

Secondo principio della termodinamica

- Enunciato di Kelvin:

E' impossibile realizzare un processo che abbia come UNICO risultato la trasformazione in lavoro del calore fornito da una sorgente a temperatura uniforme.

-Enunciato di Clausius:

E' impossibile realizzare una trasformazione il cui UNICO risultato sia il passaggio di calore (positivo) da un corpo freddo ad uno più caldo.

Teorema di Carnot:

i) Tutte le macchine reversibili che lavorano tra le stesse sorgenti alle temperature T_1 e T_2 hanno rendimento uguale

ii) Qualsiasi altra macchina che lavori tra le stesse sorgenti T_1 e T_2 NON può avere rendimento maggiore alla macchina di Carnot che lavora tra le stesse sorgenti:

$$\eta_M = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq \eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Temperatura Termodinamica Assoluta:

$$T(p) = 273,16 \text{ K} \cdot \frac{p}{p_{pt}}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

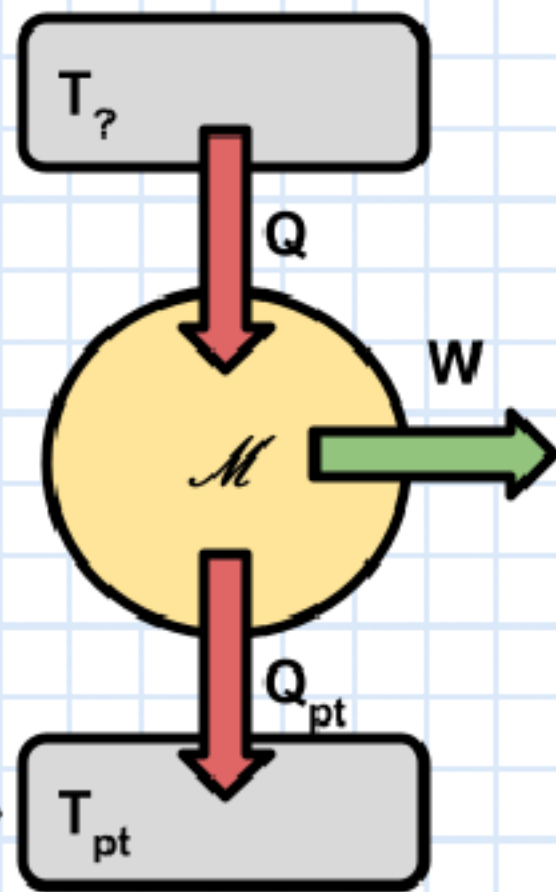
Per il Teorema di Carnot

$$\frac{Q}{Q_{pt}} = \frac{T}{T_{pt}} \Rightarrow T = 273,16 \frac{Q}{Q_{pt}} \text{ [K]}$$

poche macchina
Reversibile

Quindi lo zero Assoluto [0K]
è la temperatura a cui una
trasformazione ISOTERMA REV. LE
si svolge senza scambio di calore

La T che
vogliamo →
m. solare



Sorgente a T
uguale al
p.to T_{triple}
dell'acqua

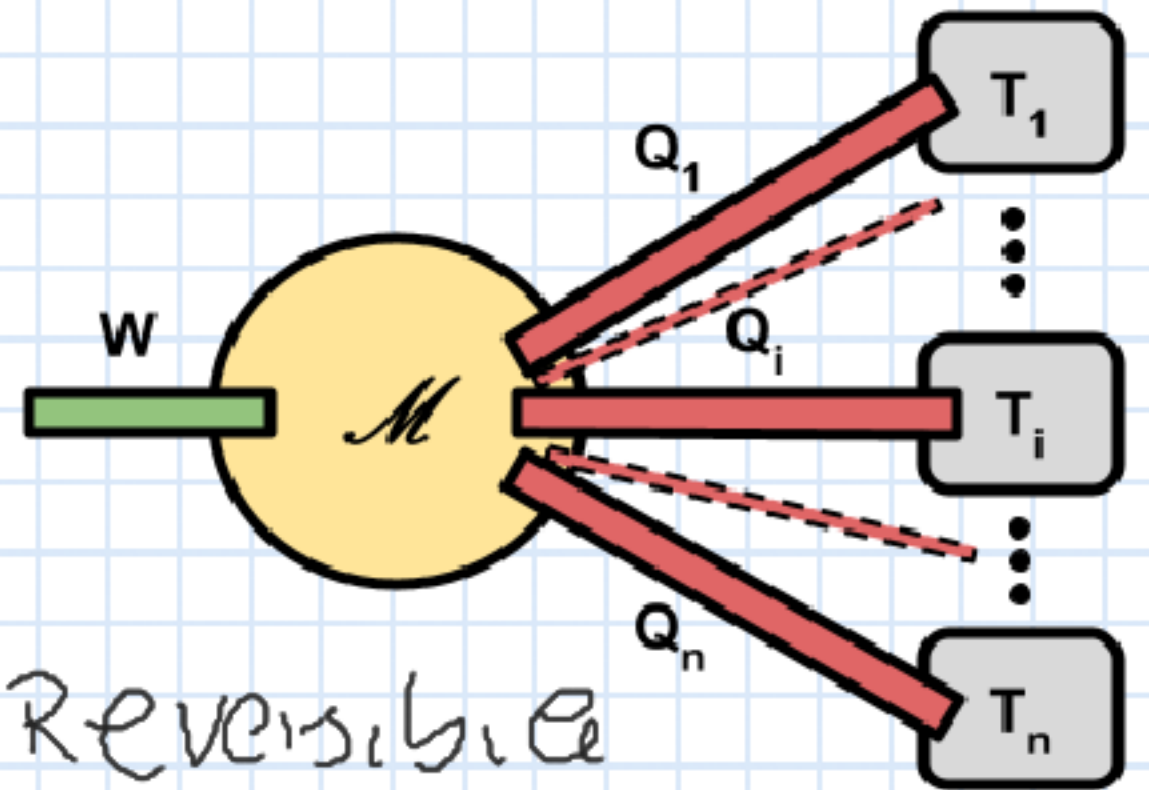
Teorema di Clausius:

Data una macchina qualsiasi che scambia calore con "n" sorgenti vale la relazione:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad ; \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} \leq 0$$

