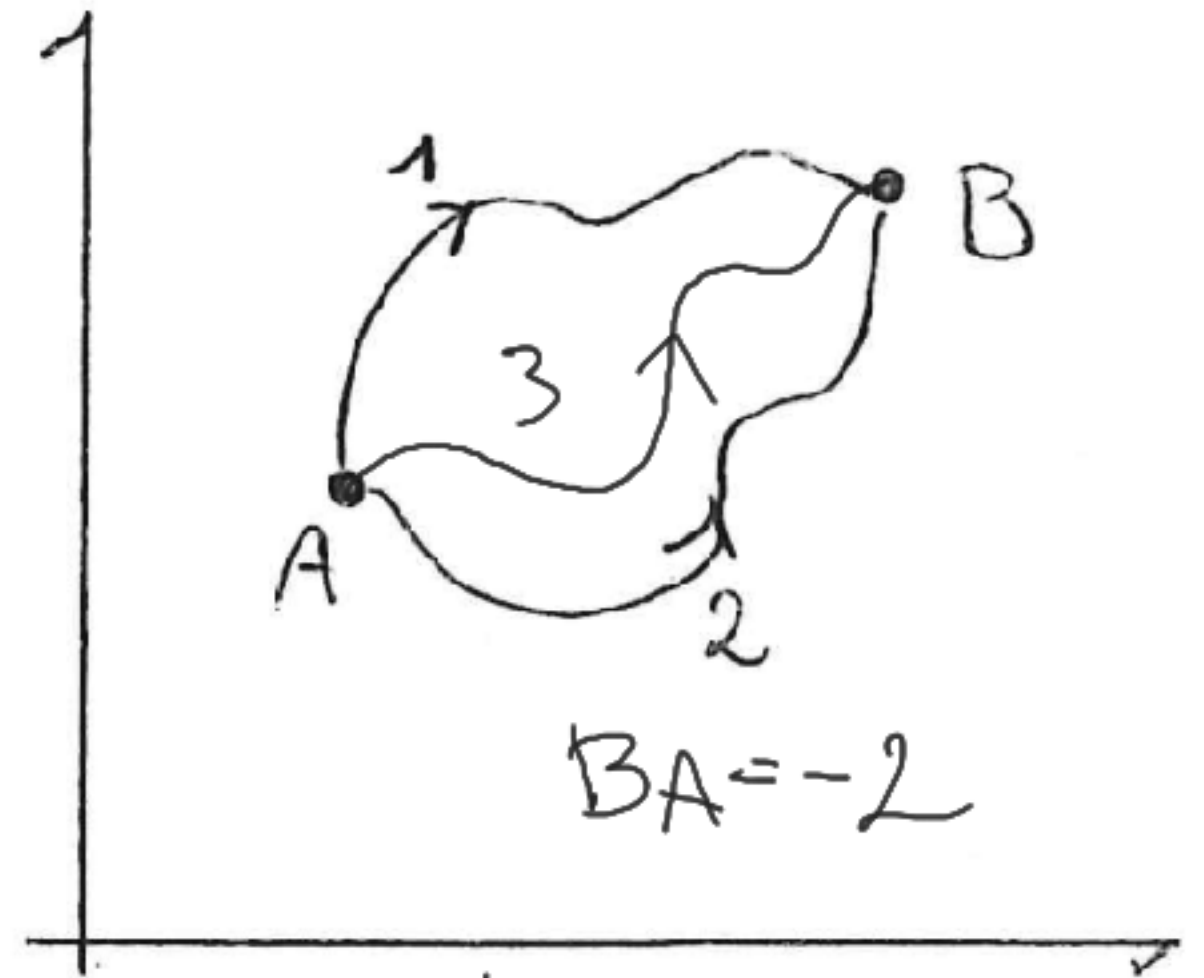


Entropia:

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

$$= \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_2 = 0$$

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_2 = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_3 = \dots = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{Rev}, i}$$



Entropia:

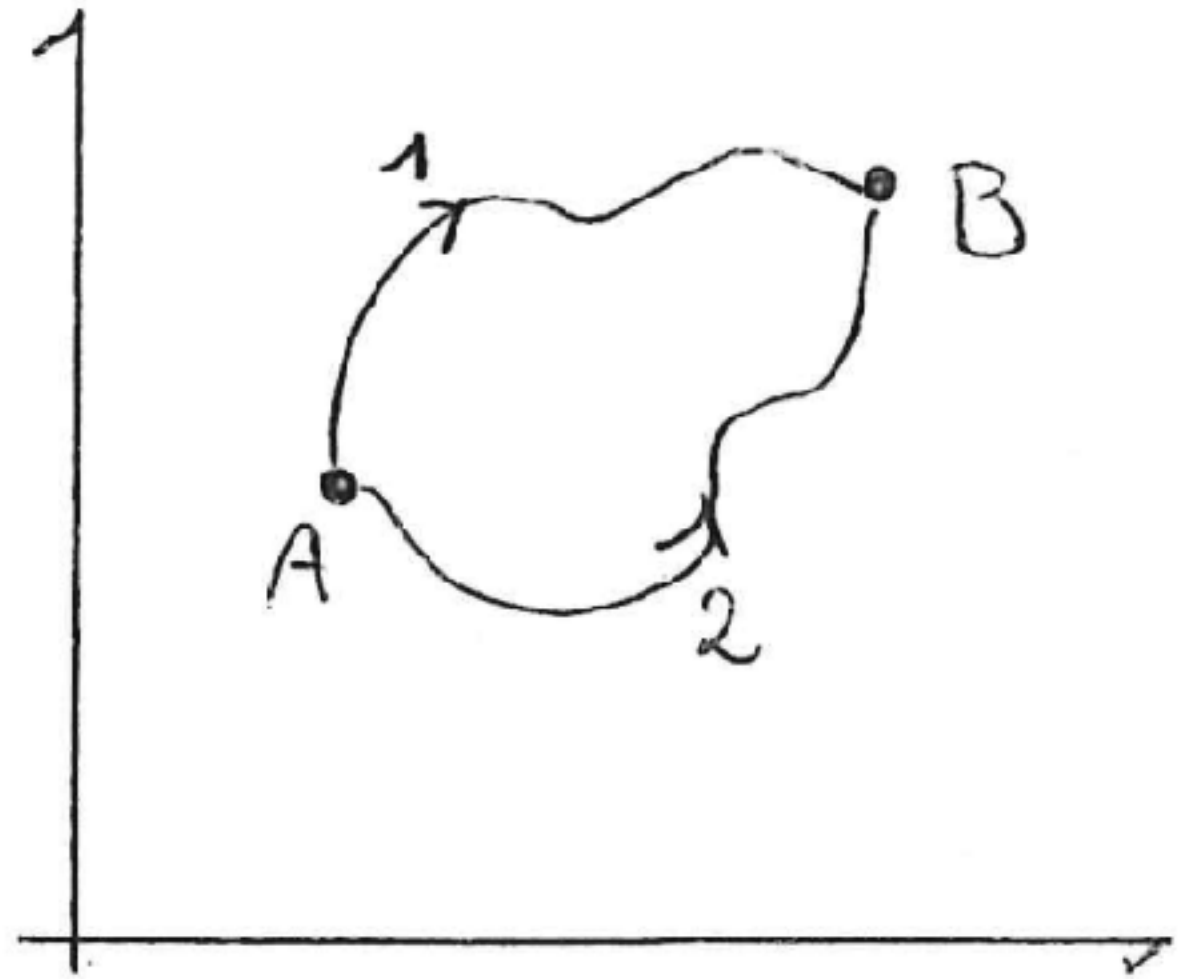
$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{Rev}} = S_B - S_A = \Delta S \quad \text{Entropia}$$

