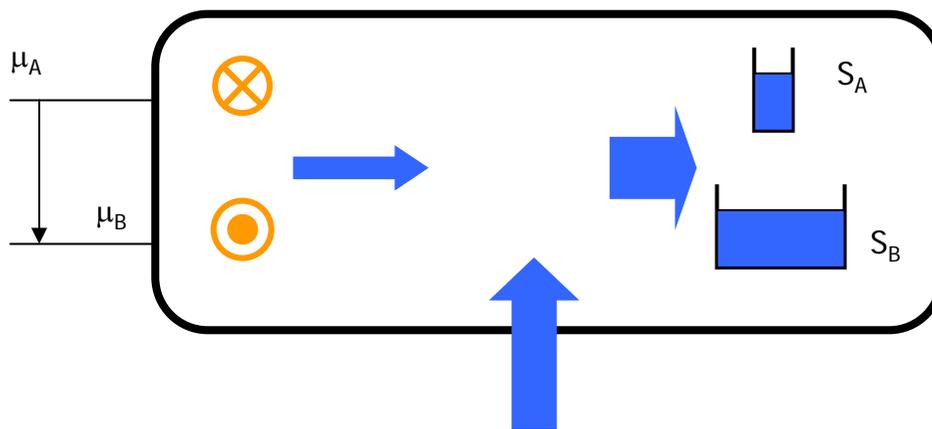
reazione esotermica (II tipo)

Terzo caso:

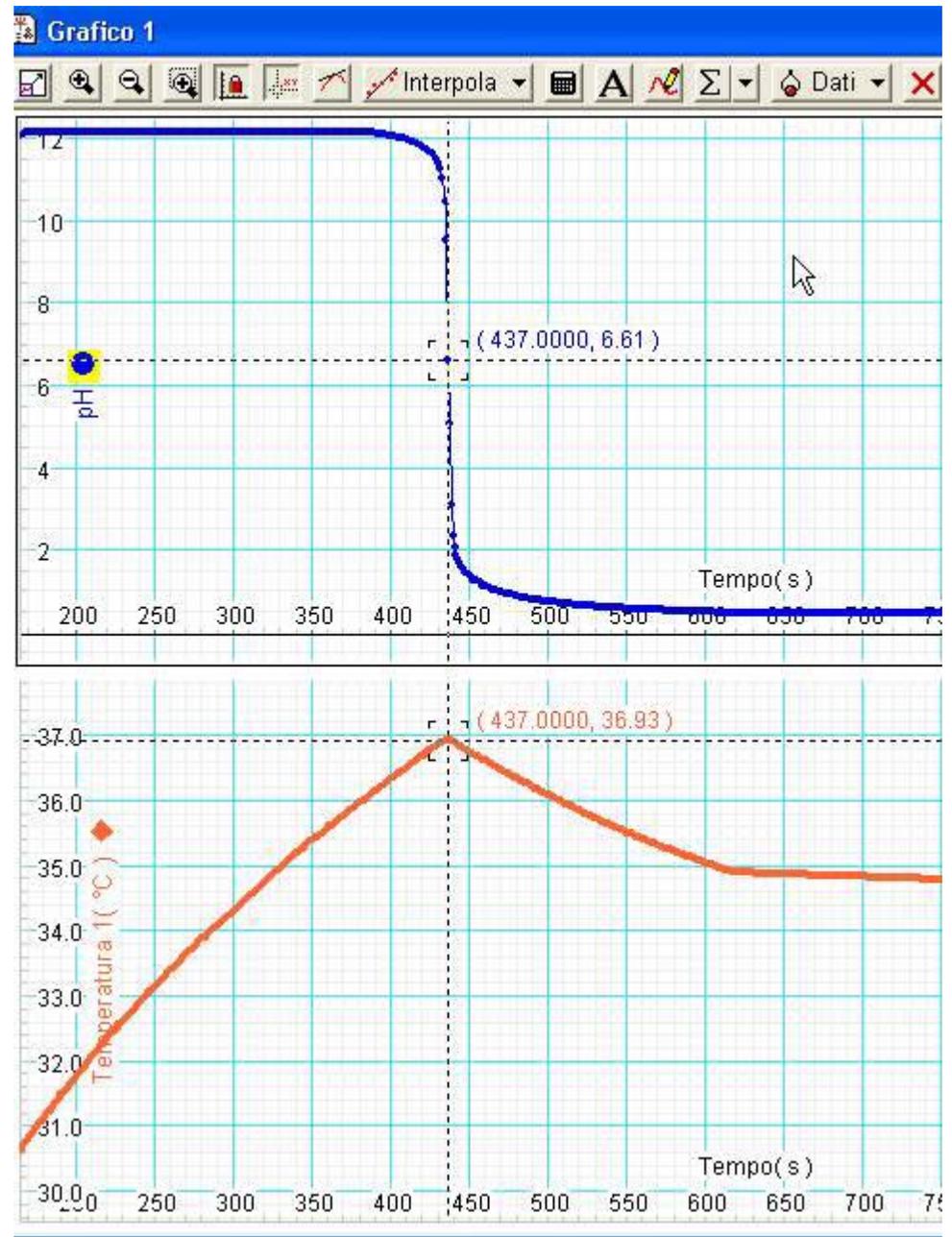
$$\Delta \hat{s}_R > 0$$

$$\Delta \hat{s}_R > \frac{|\Delta \mu_{(R)}|}{T}$$

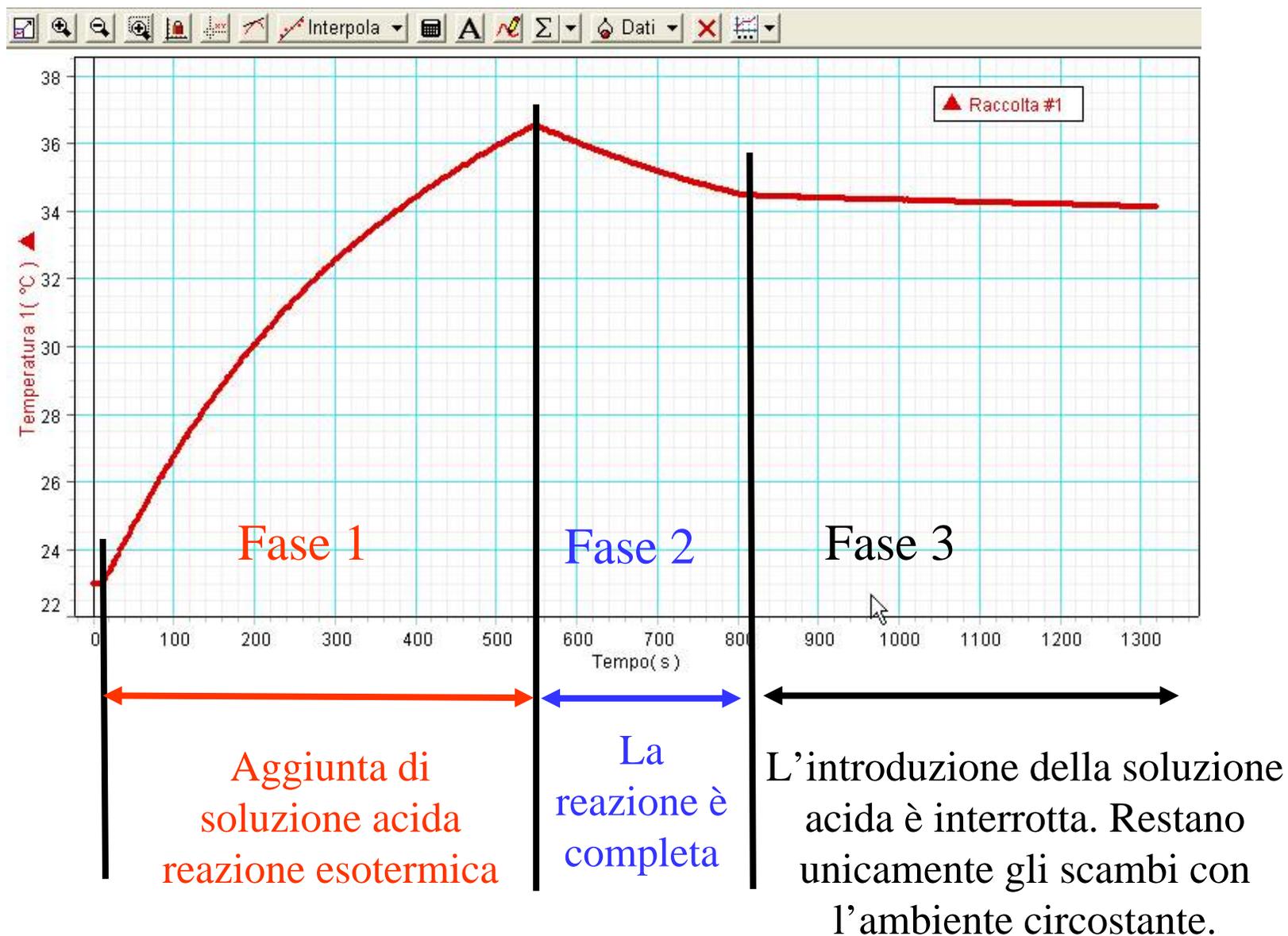
reazione endotermica



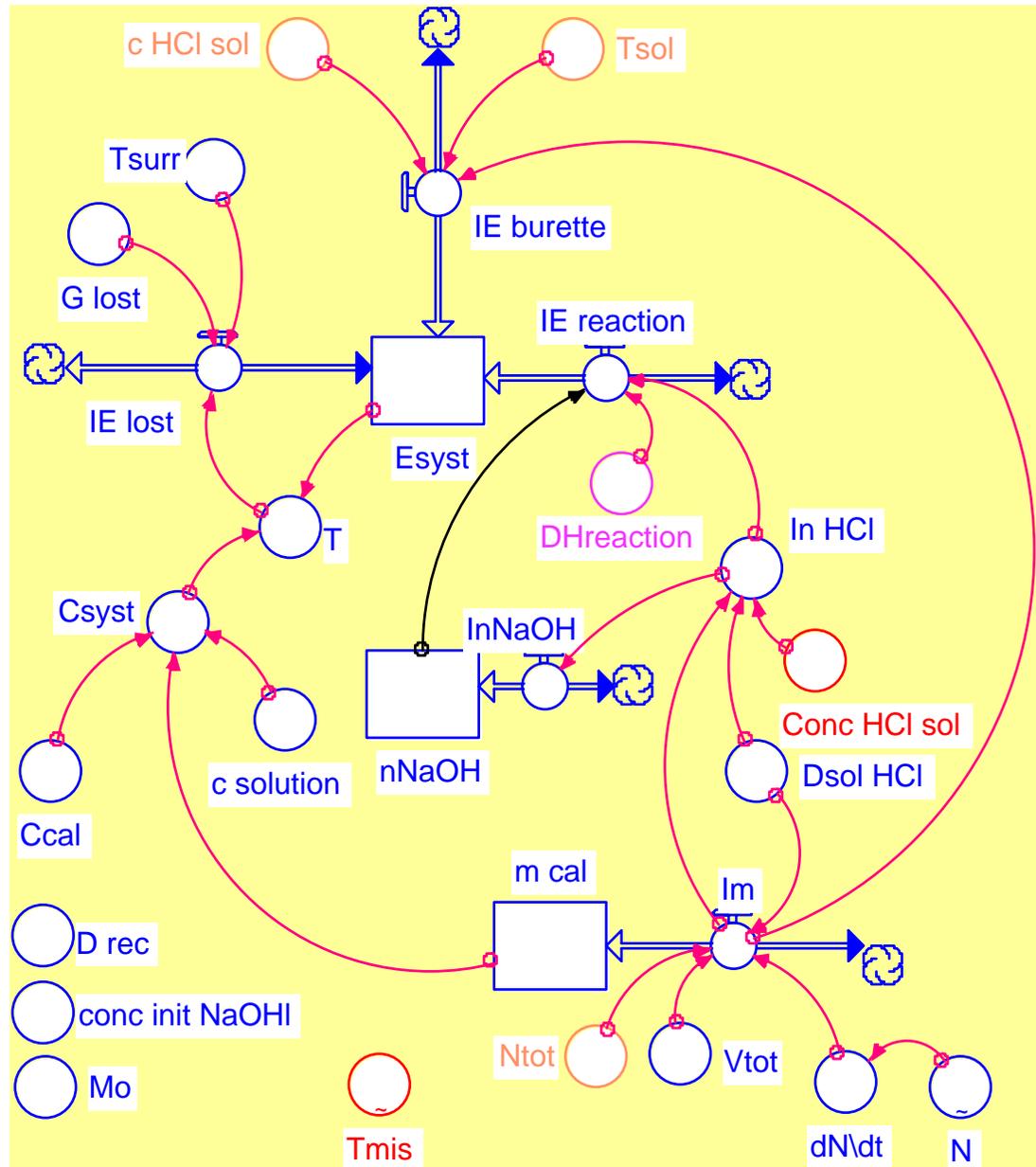
Esempio: Titolazione acido - base



Temperatura misurata in funzione del tempo

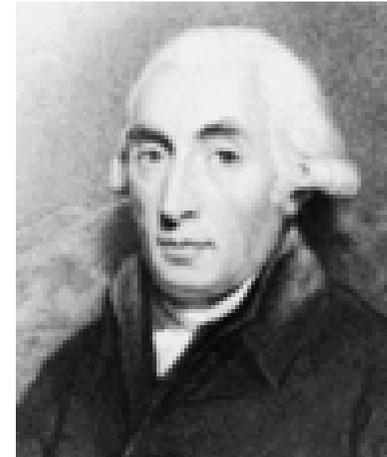


Titolazione: modellizzazione dinamica



§ 3.13 Uno sguardo allo sviluppo storico

Solitamente si fa risalire alle *lezioni di chimica* tenute nel 1757 alle Università di