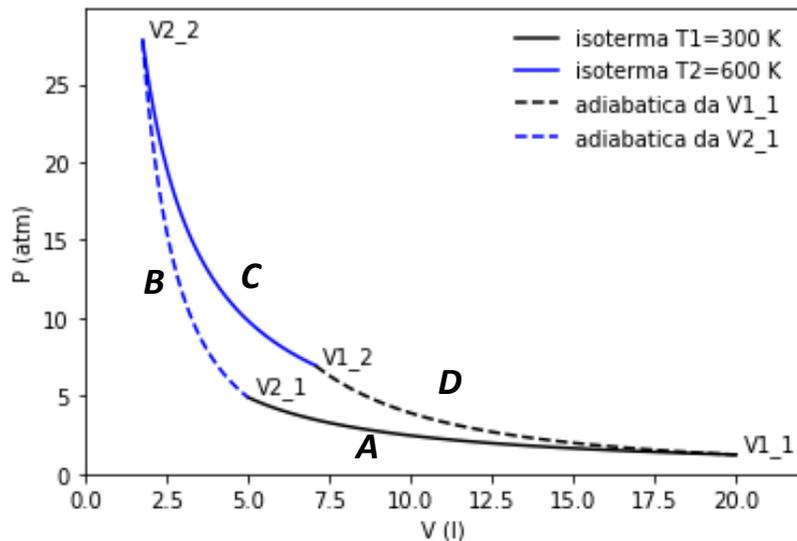


L'analisi che abbiamo fatto nell'ultima lezione riguardava il ciclo di Carnot. Il motivo per cui vi abbiamo dedicato uno spazio così ampio lo vedremo in questa lezione.

Ciò su cui ci interessa puntare l'attenzione adesso sono i flussi di calore che si hanno in quel ciclo.



In particolare, come abbiamo visto:

- i flussi di calore lungo **B** e lungo **D** sono nulli perché si tratta di espansioni o compressioni adiabatiche.
- i flussi lungo le isoterme **A** e **C** si ricavano direttamente da lavoro relativo agli stessi percorsi:  $\Delta Q_A = -L_A$ ;  $\Delta Q_C = -L_C$

e quindi  $\Delta Q_A = RT_1 \log \frac{V_{2_1}}{V_{1_1}}$  e  $\Delta Q_C = RT_2 \log \frac{V_{1_2}}{V_{2_2}}$

*Riflettete sui segni dei flussi di calore, ragionando sui rapporti tra i volumi (se maggiori o minori di 1), tenendo conto che il ciclo viene percorso in senso antiorario partendo da  $V_{1_1}$ , e che il flusso di calore è uscente dal sistema nel caso di una compressione isoterma, mentre è entrante nel corso di una espansione isoterma.*

La somma algebrica di tutti i flussi di calore, su tutto il ciclo, *non* è nulla:

$$\Delta Q_{ciclo} = \Delta Q_A + \Delta Q_B + \Delta Q_C + \Delta Q_D = \Delta Q_A + \Delta Q_C = RT_1 \log \frac{V_{2_1}}{V_{1_1}} + RT_2 \log \frac{V_{1_2}}{V_{2_2}} = RT_1 \log \frac{V_{2_1}}{V_{1_1}} - RT_2 \log \frac{V_{2_1}}{V_{1_1}}$$

$$\Delta Q_B = \Delta Q_D = 0$$

$$\frac{V_{1_2}}{V_{2_2}} = \frac{V_{1_1}}{V_{2_1}}$$

lezione precedente; occhio al cambio di segno del logaritmo

Si noti che i *due* termini nei quali si scompone  $\Delta Q_{ciclo}$  differiscono solo per i fattori  $T_1$  e  $T_2$

Si verifichi anche l'equazione 
$$\frac{\Delta Q_A}{T_1} + \frac{\Delta Q_C}{T_2} = 0$$

L'ultima equazione ricavata nella slide precedente è di *importanza capitale!*  $\frac{\Delta Q_A}{T_1} + \frac{\Delta Q_C}{T_2} = 0$