U.d.m. $\left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$

Per una trasformazione infinitesimale:

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

$\Rightarrow S$ è una quantità ADDITIVA e.g. $S_1 \text{ e } S_2 \Rightarrow S_{\text{Tot}} = S_1 + S_2$



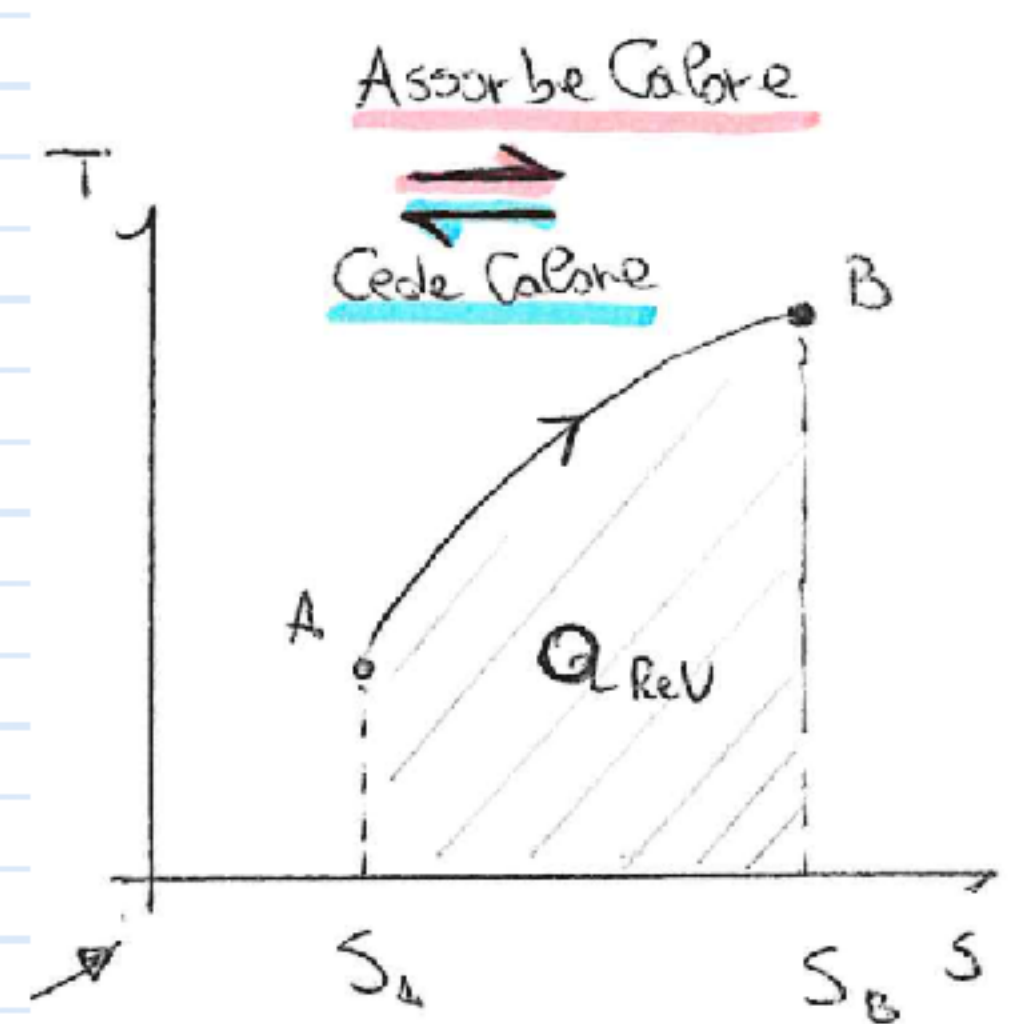
Diagrammi T-S:

$$dQ_{Rev} = T dS \Rightarrow Q_{Rev} = \int_A^B dQ_{Rev} = \int_A^B T(S) dS$$

Per un ciclo Reversibile

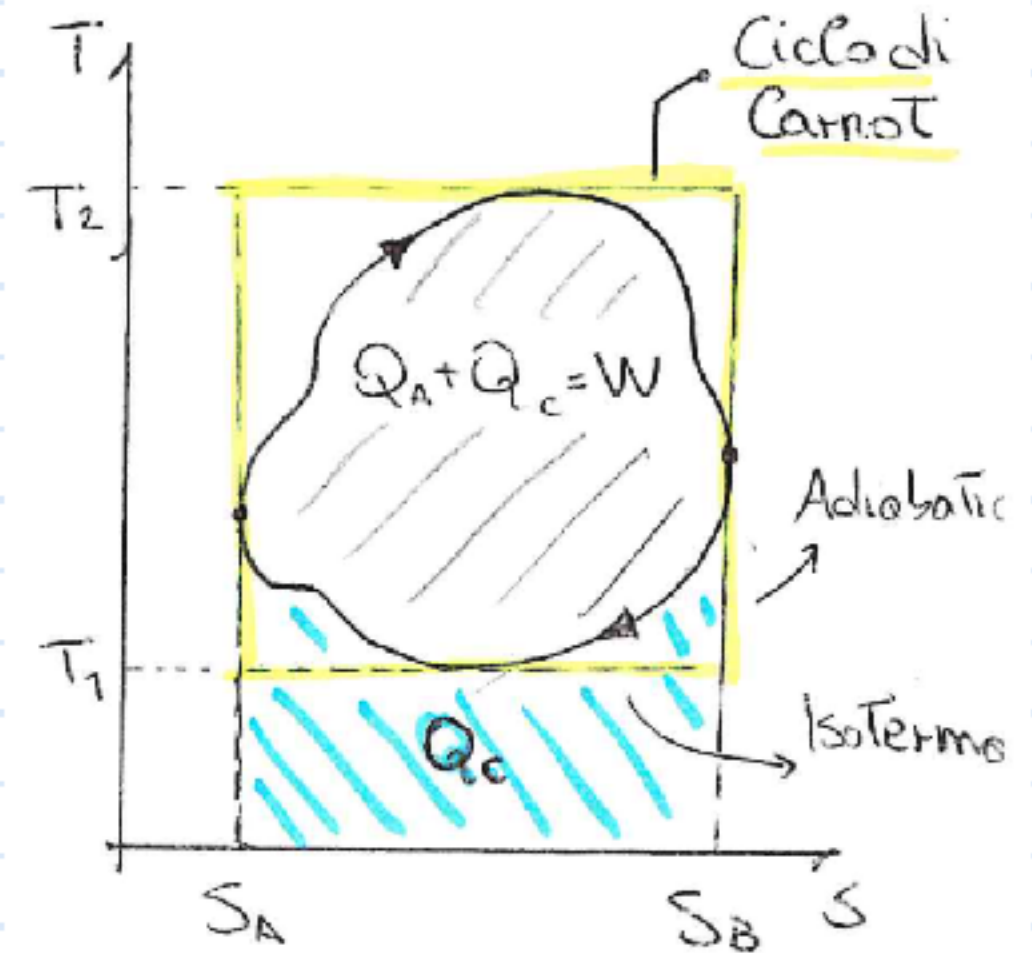
$$Q_{Rev} = Q_A + Q_C = W = \oint T(S) dS$$