Glasgow e di Edimburgo da *Joseph Black* la **distinzione** chiara e inequivocabile tra *temperatura* e *quantità di calore*.



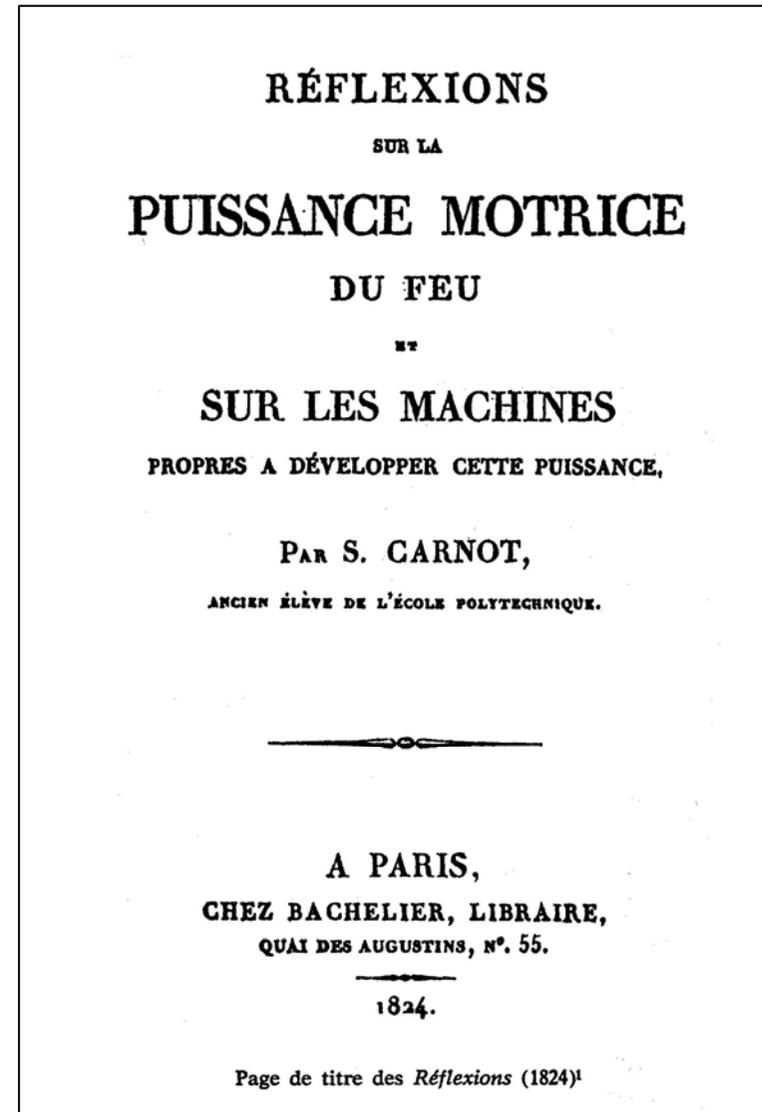
Egli infatti introduce anche la nozione di *capacità termica* attraverso una relazione che noi oggi ancora utilizziamo:

$$Q \leftarrow = C \cdot \Delta T$$

Il modello fisico da lui utilizzato per il *calore* è quello di un *fluido materiale elastico e imponderabile* che penetrando nei corpi ne eleva la temperatura.

Sadi Carnot - 1824

*Réflexions sur la puissance
motrice du feu*



Calorico come fluido conservato

La production de la puissance motrice est donc due, dans les machines à vapeur, non à une consommation réelle du calorique, *mais à son transport d'un corps chaud à un corps froid*, c'est-à-dire à son rétablissement d'équilibre, équilibre supposé rompu par quelque cause que ce soit, par une action chimique, telle que la combustion, ou par toute autre. Nous verrons bientôt que ce principe est applicable à toute machine mise en mouvement par la chaleur.