Riscriviamola in modo leggermente diverso e generalizzato: rappresentiamo attraverso un integrale la somma dei flussi di calore su tutto il ciclo:

simbolo di un integrale su un ciclo

adiabatiche con  $\delta Q = 0$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_1} \int_A \delta Q + \int_B \frac{\delta Q}{T} + \frac{1}{T_2} \int_C \delta Q + \int_D \frac{\delta Q}{T} = \frac{\Delta Q_A}{T_1} + \frac{\Delta Q_C}{T_2} = 0$$

isoterme con  $T$  costante  
( $T$  va fuori dal segno di integrale)

dove si è identificato con l'integrale sul cammino  $A$ , il flusso di calore  $\Delta Q_A$ :

$$\int_A \delta Q = \Delta Q_A$$

e analogamente per il cammino  $C$ .

Abbiamo allora che l'integrale su un ciclo chiuso (quello di Carnot) della quantità  $\frac{\delta Q}{T}$  è nullo:  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$

Questo fatto che è stato ricavato per il ciclo di Carnot vale in realtà per *qualsunque ciclo* (potreste provare a verificarlo, per esempio, nel caso di un ciclo costruito con due isocore e due isoterme, oppure due isobare e due isoterme), il che vuol dire che deve esistere una grandezza, a cui diamo convenzionalmente simbolo  $S$ , che è una **funzione di stato** e il cui differenziale è  $dS = \delta Q/T$ .

Se  $S$  non fosse una funzione di stato, l'integrale su un qualunque cammino chiuso (cioè un cammino in cui il punto finale coincida con quello iniziale) non sarebbe in generale nullo perché la variazione di  $S$  dipenderebbe dal particolare cammino percorso (così come accade per il *lavoro* o il *flusso di calore* che non sono nulli sul ciclo).

Se  $S$  è invece una funzione di stato, il suo valore dipende solo dallo stato del sistema e non dal modo in cui questo viene raggiunto; ma in un ciclo chiuso lo stato finale del sistema è uguale a quello iniziale, e quindi:

$$\Delta S = S_{finale} - S_{iniziale} = 0 \rightarrow \oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Questa funzione di stato  $S$  viene chiamata **entropia**.

Questo è il modo con cui, *classicamente*, si è concepita l'esistenza dell'entropia. Sulle dispense seguo una via differente che è quella percorsa in *termodinamica statistica*.

Va sottolineato che la definizione  $dS = \delta Q/T$  è *valida*, e può essere usata, solo nel caso in cui le trasformazioni a cui si riferisce siano *reversibili*.

Definita l'entropia e, quindi, il suo differenziale, possiamo *rovesciare* il punto di vista e definire  $\delta Q$  come  $TdS$

L'espressione del primo principio assume allora la forma generale  $dU = TdS - PdV$

Risulta allora evidente che le variabili *naturali* da cui dipende  $U$  siano  $S$  e  $V$  (e non  $T$  e  $V$ ), poiché la variazione di  $U$  è determinata da variazioni di  $S$  e di  $V$ : scriviamo  $U(S, V)$ . Il differenziale di  $U(S, V)$  sarà in generale:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV = TdS - PdV \quad \text{da cui: } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V ; P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

In particolare abbiamo una *definizione* di *temperatura*, grandezza non più fondamentale e intuitiva (cos'è la *temperatura* se non la *variabile di stato* che si misura con il termometro?):

**La temperatura è la derivata parziale dell'energia interna rispetto all'entropia, a volume costante.**

La pressione  $P$  può invece essere definita come la derivata parziale (cambiata di segno) di  $U$  rispetto a  $V$ , a  $S$  costante.

Sfruttando la permutabilità delle derivate parziali ([teorema di Schwarz](#)), possiamo anche scrivere:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) \right]_V \Big|_S = \left[ \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) \right]_S \Big|_V \rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

che esprime una relazione tra le derivate della temperatura rispetto al volume (a  $S$  costante) e della pressione rispetto all'entropia (a  $V$  costante).