↓ per un ciclo



Rendimento Ciclo Carnot $\Delta U = 0$

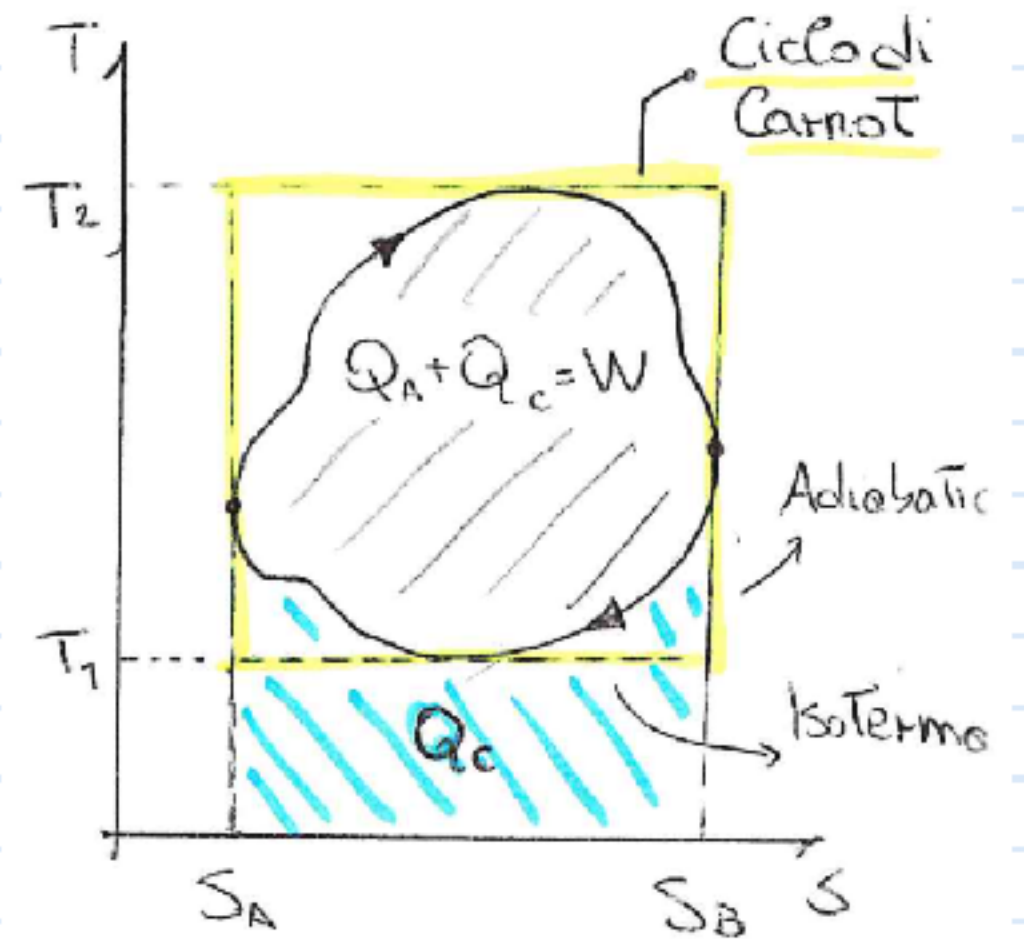
$$\eta_c = 1 + \frac{Q_c}{Q_A} = 1 - \frac{T_1 (S_2 - S_1)}{T_2 (S_2 - S_1)}$$



Entropia per alcune trasformazioni notevoli:

- ISOTERMA REVERSIBILE: $\Delta S = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T}$
- ADIABATICA REVERSIBILE: $dQ = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$
 \rightarrow TRASFORMAZIONE ISOENTROPICA

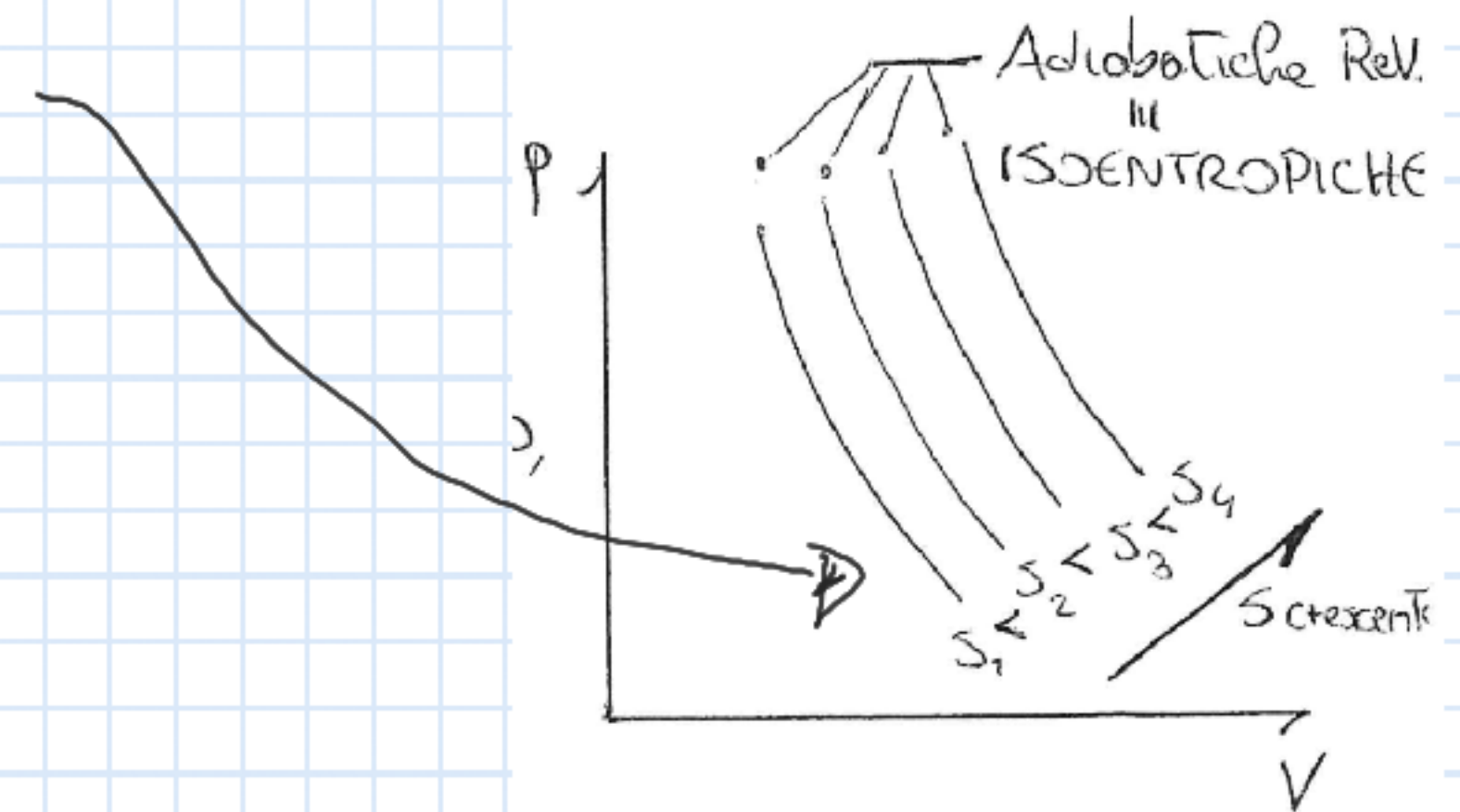
$pV^\gamma = \text{cost} \Rightarrow$ CURVE ISOENTROPICHE