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

\downarrow $= 0$ se ciclo Reversibile

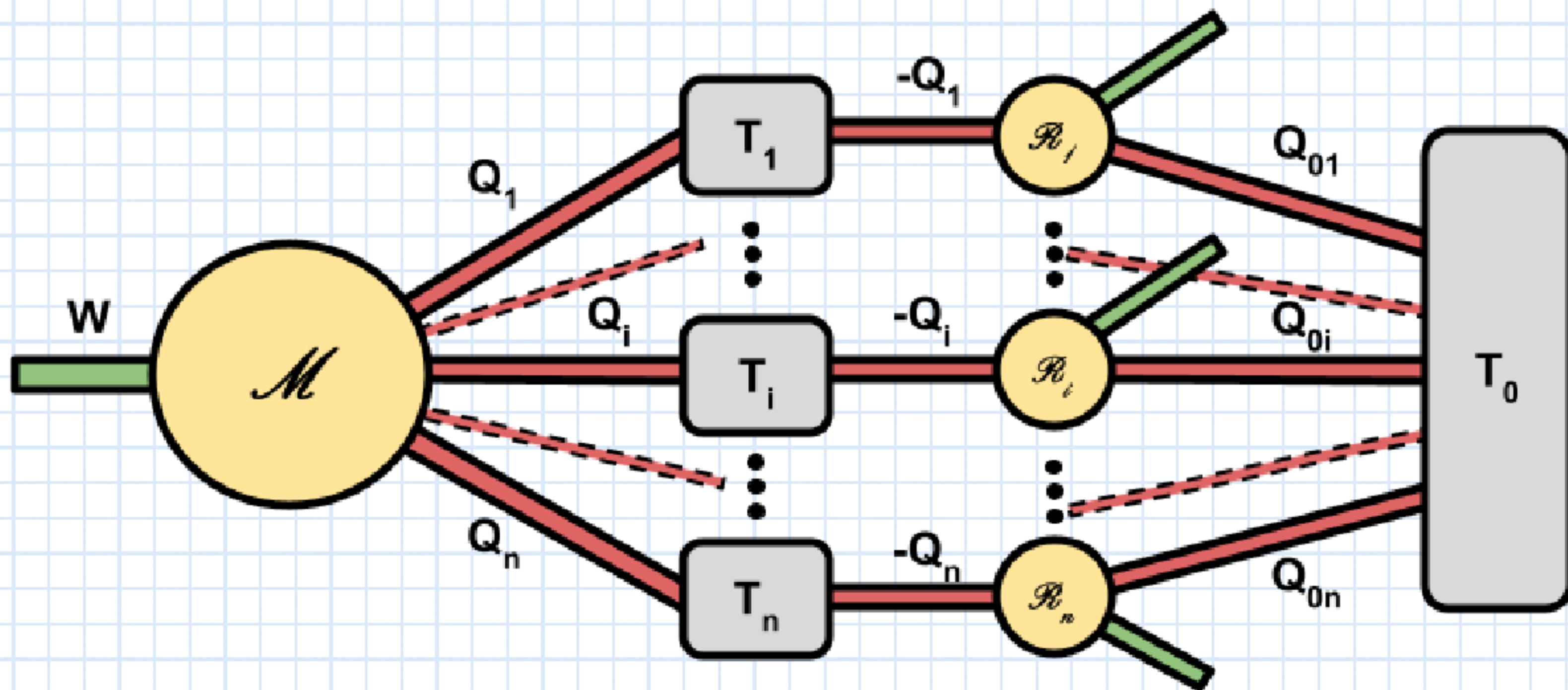


Se lo scambio di calore avviene con una serie infinita di sorgenti, detto dQ il calore scambiato con la sorgente a temperatura T, avremo:

Integrale su
percorso chiuso,
ovvero un ciclo
termico

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

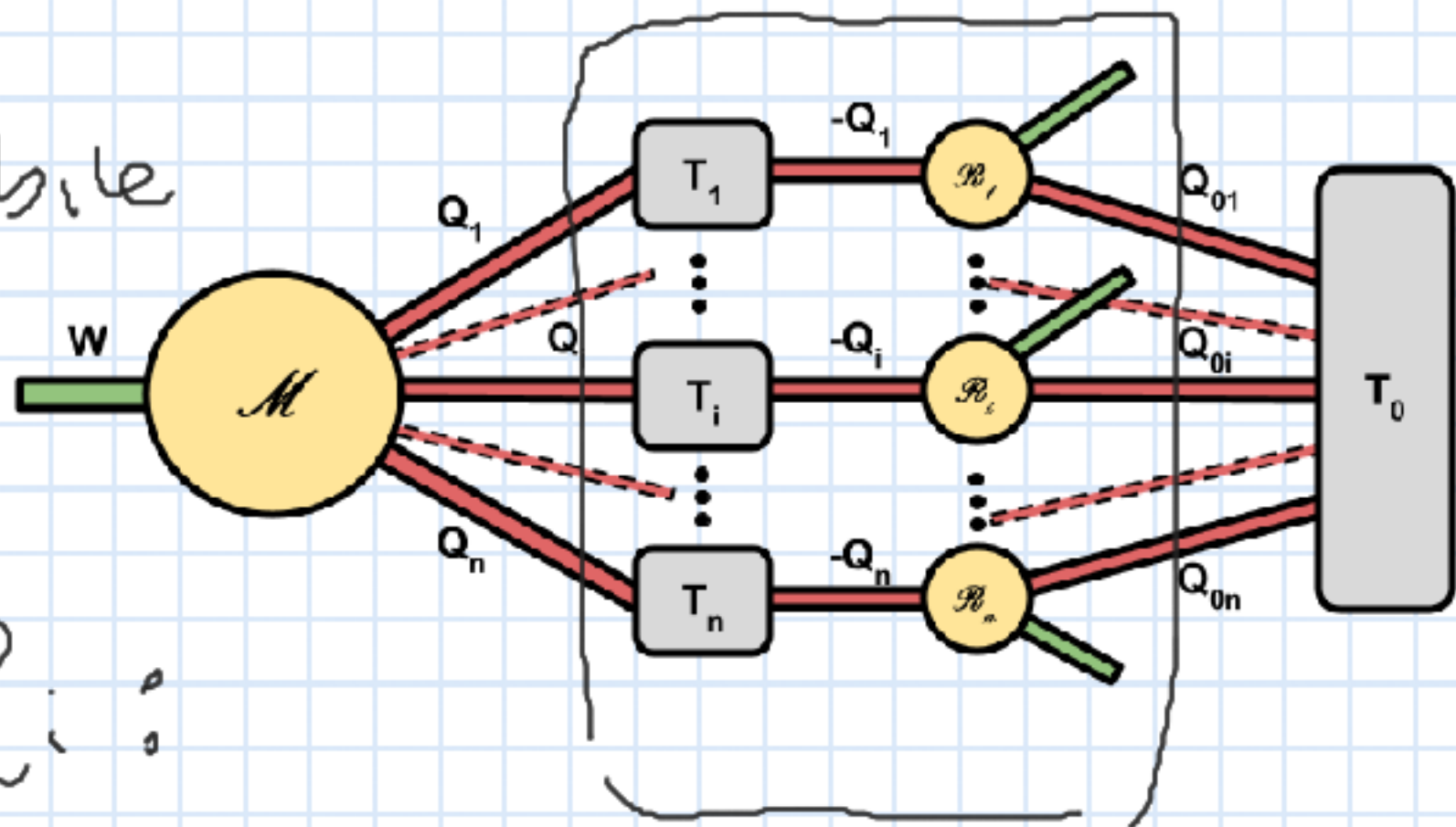
Teorema di Clausius:
Dimostrazione:



Teorema di Clausius:
Dimostrazione:

Poche R_i è reversibile

$$-\frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_{oi}}{T_0} = 0 \Rightarrow \frac{Q_{oi}}{T_0} = \frac{Q_i}{T_i}$$



Sommando tutte le macchine R_i :

$$\frac{1}{T_0} \sum_i Q_{oi} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

Considerando $M + R_i$ le sorgenti T_i NON scambiano calore, e alla fine del ciclo la macchina ha scambiato calore solo con T_0