Equazioni di questo tipo si chiamano **relazioni di Maxwell** (e sono molto utili per collegare le variazioni di una data grandezza alle variazioni di altre grandezze: *in termodinamica, ogni cosa è collegata a tutte le altre*).

*La termodinamica è la rete di relazioni che sussistono tra le diverse funzioni e variabili di stato.*

Dalla definizione  $\delta Q = T dS$ , a volume costante abbiamo  $(\delta Q)_V = C_V dT = T dS \longrightarrow C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$

Analogamente, a pressione costante:  $C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$

D'altra parte, noto il calore specifico, è possibile calcolare la variazione di entropia. Per esempio, a  $P$  costante:

$$(\delta Q)_P = C_P dT \rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_P}{T} dT \rightarrow \int_{S_0}^S dS = \int_{T_0}^T \frac{C_P}{T} dT \rightarrow S = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_P}{T} dT$$

dove  $S_0$  è l'entropia alla temperatura  $T_0$

Per un gas ideale monoatomico ( $C_p = 5/2 R$ , costante con  $T$ )  $\Delta S = \frac{5}{2} R \log \frac{T}{T_0}$

per una variazione di temperatura lungo un'*isobara*.

Notate l'espressione dell'entropia del gas ideale:  $\Delta S$  contiene un  $T_0$  a denominatore; se  $T_0$  tende a 0 (0K), la variazione di entropia tende a infinito... Ciò è evidentemente *non corretto*! Il problema è la *costanza del calore specifico* che emerge dal modello *classico* del gas ideale (che non funziona alle basse temperature per l'insorgenza di effetti quantistici).

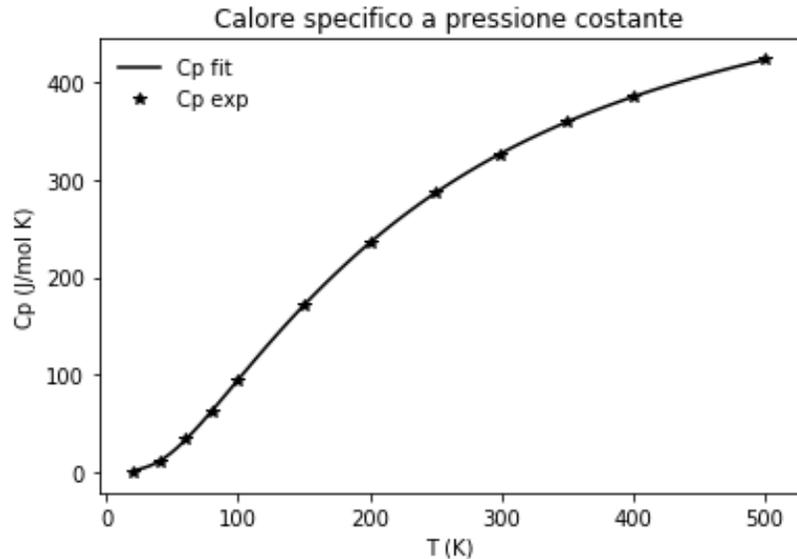
Per determinare l'entropia di stato standard ( $P=1$  atm,  $T=298$  K) che è uno dei parametri fondamentali per la modellizzazione termodinamica di qualunque sistema (quelli di nostro interesse sono i sistemi geochimici e petrologici), dovremmo integrare la funzione  $C_p/T$  a partire da 0K... Questo implica conoscere il corretto andamento del calore specifico con la temperatura, anche alle basse temperature (in linea di principio, fino a 0K).

Quindi, si ha:

$$S_0 \equiv S(298) = S(0) + \int_0^{298} \frac{C_p}{T} dT$$


L'entropia di una sostanza a 0K [ $S(0)$ ] è posta uguale a 0 (conseguenza del terzo principio della termodinamica)

Come esercitazione, si carichi in Spyder il programma [entropy.py](#). I commenti nel listato del programma dettagliano la strategia di calcolo e alcuni aspetti di programmazione in Python. Il programma lavora sui dati di calore specifico (a pressione costante) del *piropo*, misurati da 20K fino a 500K, usati per costruire un polinomio  $C_p(T)$  e la funzione  $C_p/T$  integrata fino a 298 K per ottenere l'entropia di stato standard di quel minerale.