• TRASFORMAZIONE CICLICA:

$$\Delta S_s = \oint dS_s = 0$$

↓
 Sostanza che compie
 il ciclo



Esempio: Variazione Entropia per due corpi tendenti all'equilibrio termico

2 corpi solidi isolati a temperatura T_1 e T_2 - con $T_1 < T_2$ - vengono messi in contatto termico fino a raggiungere la temperatura di equilibrio T_f . Calcolare la variazione di entropia totale dei due blocchi

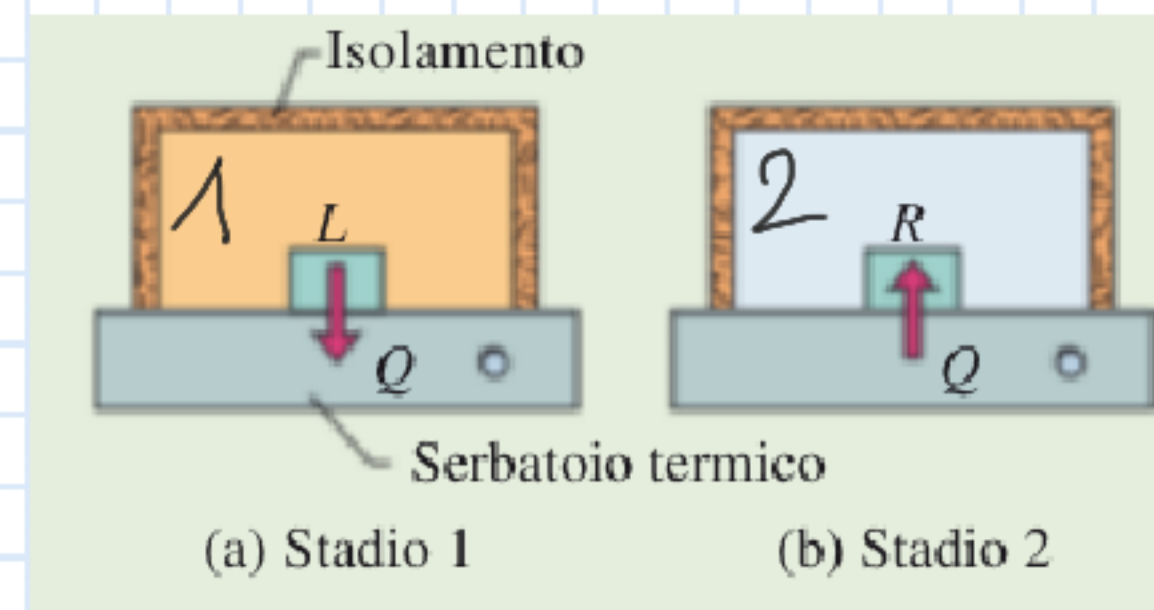
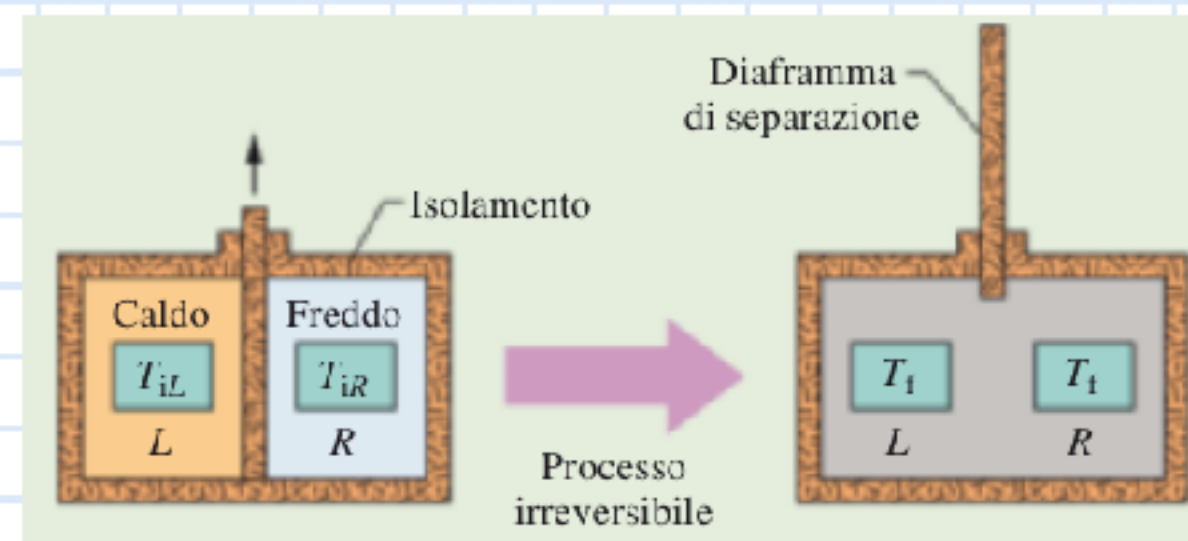
→ Trasformazione Spontanea IRREVERSIBILE

ΔS → Trovare una trasformazione Reversibile che colleghi gli stessi stati iniziali e finali

Dunque anzitutto: $dQ = m c dT$

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

$$= m_1 c_1 \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) > 0$$



Esempio: Variazione Entropia per due corpi tendenti all'equilibrio termico

2 corpi solidi isolati a temperatura T_1 e T_2 - con $T_1 < T_2$ - vengono messi in contatto termico fino a raggiungere la temperatura di equilibrio T_f . Calcolare la variazione di entropia totale dei due blocchi

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

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 =$$

$$= m_1 c_1 \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) + m_2 c_2 \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right)$$