\Rightarrow Da questo segue che per l'enumerato di Keelum
il valore totale scambiato, Q , deve essere ≤ 0

$$Q = \sum_{i \in I} Q_{oi} \leq 0$$

$$\sum_{i \in I} Q_{oi} \leq 0 \Rightarrow$$

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

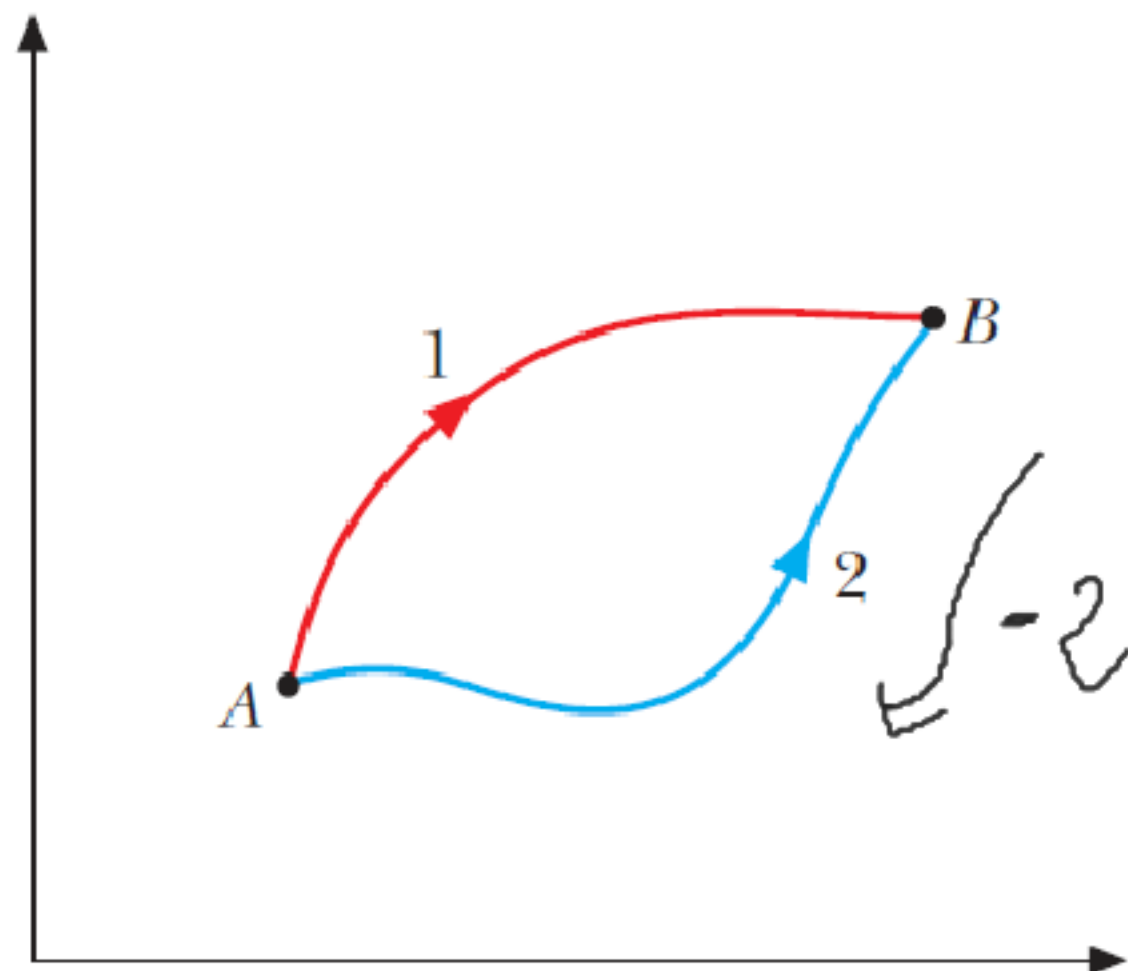
c.v.d.

La funzione di stato ENTROPIA:

- Se consideriamo 2 trasformazioni REVERSIBILI che collegano due stati A & B
- Possiamo percorrere 1 ed -2 per compiere un ciclo REVERSIBILE:

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

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



La funzione di stato ENTROPIA:

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

⇒ Stesso valore lungo qualsiasi

trasformazione Reversibile che collega A & B ⇒ Definisce FUNZIONE DI STATO:

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

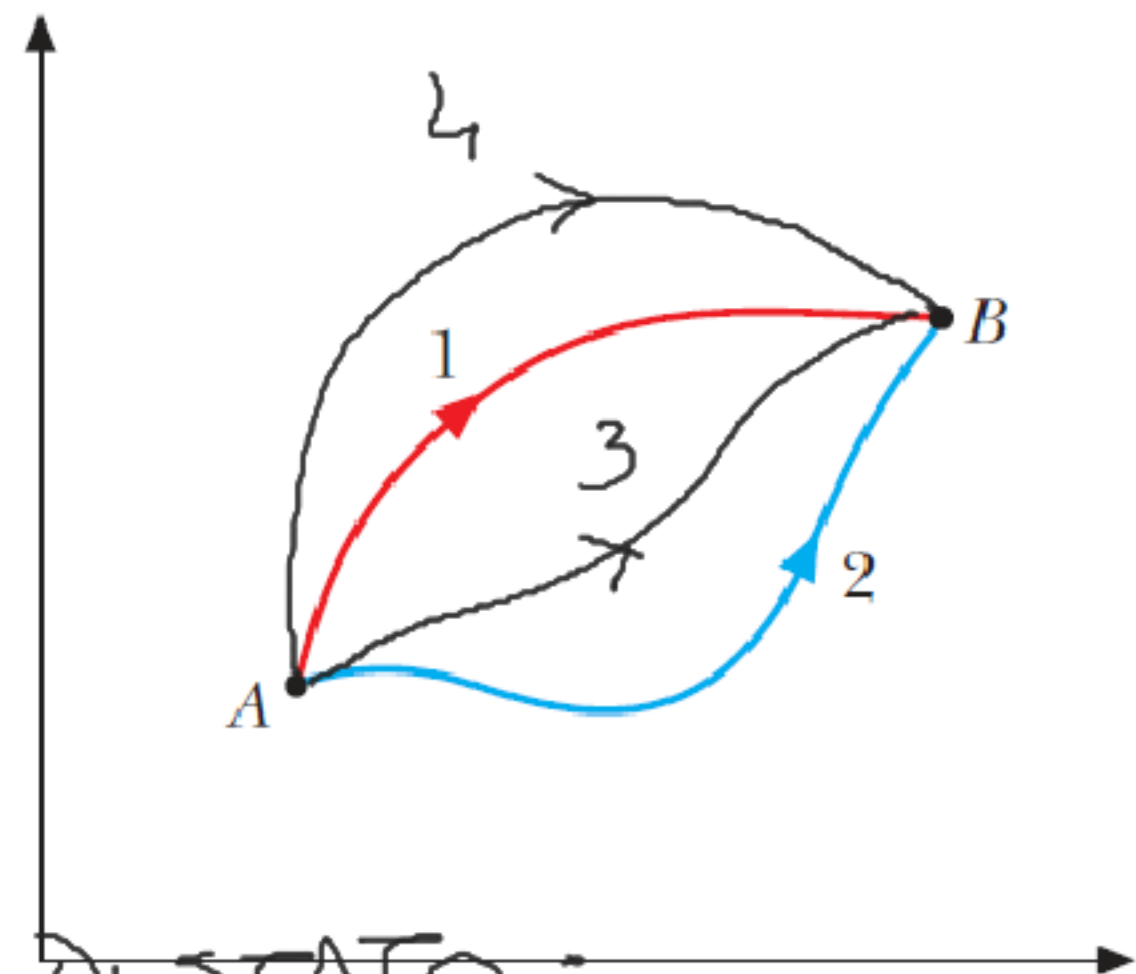
ENTROPIA

Unit. m. $[J/K]$

Temp. generica con cui il sistema scambia calore

Nota: Entropia è una quantità additiva

$$S_{\text{tot}} = S_1 + S_2 + \dots + S_n$$



Diagrammi T-S:

Per un processo reversibile:

$$dQ_{Rev} = T dS \Rightarrow Q_{Rev} = \int_A^B dQ_{Rev} = \int_{S_A}^{S_B} T dS$$

per una trasformazione
INFINITESIMA

AREA SOTTO LA
ALTA CURVA

Se passo da S_A a S_B con $S_B > S_A$

$Q_{Rev} > 0$

viceversa

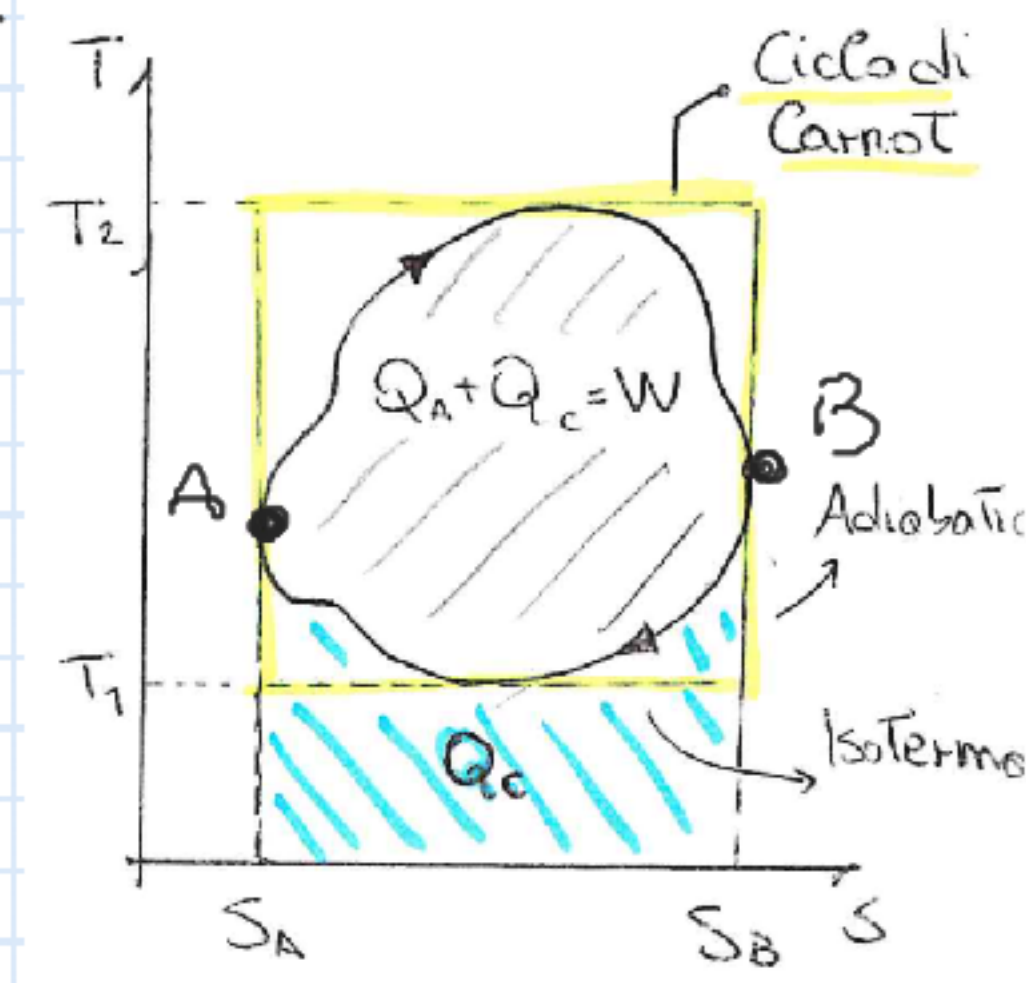
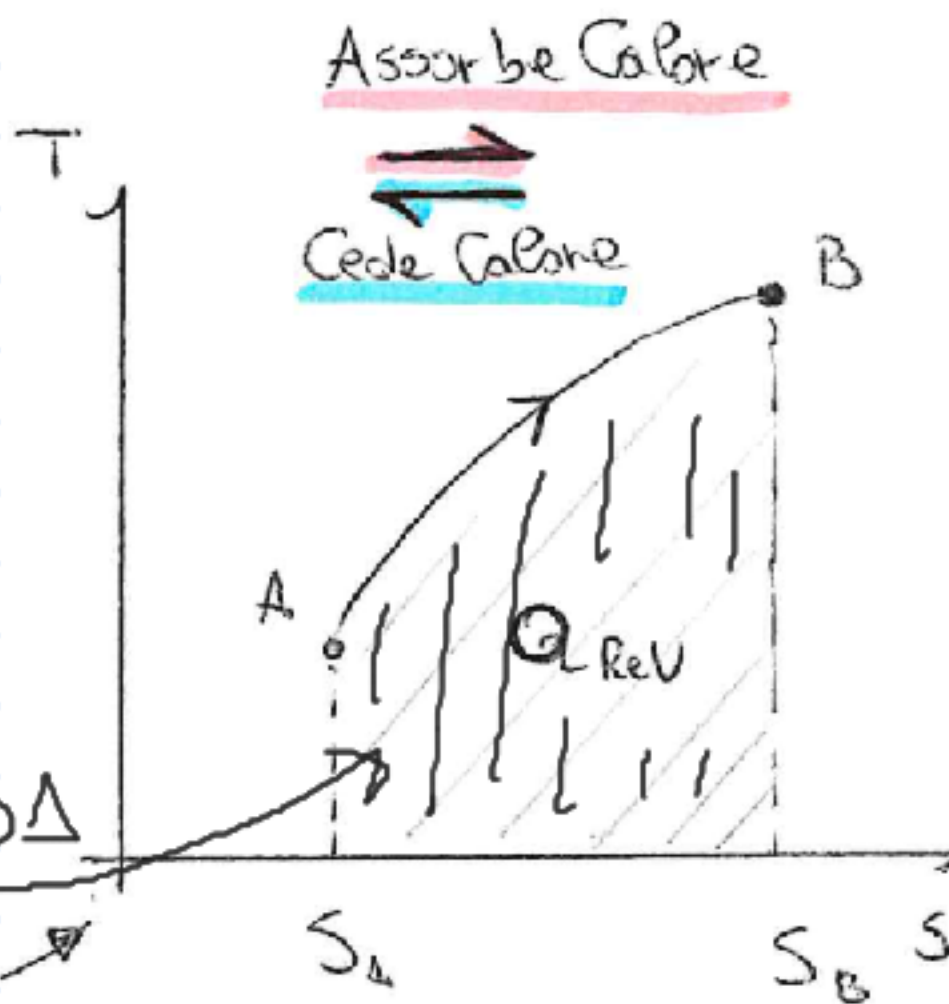
$Q_{Rev} < 0$

Per un ciclo Reversibile

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

$$\Delta U = 0$$

$$Q = W$$



Entropia per alcune trasformazioni notevoli:

• Per una ISOTERMA REVERSIBILE:

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_{Q_A}^{Q_B} dQ = \frac{Q_{AB}}{T}$$

poiché cost.