Calore specifico  $C_p$  (in J/mole K) in funzione della temperatura, del piropo.

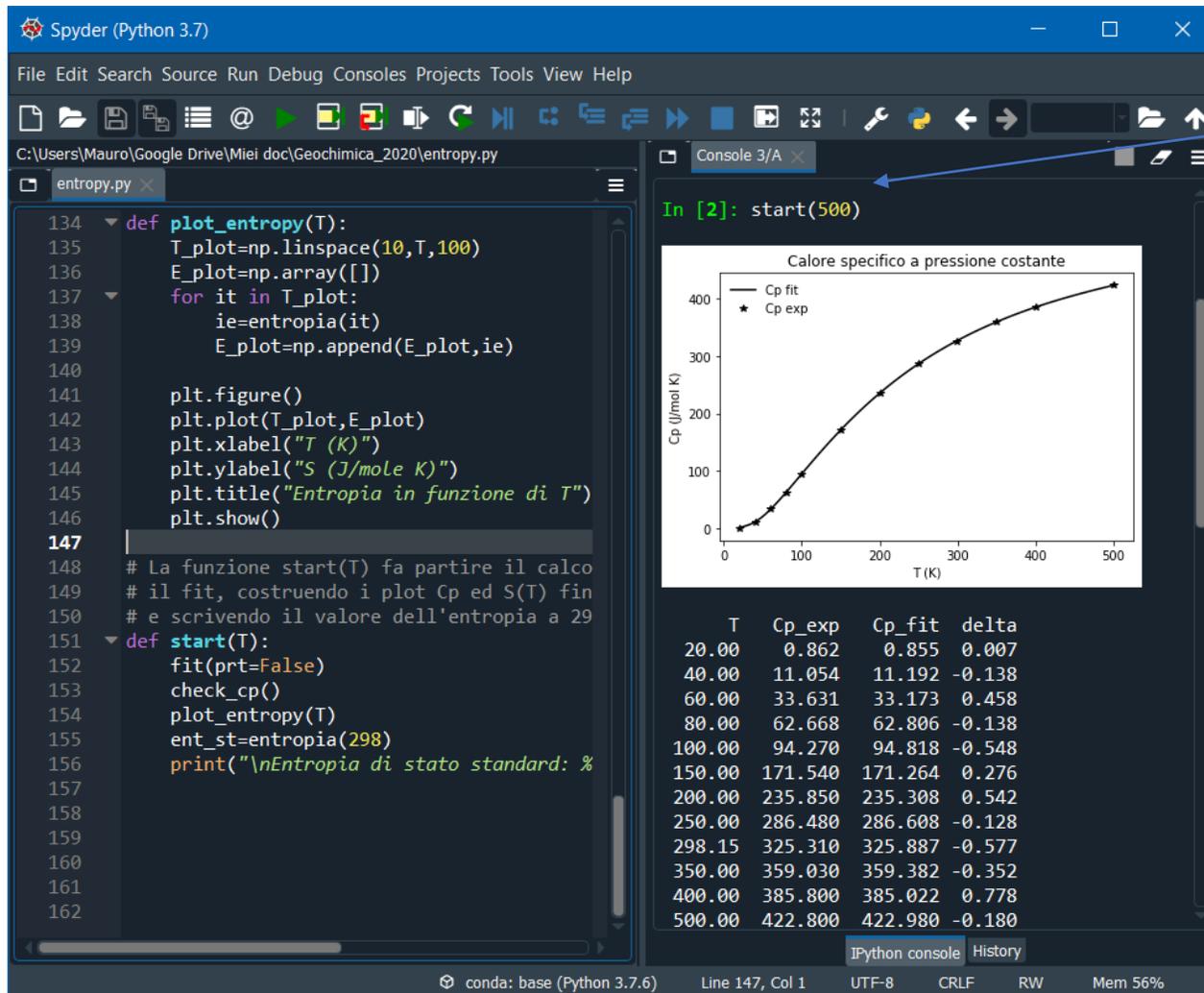
Gli asterischi rappresentano le misure del  $C_p$  alle temperature a cui queste sono state fatte; la linea continua è la funzione polinomiale interpolata (*best fit*; si veda l'esercitazione e le dispense sui *minimi quadrati*).

