

• Teorema di Clausius → Generalizzazione Teorema di Carnot a Macchine Termiche operanti con più sorgenti di calore.

Data una macchina M qualsiasi che scambia calore con m sorgenti e' valida la relazione:

$$\sum_{i=1}^m \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

↳ uguale solo se
Macchine Reversibile

Se lo scambio di calore avviene con una serie infinita di sorgenti, detto dQ il calore scambiato con la sorgente a Temperatura T , avremo:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

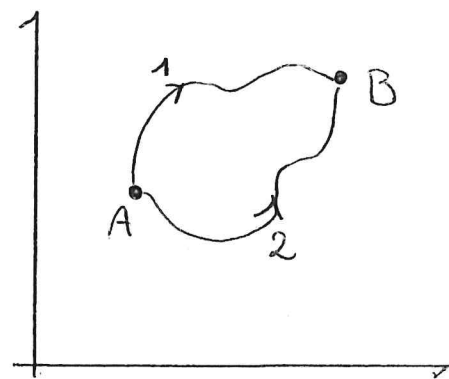
Indica percorso chiuso, orario e ciclo percorso dalla macchina

↳ uguale solo se
Macchine Reversibile

• Entropia:

Siano A e B due stati qualsiasi di un sistema Termodinamico, e 1 e 2 due trasformazioni reversibili che colleghino A a B. Percorrendo la Trasformazione 1 da A a B, e la Trasformazione 2 in

senso opposto (-2) abbiamo composto un ciclo reversibile per cui vale:

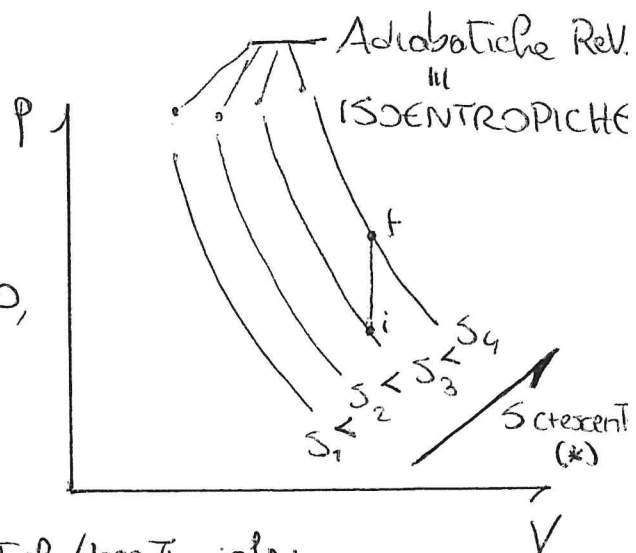


$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 + \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{-2} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_2$$

Combinando Verso della Trasformazione reversibile si invertano i segni degli scambi energetici

Nota: La Temperatura che compare nella definizione di ENTROPIA, e' la Temperatura della generica sorgente con cui il sistema scambia calore durante la Trasformazione. Essendo la Trasformazione Reversibile T e' anche la Temperatura del sistema lungo la Trasformazione considerata.

Nota:
 Nel piano P-V le adiabatiche Reversibili formano la famiglia di curve $pV^\gamma = \text{cost.}$
 Dato che ~~per~~ ^{lungo} una adiabatica reversibile $\Delta S = 0$, queste curve sono anche ISOENTROPICHE



(*) Per dimostrare che e.g. $S_4 > S_3$ si consideri la isocora Reversibile che collega le due Adiabatiche/Isentropiche:

$$S_f - S_i = m c_v \ln \frac{P_f}{P_i} > 0 \text{ poich\u00e9 } P_f > P_i$$

$$\int_{i; \text{Rev}}^f \frac{dQ}{T} = m c_v \int_i^f \frac{dT}{T} \stackrel{dp = \frac{mRdT}{V}}{\uparrow} = m c_v \int_i^f \frac{dp}{p}$$

Pertanto avremo che:

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_2 = \dots = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{i, \text{REV}}$$

Lungo QUALSIASI TRASFORMAZIONE REVERSIBILE che colleghi A e B.
 Ovvero il valore dell'integrale $\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{REV}}$ non dipende dalla particolare Trasformazione reversibile seguita.