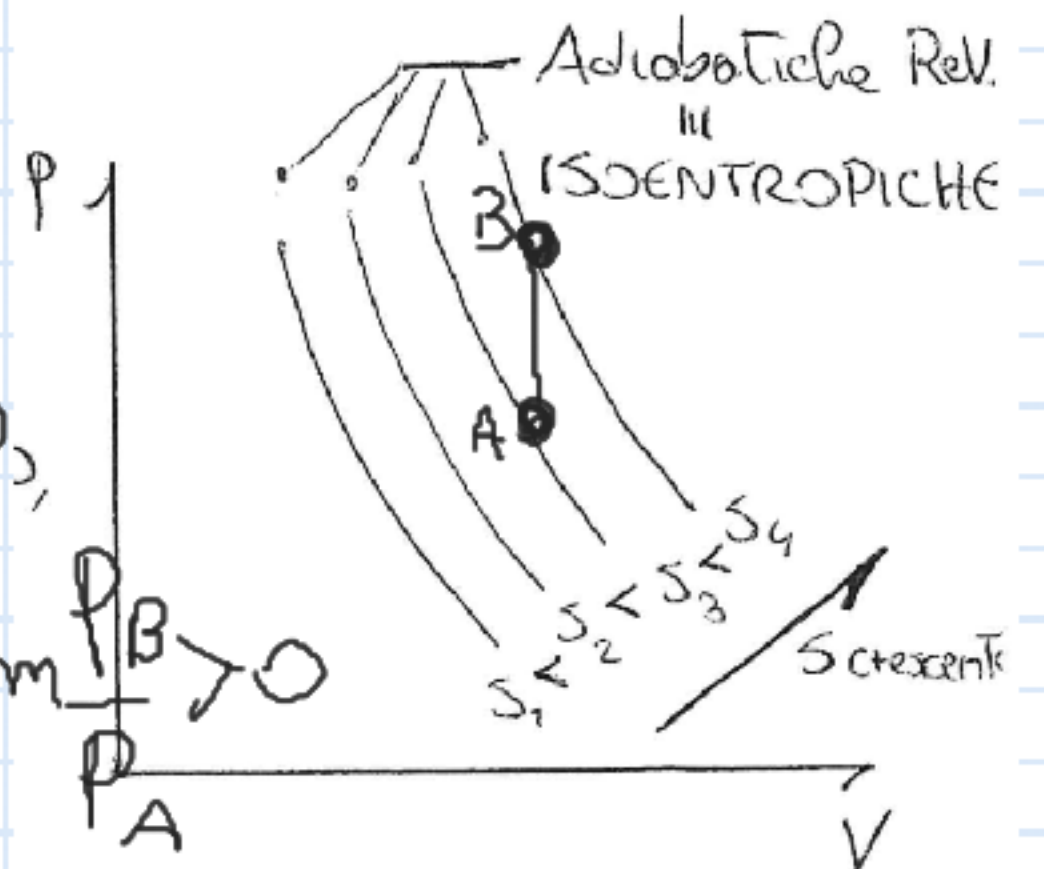
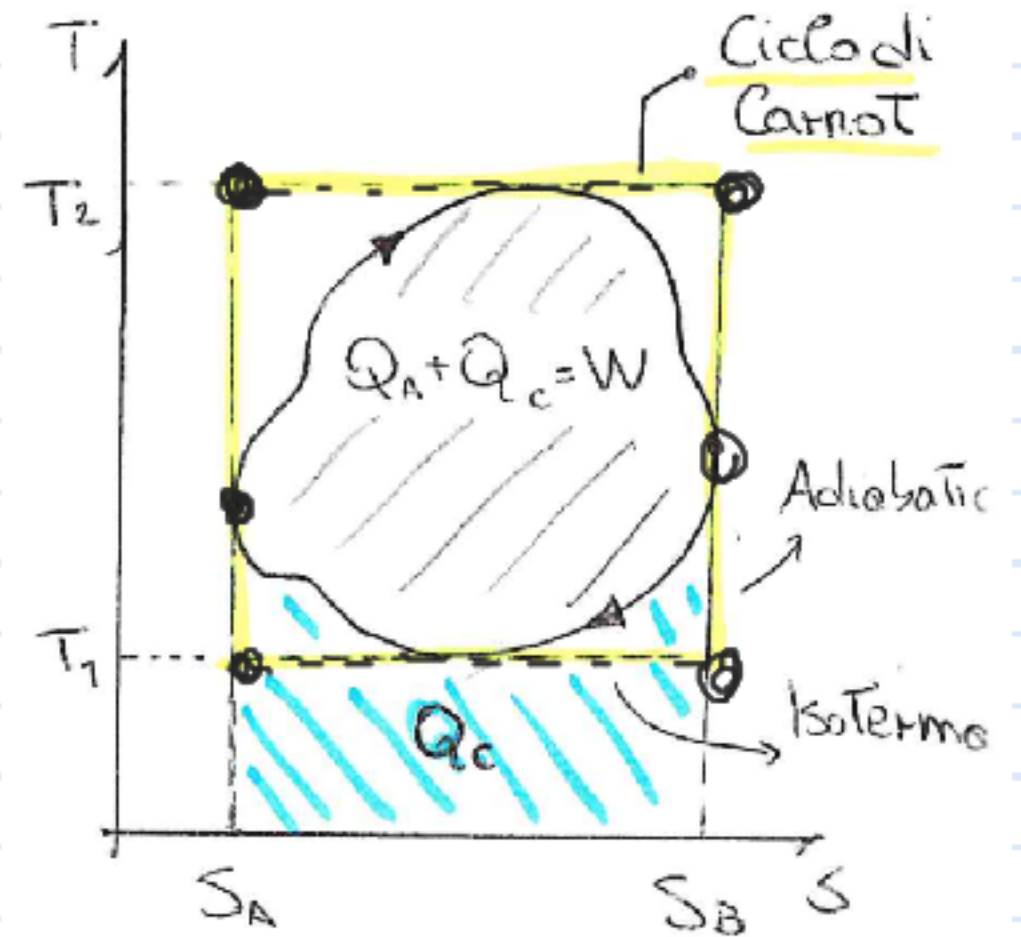
• Per ADIABATICA REVERSIBILE

$$dQ = 0 \Rightarrow \Delta S = 0 \Rightarrow \text{TRASFORMAZIONE ISOENTROPICA}$$

nel piano pV:

$pV^\gamma = \text{cost} \Rightarrow$ dunque una adiabatica $\Delta S = 0$,

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B m C_v \frac{dT}{T} = m C_v \int_A^B \frac{dP}{P} = m C_v \ln \frac{P_B}{P_A} > 0$$