Si noti l'andamento (non costante) del calore specifico e, in particolare, il suo tendere a zero alle basse temperature.

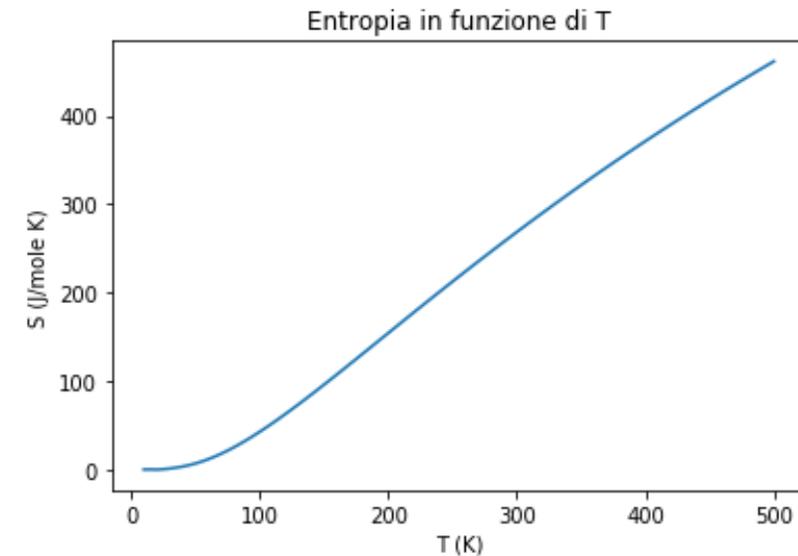
T	Cp_exp	Cp_fit	delta
20.00	0.862	0.855	0.007
40.00	11.054	11.192	-0.138
60.00	33.631	33.173	0.458
80.00	62.668	62.806	-0.138
100.00	94.270	94.818	-0.548
150.00	171.540	171.264	0.276
200.00	235.850	235.308	0.542
250.00	286.480	286.608	-0.128
298.15	325.310	325.887	-0.577
350.00	359.030	359.382	-0.352
400.00	385.800	385.022	0.778
500.00	422.800	422.980	-0.180

Valori del calore specifico misurati ( $C_{p\_exp}$ ), calcolati dalla funzione  $C_p(T)$  risultante dal best fit ( $C_{p\_fit}$ ) e loro differenza (delta). Tutti i valori sono in J/mole K.

Sia il grafico in alto, sia la lista dei valori numerici a sinistra, indicano un'ottima qualità del fit.



Una volta lanciato il programma, eseguirlo usando la funzione *start*, passando come argomento un valore di temperatura massima per il plot della funzione  $S(T)$



Come si vede dal plot di  $S(T)$ , l'entropia tende a 0 al tendere a 0 della temperatura.

L'entropia di stato standard del piropo è stimata essere 266.2 J/mole K

L'uso del programma è illustrato anche attraverso il notebook [entropia.ipynb](#), la cui immagine html è [qui](#).

Come per tutti i notebook, una copia è disponibile sul repository [geochimica](#) di GitHub, da cui è possibile lanciare una sessione remota sul server binder.

In alternativa a Jupyter notebook è possibile usare l'ambiente integrato JupyterLab (l'evoluzione del notebook) che consente di visualizzare, modificare e utilizzare programmi python (o scritti in altri linguaggi), notebook e lanciare console o sessioni terminale. JupyterLab è installabile sul proprio PC dal server Anaconda, ma si può utilizzare su server remoto binder al pari di Jupyter notebook: un [video](#) spiega come fare.