Possiamo dunque associare all'integrale una funzione di stato, chiamata ENTROPIA, che dipende solo dalle coordinate termodinamiche del sistema nei due stati A e B:

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{REV}} = S_B - S_A = \Delta S \quad (\text{Entropia})$$

u.d.m. $[J/K]$

per una Trasformazione infinitesima:

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{REV}}$$

la variazione di entropia non dipende da come passo da A a B (sia in modo Rev. che IRREV. ma solo dagli stati iniziale e finale.

L'entropia è una quantità additiva. Dati 2 sistemi di entropia S_1 e S_2 , l'entropia complessiva è $S = S_1 + S_2$.

Im particolare per una Trasformazione: (Vedi prima diagrammi TS pag 70)

• ISOTERMA REVERSIBILE : $\Delta S = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T}$

• ADIABATICA REVERSIBILE : $dQ = 0 \rightarrow \Delta S = 0$ (TRASFORMAZIONE ISOENTROPICA)

• TRASFORMAZIONE CICLICA : $\Delta S_s = \oint dS_s = 0$

Variazione Entropia della Sostanza. (No cambio il circolo)

esempi pag 68
 ΔS calcoli eq. 15 Termico

$$\therefore \text{ii) } T = \frac{PV}{mR} \rightarrow mC_V dm \frac{T_B}{T_A} = mC_V dm \frac{P_B V_B}{P_A V_A} = mC_V \left(\cancel{dm \frac{P_B V_B}{P_A V_A}} - \cancel{dm \frac{P_A V_A}{P_B V_B}} \right)$$

$$= mC_V \left(dm \frac{P_B}{P_A} + dm \frac{V_B}{V_A} \right) = mC_V dm \frac{P_B}{P_A} + m(C_P - R) dm \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Rightarrow S_B - S_A = mC_V dm \frac{P_B}{P_A} + mC_P dm \frac{V_B}{V_A} - mR dm \frac{V_B}{V_A} + mR dm \frac{V_B}{V_A} \quad \text{C.V.d.}$$

Nota (e i) ii) iii) possono essere riscritte come

$$\text{i) } S_B - S_A = mC_V dm \frac{T_B V_B^{\gamma-1}}{T_A V_A^{\gamma-1}} = \text{e.g. } \therefore = mC_V dm \frac{T_B V_A^{\gamma} V_B^{\delta}}{T_A V_B^{\gamma} V_A^{\delta}} = mC_V dm \frac{T_B V_A}{T_A V_B} + mC_V \frac{C_P}{C_V} dm \frac{V_B}{V_A} =$$

$$\text{ii) } S_B - S_A = mC_V dm \frac{P_B V_B^{\gamma-1}}{P_A V_A^{\gamma-1}} = mC_V dm \frac{T_B}{T_A} = mC_V dm \frac{V_B}{V_A} + mC_P dm \frac{V_B}{V_A} = 2) \text{ C.V.d.}$$

$$\text{iii) } S_B - S_A = mC_P dm \frac{T_B P_B^{(1-\gamma)/\gamma}}{T_A P_A^{(1-\gamma)/\gamma}}$$

• Entropia Gas Ideale

Dati n moli di gas ideale che passa dallo stato A allo stato B, possiamo esprimere il **Calore** scambiato durante la Trasformazione come:

$$dQ = \underbrace{mc_v dT}_{dU} + dW$$

Per calcolare la variazione di entropia dobbiamo considerare una Trasformazione Reversibile che colleghi AB.