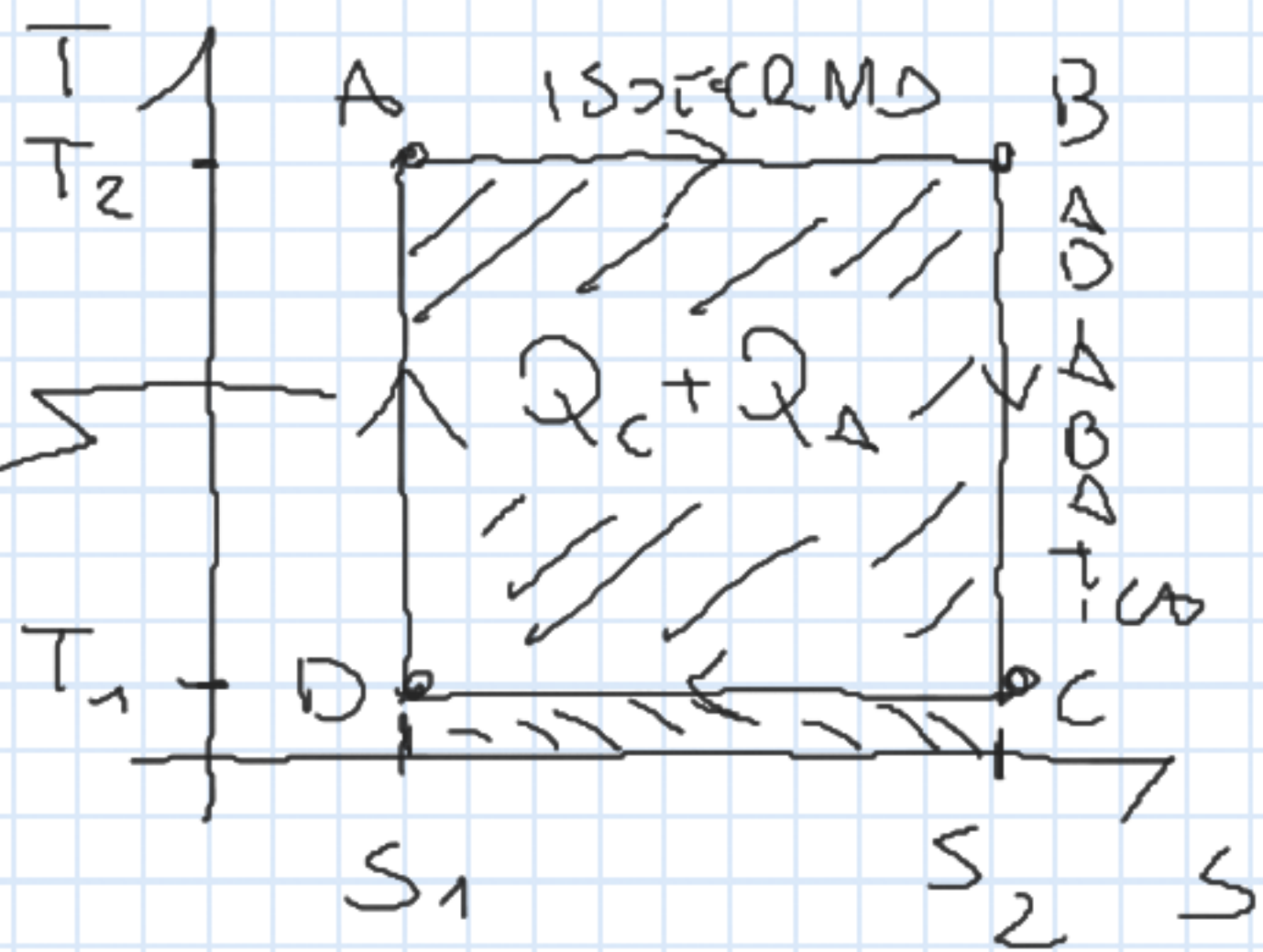


• TRASFORMAZIONE Ciclica:

$$\Delta S = \oint dS = 0$$

Ciclo di Carnot nel piano T-S

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



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

Due 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

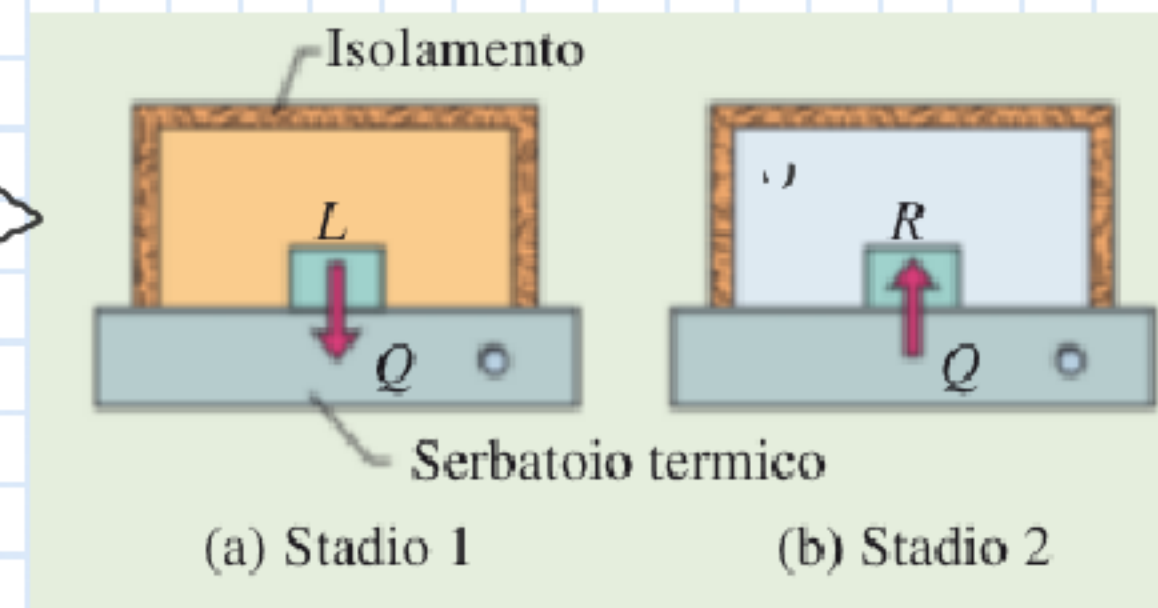
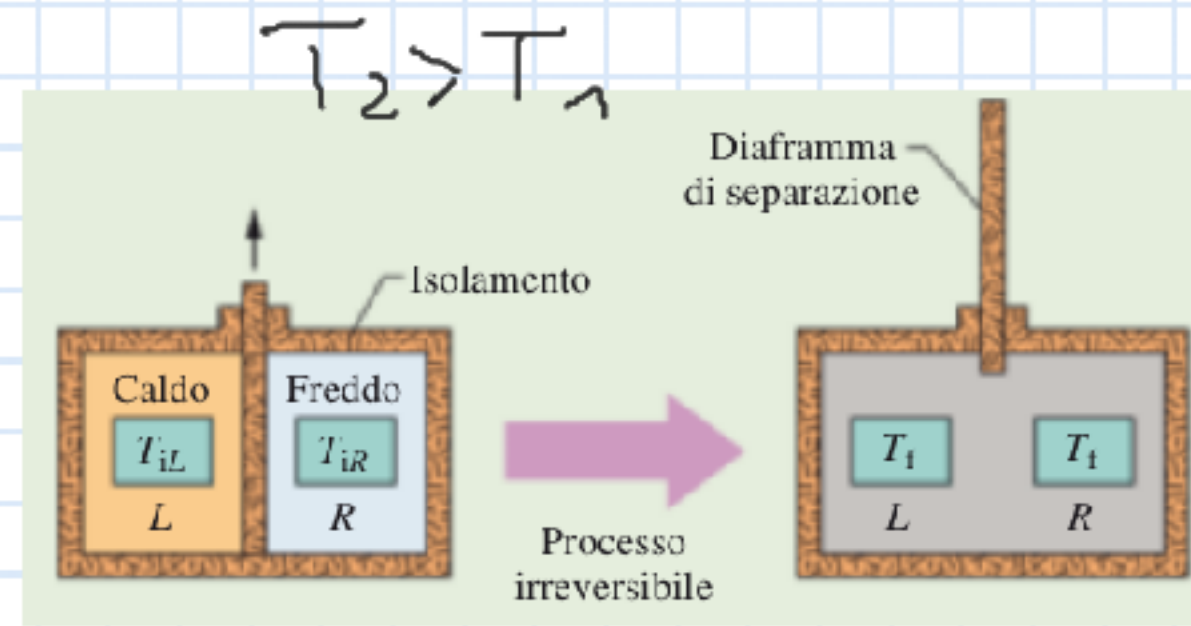
$$S_1 : m_1, c_1, T_1 \quad S_2 : m_2, c_2, T_2$$