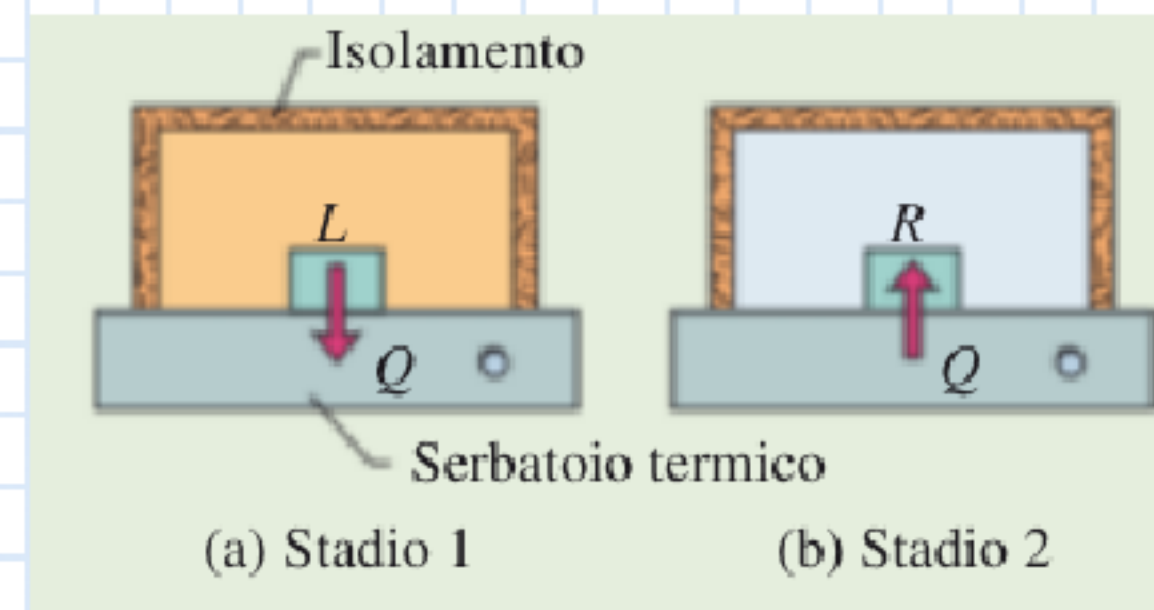
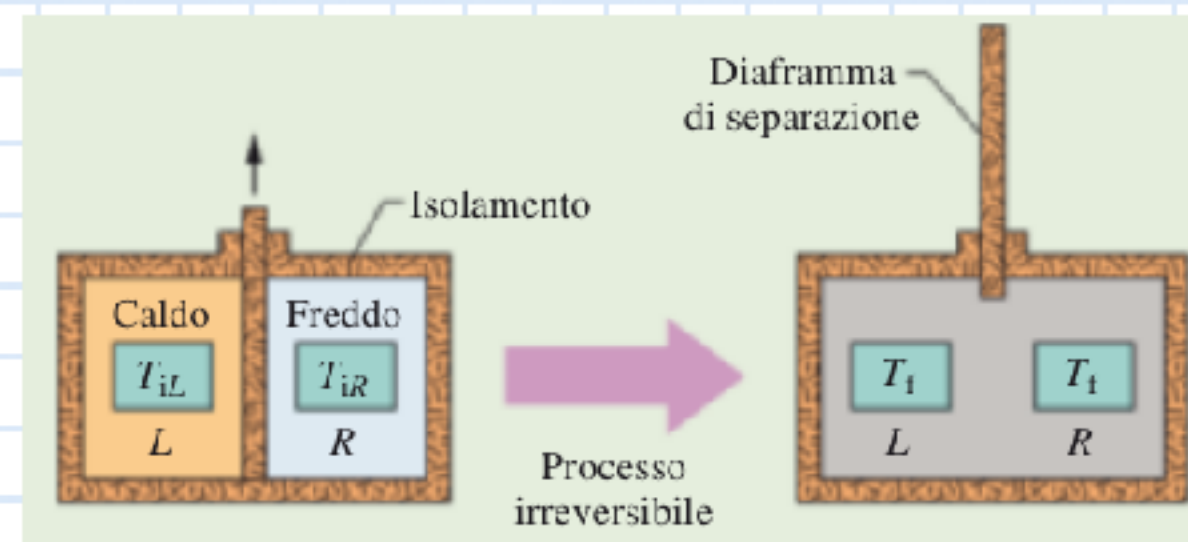
$$\Delta S \neq 0?$$

Isotomte per isotomte $T(1) < T(2)$

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dQ}{T(1)} - \frac{dQ}{T(2)} > 0 \rightarrow$$

$$\Delta S = \int dS > 0$$

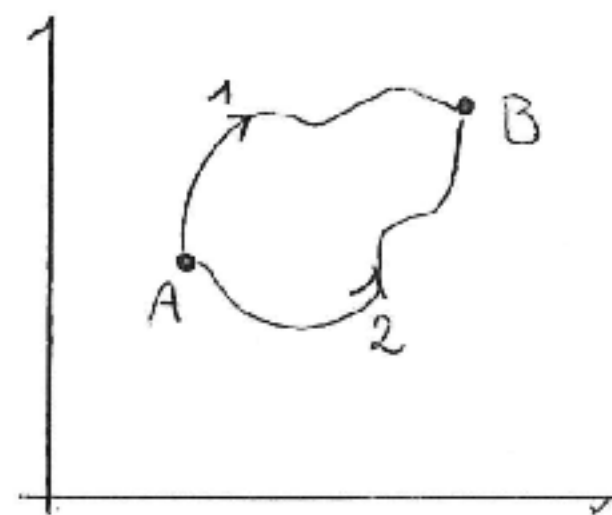
c.v.d.



Recap

Teorema di Clausius:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \Rightarrow \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_2 = \dots = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{REV}}$$



Entropia:

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

u.d.m. [J/K]

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

Recap

Entropia:

In particolare per una Trasformazione:

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

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

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

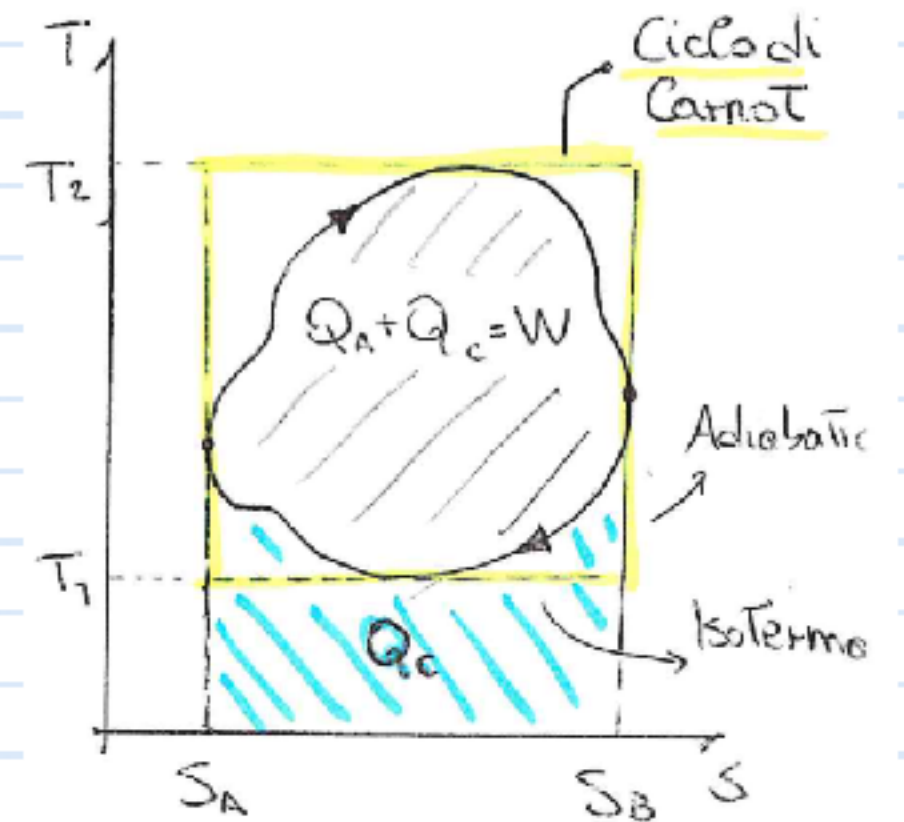
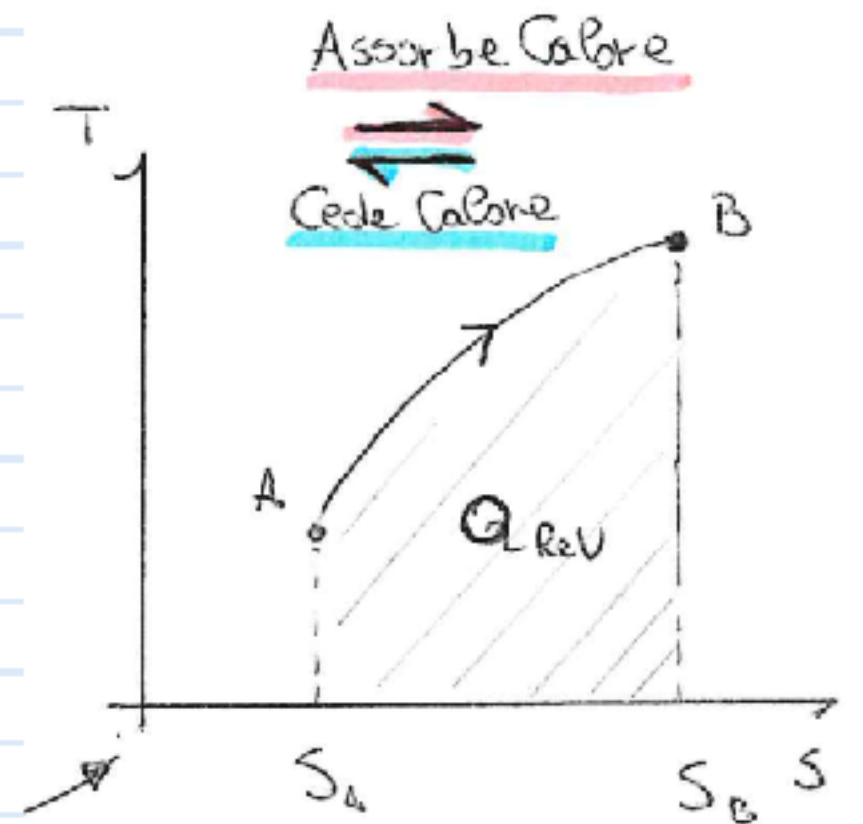
Variatione Entropia della Sostanza che compie il ciclo