[Réflexions ..., pp. 10-11 – corsivo come nel testo originale]

D'après les notions établies jusqu'à présent, on peut comparer avec assez de justesse la puissance motrice de la chaleur à celle d'une chute d'eau: toutes deux ont un maximum que l'on ne peut pas dépasser, quelle que soit d'une part la machine employée à recevoir l'action de l'eau, et quelle que soit de l'autre la substance employée à recevoir l'action de la chaleur.

[Réflexions ..., p. 28]

La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agents mis en œuvre pour la réaliser; sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps entre lesquels se fait en dernier résultat le transport du calorique.

[Réflexions ..., p. 38 - corsivo come nel testo originale]

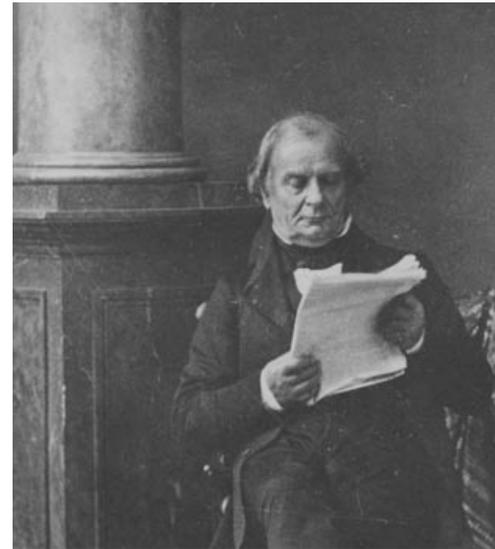
Accoglienza e (mis)interpretazione delle *Réflexions*
presso i “contemporanei” ...

Sadi Carnot muore nel 1832.

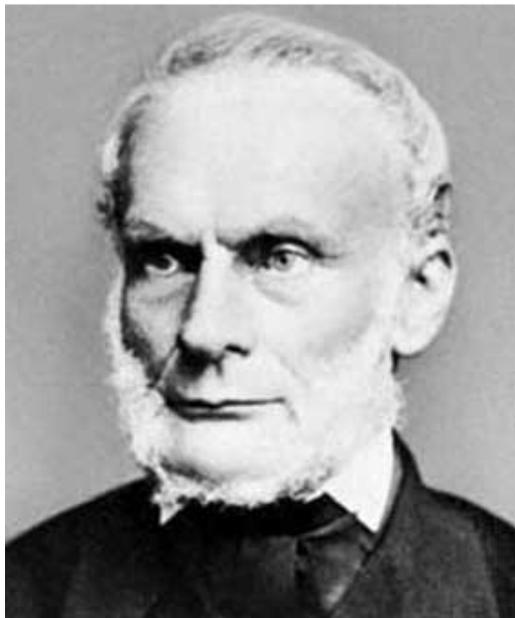
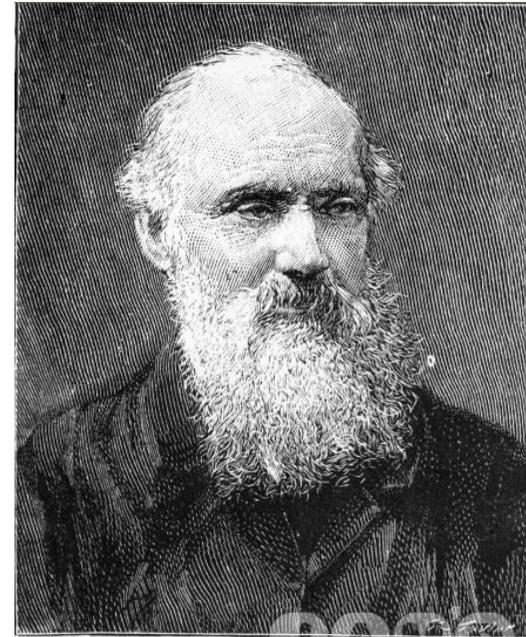
Attraverso il fratello
Hyppolite



il testo giunge nelle mani di
Emile Clapeyron ...



e da qui in quelle di Lord *Kelvin* (*William Thomson*), che, traducendolo in inglese, utilizza tanto per *chaleur* che per *calorique* un unico vocabolo: *heat...*



e poi in quelle di *Rudolf Clausius*, che, in tedesco, mantiene questo “appiattimento” impiegando anch’egli un unico termine: *Wärme.*