Per una trasformazione Reversibile possiamo scrivere (in quanto gli stati intermedi sono tutti di equilibrio):

$$dW = p dV, \quad pV = mRT \Rightarrow dW = mRT \frac{dV}{V} \quad \text{quindi:}$$

$$a) \quad \Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{Rev}} = \int_A^B m c_v \frac{dT}{T} + \int_A^B m R \frac{dV}{V} = m c_v \ln \frac{T_B}{T_A} + m R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

usando $pV = mRT$ e $C_p - C_v = R$ possiamo anche esprimere ΔS come:

$$ii) \quad S_B - S_A = m c_v \ln \frac{P_B}{P_A} + m c_p \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$iii) \quad S_B - S_A = m c_p \ln \frac{T_B}{T_A} + m R \ln \frac{P_B}{P_A}$$

→ In ogni caso ΔS dipende da sole 2 coordinate termodinamiche

Esempio: Δ ENTROPIA espansione libera

n moli di gas^{ideale} confinate in un volume V_i alla temperatura T vengono lasciate espandere liberamente (cioè nel vuoto) in un altro recipiente comunicante fino ad occupare il volume V_f .
Calcolare variazione di ENTROPIA.

→ Espansione libera: $\Delta T = 0$ & $\Delta Q = 0$

Non c'è eq. di Meccanica
poiché c'è una differenza
finita di pressione

↳ Trasformazione Spontanea IRREVERSIBILE. Per calcolare ΔS cerchiamo un'altra Trasformazione, REVERSIBILE, che colleghi lo stato iniziale e finale del sistema. \Rightarrow Dato che $\Delta T = 0$ è conveniente in questo caso considerare una Trasformazione ISOTERMA REVERSIBILE: (che colleghi V_i a V_f)

Per un'ISOTERMA: $\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow dQ = dW = p dV = mRT \frac{dV}{V}$
Gas ideale U(T)

$$\Delta S = \int_i^f \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{Rev}} = mR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = mR \ln V_f / V_i > 0$$

$$(*) \therefore \Delta S > 0$$

Il processo può essere pensato come la successione di scambi dQ di calore (in maniera irreversibile) tra i 2 corpi. Ad ogni istante prima di raggiungere T_f avremo $T(1) < T(2)$. Possiamo dunque calcolare come prima la variazione di entropia, istante per istante, immaginando di mettere i corpi a contatto con delle sorgenti:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dQ}{T(1)} - \frac{dQ}{T(2)} > 0 \quad \text{poiché } T(1) < T(2)$$

Essendo $dS > 0$ per ogni scambio di calore infinitesimo anche

$$\Delta S = \int_i^f dS > 0 \quad \text{c.v.d.}$$

Esempio: Variazione Entropia per due corpi Tendenti all'equilibrio Termico.

Consideriamo 2 corpi solidi: (m_1, c_1, T_1) e (m_2, c_2, T_2) con $T_1 < T_2$. ~~Se~~ ^{calore specifico} messi a contatto i 2 corpi raggiungono la temperatura di equilibrio T_f . Calcolare la variazione di entropia Totale del sistema dei 2 blocchi.

→ Trasformazione Spontanea IRREVERSIBILE → per calcolare ΔS dobbiamo trovare una Trasformazione Reversibile che colleghi i due stati: Possiamo immaginare di mettere i 2 corpi a contatto con delle sorgenti a temperatura regolabile e dunque portarli lentamente (cioè in modo Reversibile) alla temperatura di equilibrio T_f .

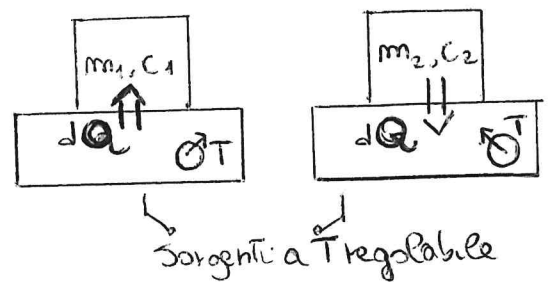
Ad ogni variazione infinitesima di temperatura della sorgente, dT , il corpo assorbe/cederà in maniera reversibile il calore

$dQ = m c dT$. Dunque avremo:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{Rev}} = m_1 c_1 \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} = m_1 c_1 \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) > 0$$

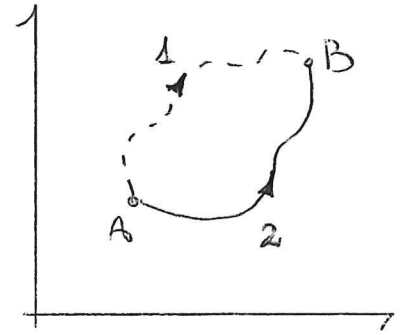
$$\Delta S_2 = m_2 c_2 \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right) < 0$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c_1 \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) + m_2 c_2 \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right) > 0 \quad (*)$$