hh

Per un ciclo Reversibile:

$$Q_{Rev} = Q_A + Q_C = W = \oint T ds$$

\Downarrow
 $\Delta U = 0$



Entropia Gas Ideale:

$$dQ = dU + dW = mc_v dT + dW = mc_v dT + mRT dV/V$$

$$dW = p dV; pV = mRT \Rightarrow dW = mRT dV/V$$

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

$$pV = mRT; c_p - c_v = R$$

$$\text{ii) } S_B - S_A = mc_v \ln \frac{p_B}{p_A} + mc_p \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\text{iii) } S_B - S_A = mc_p \ln T_B/T_A - mR \ln p_B/p_A$$

Entropia Gas Ideale:

$$T = \frac{pV}{mR}$$

$$\Delta S = m c_v \ln \frac{T_B}{T_A} + m R \ln \frac{V_B}{V_A} = *$$

$$= m c_v \ln \frac{p_B V_B}{p_A V_A} = m c_v \left(\ln \frac{p_B}{p_A} + \ln \frac{V_B}{V_A} \right) =$$

$$= m c_v \ln \frac{p_B}{p_A} + m (c_p - R) \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$* = m c_v \ln \frac{p_B}{p_A} + m c_p \ln \frac{V_B}{V_A}$$

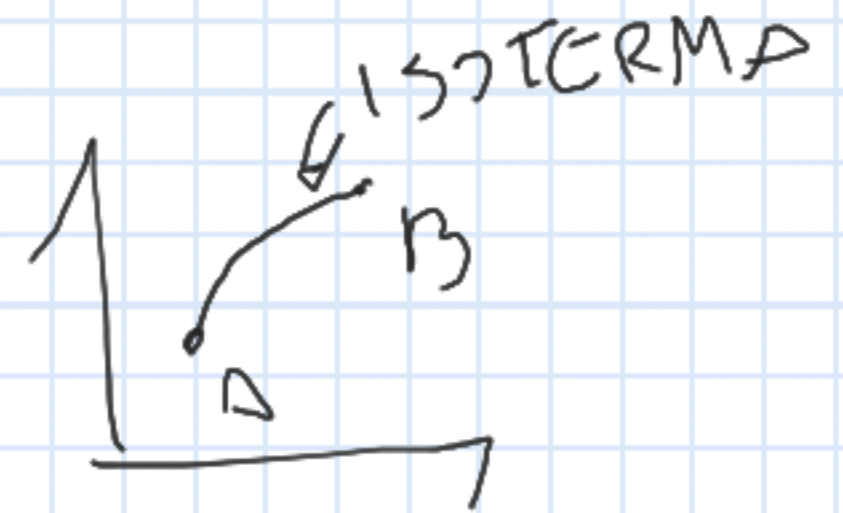
Esempio: Variazione Entropia nell'espansione libera di un gas

"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 occuparne tutto il volume $V(f)$. Calcolare la variazione di entropia:

$$\Delta T = 0 \quad \wedge \quad \Delta Q = 0$$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow dQ = dW = p dV = m R T dV$$

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



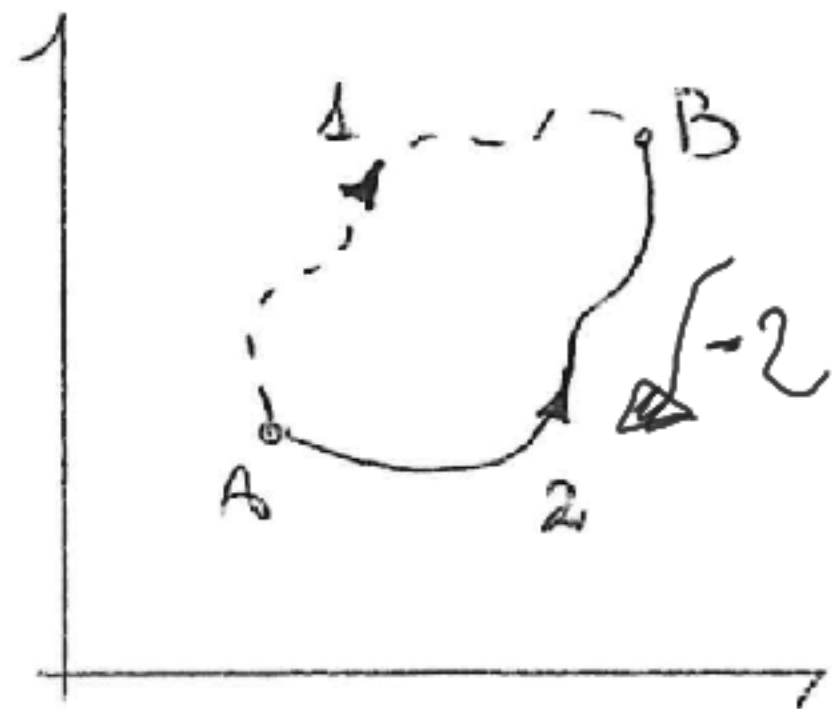
Secondo Principio della Termodinamica: Principio di aumento dell'Entropia

Per il Teorema di Clausius:

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

$$= \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{IRR} - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{Rev} < 0$$

$$\left[\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{Rev} \right] = \Delta S = S_B - S_A$$