Nel frattempo si era fatto strada il concetto di *energia* e della legge di *conservazione*:

verso il 1850, grazie ai lavori di *Mayer* (1842) e *Joule* (1843) e alla sistemazione teorica di *Helmholtz* (1847), anche il “calore” viene riconosciuto come “forma di energia” (!), così che il *primo principio della termodinamica* trova l’espressione che ancora oggi conosciamo:



$$\Delta U_{sist} = L + Q$$

Da questo punto di vista **R. Clausius** nel 1851 così “rilegge”
l’opera di *Carnot*:

**Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche
sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen**

- I) Folgerungen aus dem Grundsatz über die Aequivalenz von Wärme und Arbeit
- II) Folgerungen aus dem Carnot’schen Grundsatz in Verbindung mit dem Vorigen

Carnot hat, wie schon oben erwähnt wurde, angenommen, *dass der Erzeugung von Arbeit als Aequivalent ein blosser Uebergang von Wärme aus einem warmen in einen kalten Körper entspreche, ohne dass die Quantität der Wärme dabei verringert werde.*

Der letzte Theil dieser Annahme, nämlich dass die Quantität der Wärme unverringert bleibe, **widerspricht** unserem früheren Grundsatz und **muss daher**, wenn wir diesen festhalten wollen, **verworfen werden**. Der erste Theil dagegen kann seinen Hauptinhalte nach fortbestehen.

[Ostwald Klassiker 99, p. 30 – corsivo originale]

Sulla forza motrice del calore e sulle leggi del calore che possono esserne tratte

I) Conclusioni dal principio di equivalenza tra calore e lavoro

II) Conclusioni dal principio di Carnot in relazione alle precedenti

Carnot, come abbiamo già detto in precedenza, ha assunto *che alla produzione di lavoro corrisponda come equivalente un semplice passaggio di calore da un corpo caldo ad uno più freddo, senza che ciò porti ad una diminuzione della quantità di calore*. L'ultima parte di questa ipotesi, vale a dire che la quantità di calore non diminuisca, **contraddice** il principio da noi espresso in precedenza e **deve quindi essere rigettata**. Al contrario, la prima parte, nella sua essenza, può essere mantenuta.

[Ostwald Klassiker 99, p. 30 – corsivo originale]

Sviluppando la termodinamica, qualche anno dopo (1865)

Clausius avrà la necessità di (re)introdurre una seconda quantità estensiva al fianco dell'energia: l'**entropia**!

1865.

ANNALEN

No. 7.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXV.

***I. Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme
Formen der Hauptgleichungen der mechanischen
Wärmetheorie; von R. Clausius.***

(Vorgetragen in der naturf. Gesellsch. zu Zürich den 24. April 1865.)

In meinen bisherigen Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie habe ich vorzugsweise den Zweck verfolgt, eine sichere Basis für die Theorie zu gewinnen, indem ich namentlich den zweiten Hauptsatz, welcher dem Verständnisse viel schwerer zugänglich ist als der erste in seine

Sucht man für S einen bezeichnenden Namen, so könnte man, ähnlich wie von der GröÙe U gesagt ist, sie sey der *Wärme- und Werkinhalt des Körpers*, von der GröÙe S sagen, sie sey der *Verwandlungsinhalt des Körpers*. Da ich es aber für besser halte, die Namen derartiger für die Wissenschaft wichtiger GröÙen aus den alten Sprachen zu entnehmen, damit sie unverändert in allen neuen Sprachen angewandt werden können, so schlage ich vor, die GröÙe S nach dem griechischen Worte $\eta \tau\rho\omicron\pi\eta$, die Verwandlung, die *Entropie* des Körpers zu nennen. Das Wort *Entropie* habe ich absichtlich dem Worte *Energie* möglichst ähnlich gebildet, denn die beiden GröÙen, welche durch diese Worte benannt werden sollen, sind ihren physikalischen Bedeutungen nach einander so nahe verwandt, daß eine gewisse Gleichartigkeit in der Benennung mir zweckmäÙsig zu seyn scheint.

Una rilettura *diversa* dell'opera di *Carnot* (calorico come *anticipazione* del nostro concetto di entropia):



H. L. Callendar (1911)

The caloric theory of heat and Carnot's principle

Proc. Phys. Soc. (London) 24, 1911, p. 153-159

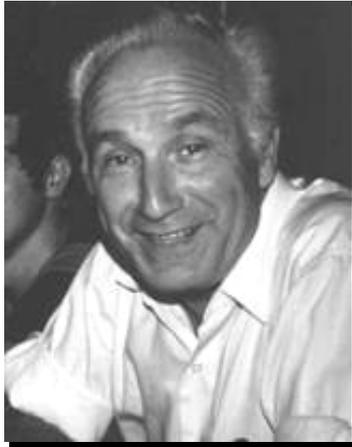
G. Job (1972)

Neudarstellung der Wärmelehre

Entropie als Wärme

Akad. Verlagsgesellschaft Frankfurt a.M. (1972)





G. Falk (1985)

Entropy, a resurrection of caloric – a look at the history of thermodynamics

Eur. J. Phys., 6 (1985)

F. Herrmann (1985)

Karlsruher Physikkurs

Entropia sin dall'inizio!