• Principio dell' Entropia :

Si consideri il ciclo costituito dalla Trasformazione IRREVERSIBILE 1 e la Trasformazione REVERSIBILE -2 (che va da B → A). Per il Teorema di Clausius otteniamo che :



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 + \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_2 = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{IRR} - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{REV} < 0$$

\downarrow
 Strettamente minore di 0 perché 1 è IRREVERSIBILE

Quindi:

a) $S_B - S_A > \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{IRR}$ → N.B. questo integrale non ha nessun significato fisico particolare in quanto calcolato lungo una trasformazione irreversibile

In Termini infinitesimi:

b) $dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{REV} > \left(\frac{dQ}{T} \right)_{IRR}$

Se il sistema che compie la trasformazione AB è isolato termicamente, cioè non scambia calore (trasformazione ADIABATICA, $dQ=0$):

c) $S_B - S_A \geq 0$ ovvero $dS \geq 0$ Formulazione Matematica del II principio della Termodinamica

L'ENTROPIA di un sistema ISOLATO NON PUÒ DIMINUIRE: essa aumenta se la trasformazione è irreversibile, resta costante se reversibile

Nota: Se l'UNIVERSO compie una
 In particolare per una Trasformazione Reversibile:

$$\Delta S_u = 0 \Rightarrow \Delta S_{sist} = -\Delta S_{amb} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Viceversa} \\ \times \text{UNA IRREVER.} \end{array} \right)$$

$$\Delta S_u > 0 \Rightarrow \Delta S_{sist} \neq -\Delta S_A$$

Per una Trasformazione ciclica ($\Delta S_{sist} = 0$):

$$\rightarrow \text{Reversibile: } \Delta S_u = \Delta S_{amb} = 0$$

$$\rightarrow \text{IRREVERSIBILE: } \Rightarrow \Delta S_u = \Delta S_{amb} > 0$$

Nota: Dal grafico T-S risulta chiaro che date 2 sorgenti di calore a T_1 & T_2 il ciclo di Carnot è quello che massimizza il rendimento η , dato dal rapporto dell'area racchiusa dalla curva (ovvero $W = Q_A + Q_C$), e l'area sottesa dalla curva superiore (ovvero Q_A)

$$W_c = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1)$$

$$\rightarrow \text{Isoterma: } Q_R = \Delta S \cdot T \rightarrow \Delta S = Q/T$$

$$\rightarrow \text{Adiabatica: } Q_R = \int_{S_A}^{S_B} T dS = 0 \Rightarrow S_B = S_A \Rightarrow \Delta S = 0$$

→ dunque un sistema Termicamente isolato evolve spontaneamente verso lo stato di entropia massima.
Una volta raggiunto vi perimane indefinitamente.

→ Un sistema isolato si ottiene sempre quando si considera un sistema "propriamente detto" ed il suo ambiente:

$$\Delta S_u = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} \geq 0$$

↳ UNIVERSO TERMICO

• Diagrammi T-S → entropia, in quanto funzione di stato, può essere scelta come variabile termodinamica T

Dalla definizione di entropia abbiamo che il calore scambiato in una trasf. REVERSIBILE è:

$$dQ_{rev} = T dS \Rightarrow Q_{rev} = \int_{S_A}^{S_B} T dS$$

ovvero l'area sottesa alla curva T(S)

Per un ciclo Reversibile:

$$Q_{L,rev} = Q_A + Q_c = W = \oint T dS$$

ΔU = 0

ovvero l'area racchiusa dalla curva è la somma algebrica dei calori scambiati ($Q_A + Q_c$), che corrisponde anche al lavoro compiuto. (per il I p.)

In particolare un ciclo di Carnot nel piano T-S è rappresentato

$$\text{da un rettangolo} \Rightarrow \eta_c = 1 + \frac{Q_c}{Q_A} = 1 - \frac{T_1(S_2 - S_1)}{T_2(S_2 - S_1)}$$