Quindi:

$$S_B - S_A > \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{IRR} \xrightarrow{\text{Trasformazione infinitesimale}} dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{Rev}$$

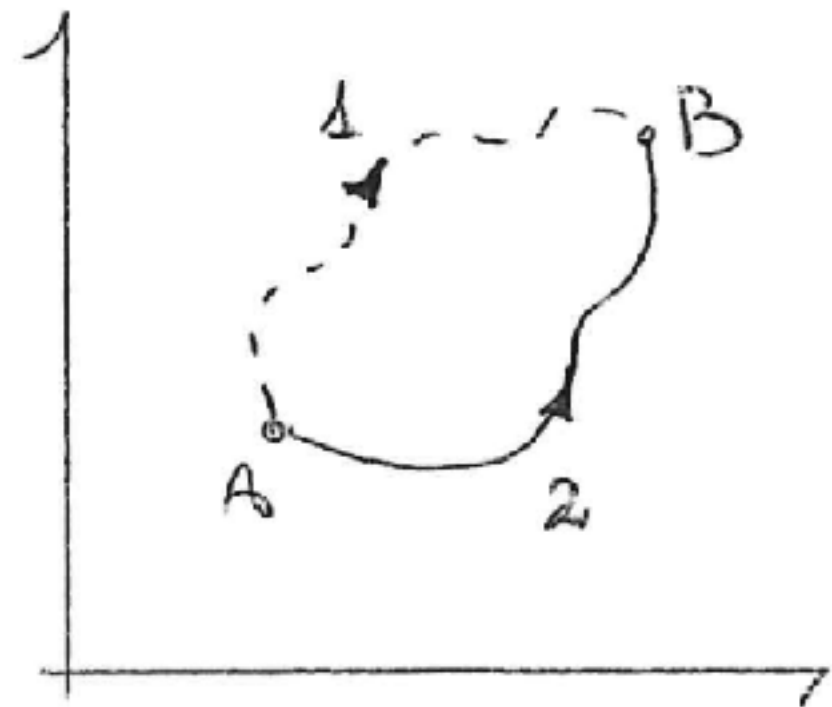
~~$\left(\frac{dQ}{T} \right)_{IRR}$~~

Per un sistema termodinamicamente isolato $dQ = 0$

Secondo Principio della Termodinamica: Principio di aumento dell'Entropia

$$S_B - S_A \geq 0 \quad \text{e} \quad dS \geq 0$$

Formulazione
Matematica
II principio



L'entropia di un sistema isolato NON può diminuire: essa aumenta se la trasformazione è irreversibile, resta costante se reversibile

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

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

UNIVERSO TERMICO

Secondo Principio della Termodinamica: Principio di aumento dell'Entropia

Se l'universo compie una trasformazione reversibile $\Delta S_u = 0$

$$\Delta S_u = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{st}} = -\Delta S_{\text{amb}}$$

Per una trasformazione ciclica del sistema:

$$\Delta S_{\text{st}} = 0 \Rightarrow \text{Reversibile } \Delta S_u = \Delta S_{\text{amb}} = 0$$

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

L'irreversibilità è sempre accompagnata da un aumento di entropia dell'universo. Dato che i processi naturali sono tutti sostanzialmente irreversibili, possiamo affermare che ogni processo naturale si svolge necessariamente nel verso che determina un aumento dell'entropia complessiva del sistema e del suo ambiente.

Ovvero, ogni sistema termicamente isolato evolve spontaneamente verso lo stato di entropia massima. Una volta raggiunto il massimo valore di entropia compatibile con il sistema-ambiente vi permane indefinitivamente.

Esempio: Scambio di calore tra due corpi

$$T_{eq} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \quad \Delta S > 0$$

Due masse d'acqua, $m_2=100\text{kg}$ e $m_1=240\text{kg}$, si trovano alle temperature $T_2=90^\circ\text{C}$ e $T_1=10^\circ\text{C}$. Calcolare la temperatura di equilibrio e variazione di entropia:

i) se i recipienti che contengono le masse vengono posti a contatto e isolati dall'ambiente esterno

ii) se si fa lavorare tra le due masse una macchina termica reversibile finché viene raggiunto l'equilibrio termico

$$m_1 c (T_{eq} - T_1) = -m_2 c (T_{eq} - T_2) \Rightarrow T_{eq} = 306,7\text{K} \quad c = 4186,8 \frac{\text{J}}{\text{kgK}}$$

$$\Delta S_{un} = \underbrace{\Delta S}_{amb} + \Delta S_{sys} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c \ln \frac{T_{eq}}{T_1} + m_2 c \ln \frac{T_{eq}}{T_2} = 93,10 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$dS_1 = \frac{dQ}{T_1} \quad | \quad dS_2 = -\frac{dQ}{T_2} \quad \int \frac{dQ}{T} = m c \int \frac{dT}{T}$$

Esempio: Scambio di calore tra due corpi

Due masse d'acqua, $m_2=100\text{kg}$ e $m_1=240\text{kg}$, si trovano alle temperature $T_2=90^\circ\text{C}$ e $T_1=10^\circ\text{C}$. Calcolare la temperatura di equilibrio e variazione di entropia:

i) se i recipienti che contengono le masse vengono posti a contatto e isolati dall'ambiente esterno

ii) se si fa lavorare tra le due masse una macchina termica reversibile finché viene raggiunto l'equilibrio termico

$$\Delta S_u = 0 = m_1 c \ln\left(\frac{T_{eq}}{T_1}\right) + m_2 c \ln\left(\frac{T_{eq}}{T_2}\right) = 0$$

$$\left(\frac{T_{eq}}{T_1}\right)^{m_1 c} \left(\frac{T_{eq}}{T_2}\right)^{m_2 c} = 1 \Rightarrow T_{eq} = 304,8 \text{ K} < T_{eq}$$



$$Q_D = m_2 c (T_2 - T_{eq}') \quad Q_C = m_1 c (T_1 - T_{eq}') \Rightarrow W = Q_D + Q_C$$

Esempio: Variazione entropia in cambiamenti di fase

$$Q = mL \quad \Delta T = 0$$

Un blocco di ghiaccio alla temperatura $T_1 = 0^\circ\text{C}$ viene posto a contatto, in un ambiente termicamente isolato, con un blocco di rame a $T_2 = 100^\circ\text{C}$. Ad equilibrio raggiunto si è sciolta una porzione m_x del blocco di ghiaccio. Calcolare m_x e la variazione di entropia

→ Dato che $m_x < m \Rightarrow T_{\text{eq}} = T_1 = 0^\circ\text{C}$

$$Q_A = m_x L = Q_C = C_{\text{cu}} (T_2 - T_1) \quad C_{\text{cu}} = C m = 6 \cdot 10^3 \text{ J/K}$$