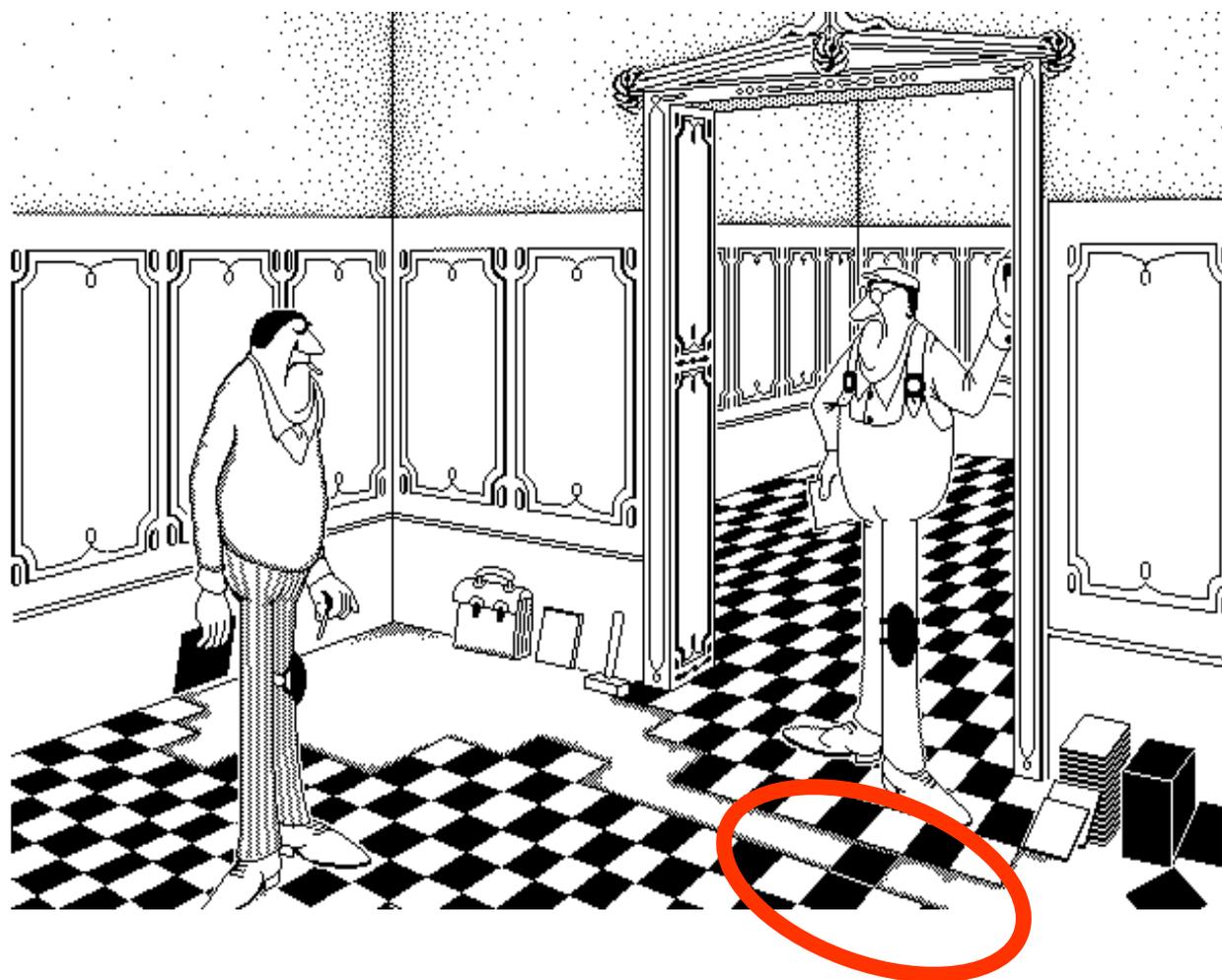


H. Fuchs (1996)

The dynamics of Heat

2° Ed. Springer, 2010

§ 3.14 Alcune considerazioni didattiche



Gli obiettivi del corso di *Fisica di Karlsruhe*



Il Karlsruher Physikkurs

Prof. F. Herrmann

Abteilung der Didaktik der Physik

Uni Karlsruhe

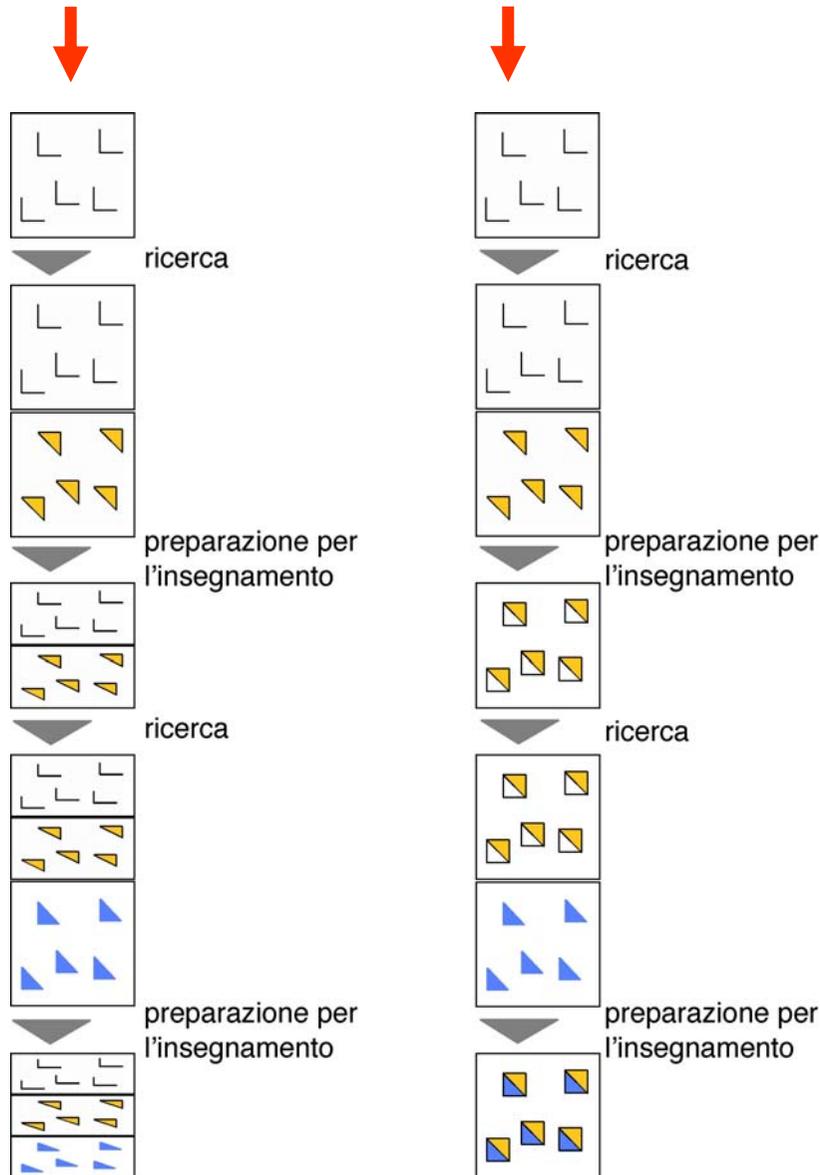
<http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/>

Criteria e obiettivi

- la semplificazione del percorso didattico
- l'ammmodernamento dei contenuti
- la riduzione delle barriere tra le discipline scientifiche
- l'eliminazione dei "fardelli storici"
- l'analisi del ruolo del linguaggio
- la messa in evidenza della struttura disciplinare sottostante e l'utilizzo delle analogie

Schema tradizionale
semplice accumulo
compressione

Schema auspicato
revisione concettuale
riduzione



Come viene inglobata la conoscenza scientifica nell'insegnamento

Continuo aumento dei saperi:
come integrarli nel corpo
disciplinare insegnato?

→ **Necessità di una rivisitazione
concettuale** (a livello disciplinare).

Nuovi saperi
talvolta consentono una
semplificazione /
essenzializzazione
(possono fornire chiavi per una
nuova organizzazione concettuale).

(Disegno originale di F. Herrmann)

Fine!

Grazie per l'attenzione

Michele D'Anna – Liceo cantonale di Locarno
michele.danna@edu.ti.ch