→ Cerco una trasformazione Reversibile che mi consenta lo stato INIZIALE con quello finale

$$dQ = mc dT \Rightarrow dS = dQ / T$$

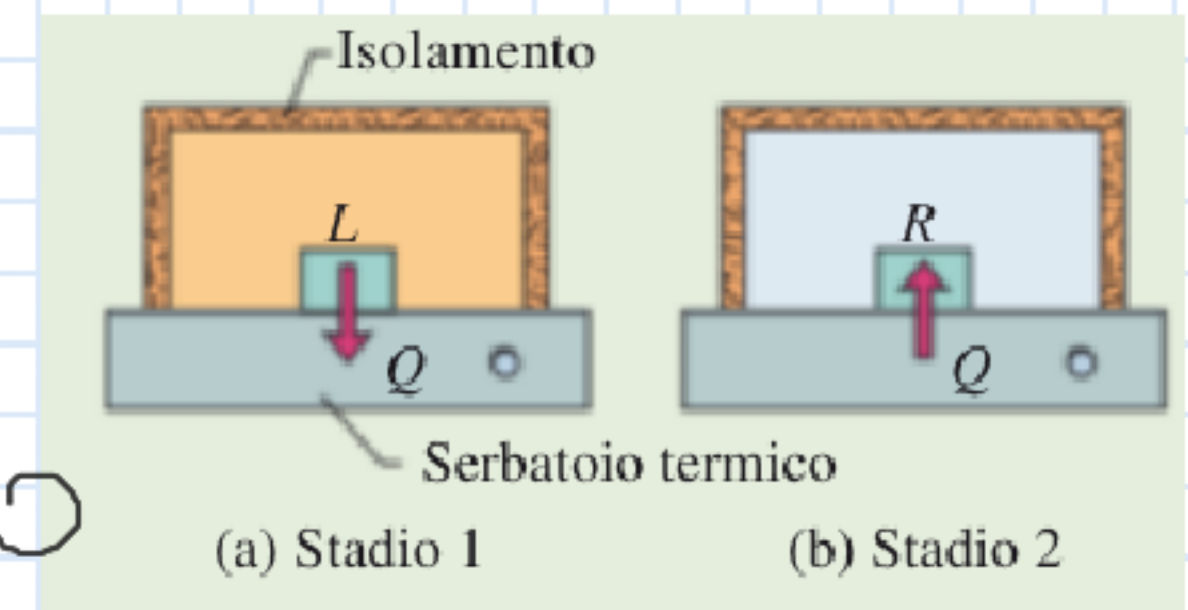
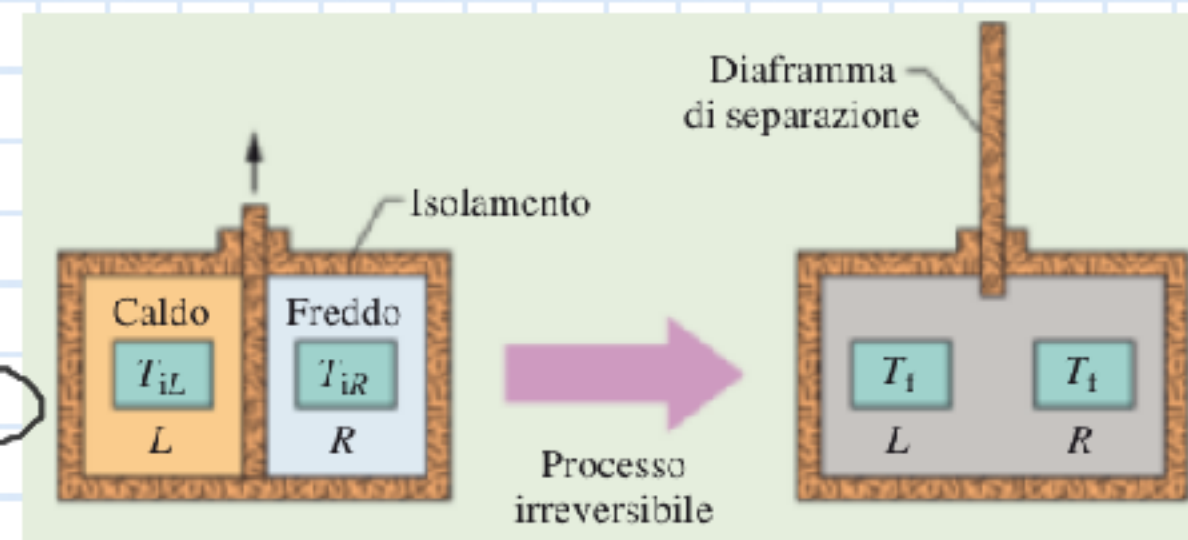
$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{Rev}} = m_1 c_1 \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} =$$

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



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



$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} \frac{dQ}{T} = m_2 c_2 \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} = m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2} < 0$$