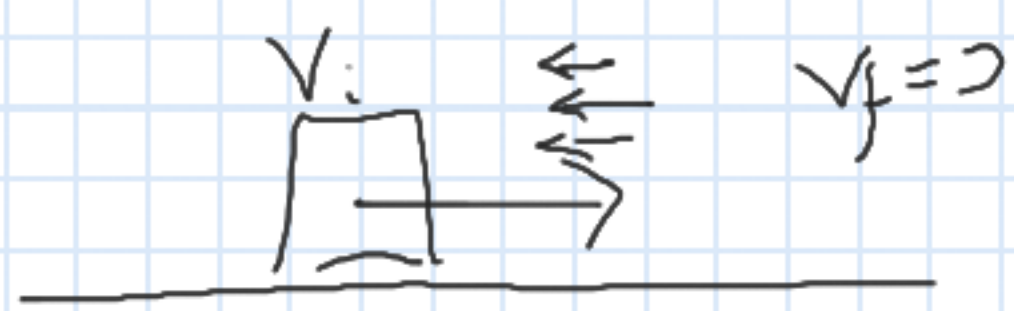
$m_x = 1,8 \text{ kg}$

$$\Delta S_{\text{ice}} = S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} = \frac{1}{T_1} \int_A^B m_x L = \frac{m_x L}{T_1} = 2197 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{cu}} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} = m c \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T} = C_{\text{cu}} \ln \frac{T_1}{T_2} = -1872 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{ice}} + \Delta S_{\text{cu}} = 325 \text{ J/K} > 0$$

Riscaldamento per attrito:



$$i) W = \Delta U < 0 \Rightarrow U_A < U_B \Rightarrow T_{amb} \rightarrow T > T_{amb}$$

ii) $T > T_{amb} \Rightarrow Q = U_A - U_B = W \Rightarrow$ La temperatura del corpo torna a T_{amb} , così come l'energia torna al valore iniziale

\Rightarrow i) + ii) il corpo compie una trasformazione ciclica: $\Delta S_{sys} = 0$

$$\Delta S_u = \Delta S_{sys} + \Delta S_{amb} \rightarrow -\frac{Q}{T_{amb}} = -\frac{W}{T_{amb}} > 0$$

$$i) \Delta S_{sys}^{(i)} = \int_A^B \frac{mc dt}{T} = mc \ln \frac{T}{T_{amb}} \Rightarrow \Delta S_{sys}^{(ii)} = -\Delta S_{sys}^{(i)}$$

Trasformazioni Adiabatiche e Il principio della Termodinamica

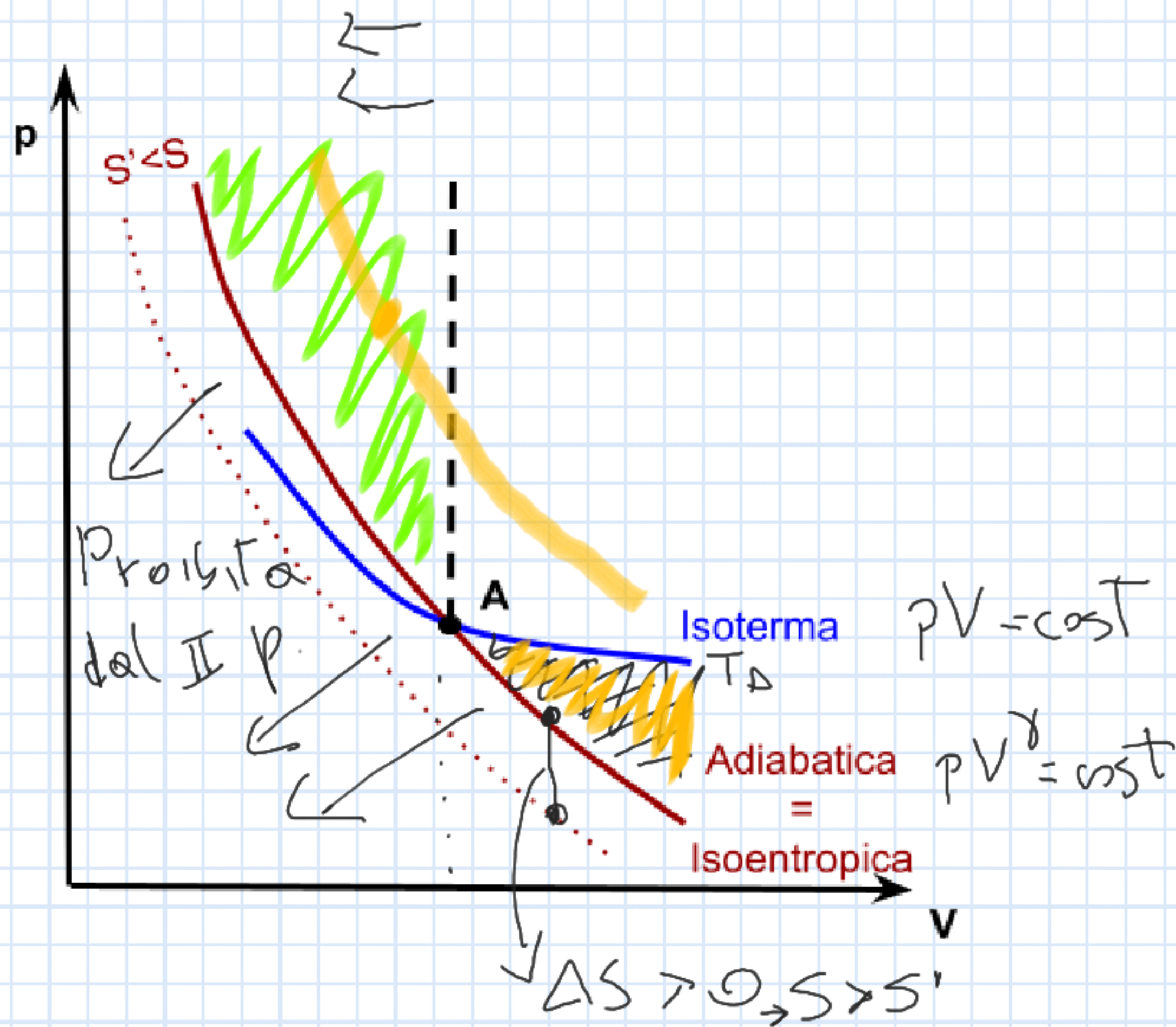
c) Espansione
Adiabatica (RR)

$$\Delta S > 0$$

$$T_f > T_A$$

B) Compressione
Adiabatica (RR)

$$V_f < V_i$$



Esempio: massimo lavoro ottenibile

Una macchina termica lavora tra una massa d'acqua $m_2 = 1.0 \times 10^6$ kg a $T_2 = 10^\circ\text{C}$ ed una massa di ghiaccio $m_1 = 2.0 \times 10^5$ kg a $T_1 = 0^\circ\text{C}$. Calcolare il massimo lavoro ottenibile

i) $\eta_{cu} \leq \eta_c \Rightarrow$ Assumiamo di usare una macchina Reversibile

ii) $Q = m_2 c (T_2 - T_1) = 4.19 \cdot 10^{10} \text{ J}$ $c = 4186,8 \text{ J/kgK}$

$\rightarrow Q_{ice} = m_1 \lambda = 6,69 \cdot 10^{10} \text{ J}$ ($\lambda = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$)

iii) $\Delta S_u = 0$; $\Delta S_{cu} = 0 \rightarrow \Delta S_{somb} = \Delta S_{H_2O} + \Delta S_{ice} = m c \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{Q_0}{T_1}$

$\Delta S_u = \Delta S_{cu} + \Delta S_{somb} = 0 \rightarrow Q_0 = -m_2 c \ln \frac{T_1}{T_2} = 4.11 \cdot 10^{10} \text{ J}$

$W = Q - Q_0 = 8 \cdot 10^8 \text{ J} \rightarrow \eta = \frac{W}{Q} = 0.019$

$\Rightarrow \eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 0.035$