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

\Rightarrow Istante per istante $T(1) < T(2)$

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

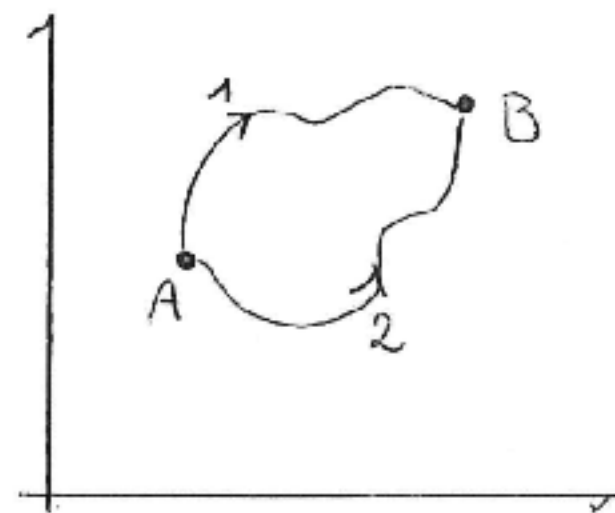
\rightarrow cede calore

$$\Delta S = \int dS_1 + \int dS_2 > 0$$

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

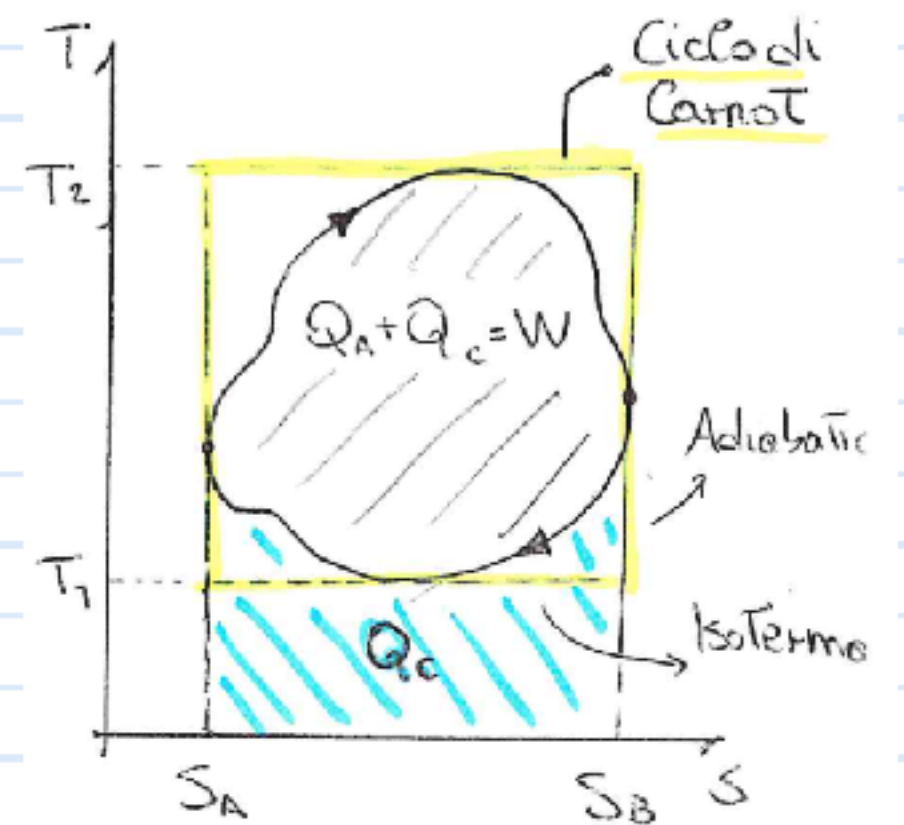
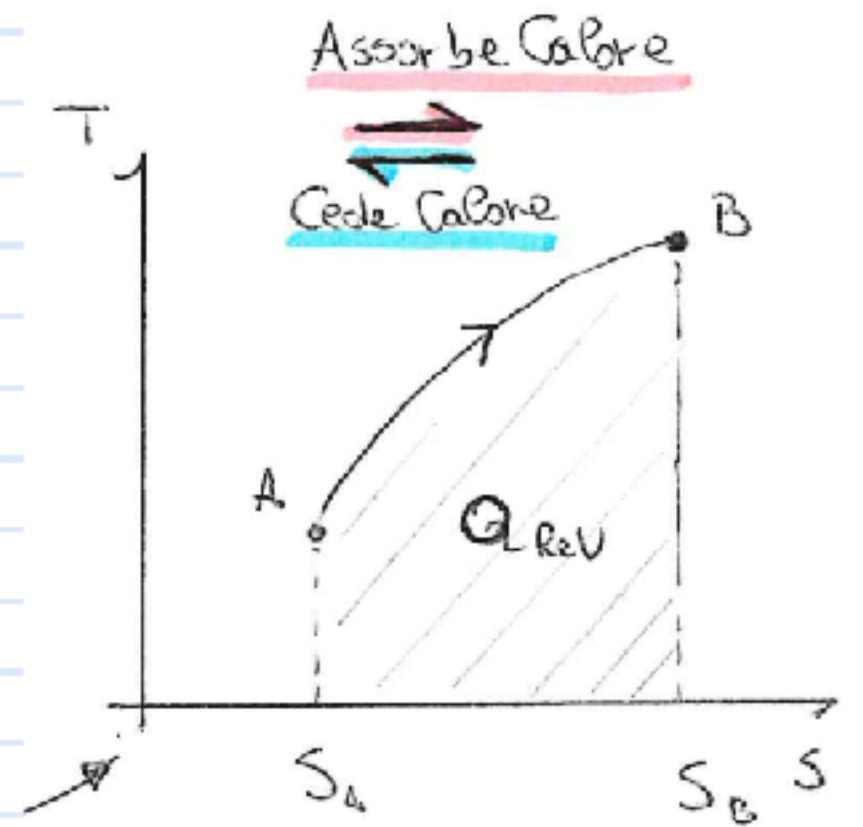
Variatione Entropia della Sostanza che compie il ciclo

hh

Per un ciclo Reversibile:

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

\Downarrow
 $\Delta U = 0$



Entropia di un gas ideale:

Consideriamo gas ideale, costituito da n moli che passa da uno stato A ad uno stato B.

$$dQ = dU + dW = n C_v dT + dW$$

⇒ Per calcolare la variazione di ENTROPIA tra A e B considero una Trasf. REV. che collega gli stessi stati.

$$dW = p dV \quad ; \quad pV = nRT \quad \Rightarrow \quad dW = nRT dV/V$$

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{REV}} = \int_A^B n C_v \frac{dT}{T} + \int_A^B nR \frac{dV}{V} = n C_v \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Entropia di un gas ideale:

sfruttando $pV = nRT$ & $C_p - C_v = R$

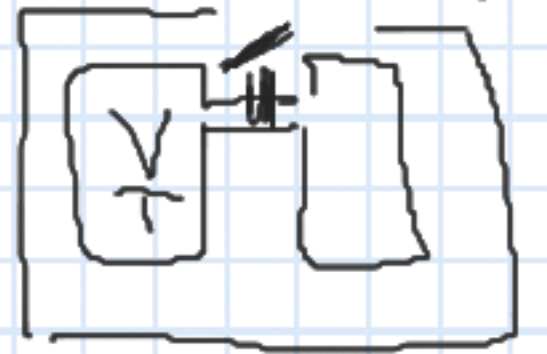
$$S_B - S_A = m C_v \ln \frac{P_B}{P_A} + m C_p \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$S_B - S_A = m C_p \ln \frac{T_B}{T_A} - m R \ln \frac{P_B}{P_A}$$

In ogni caso la ΔS dipende solo da 2 variabili
termodinamiche (per un gas IDEALE)

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:



\Rightarrow per una ESPANSIONE LIBERA $\Delta T = 0$
 $\Delta Q = 0$

Quindi immaginiamo di collegare lo stato iniziale e quello finale con una ISOTERMA $\rightarrow p = mR_u/V$

$$\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow dQ = dW \Rightarrow dQ = p dV = mRT \frac{dV}{V}$$

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