Recap

Entropia:

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

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

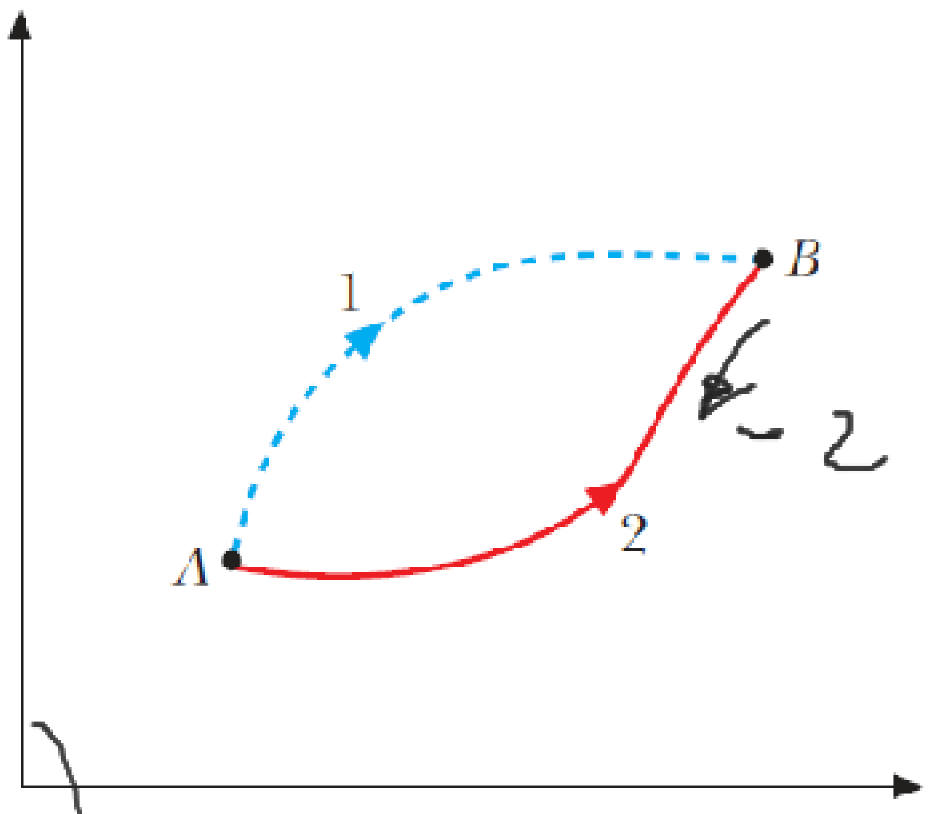
$$dS = \left(\frac{dQ}{T}\right)_{Rev}$$

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

ΔS_s: Variazione Entropia della Sostanza che compie il ciclo

Secondo Principio della Termodinamica: Principio di aumento dell'Entropia



1 : IRREVERSIBILE

2 : REVERSIBILE

$1 + (-2) =$ Ciclo

Per il Teorema di Clausius.

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

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

$\rightarrow$ STrettamente minore di $\emptyset$ poichè il ciclo è IRREVERSIBILE

$$\Delta S_{AB} = S_B - S_A$$

$$\Delta S = S_B - S_A > \underbrace{\int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_{IRR}} \rightarrow$$

NON HA UN SIGNIFICATO FISICO PARTICOLARE IN QUANTO CALCOLATO LUNGO UNA T. IRR.LE

In termini infinitesimi:

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

Quindi se il sistema che compie la trasformazione è isolato termicamente (cioè non scambia calore):

$$\Downarrow$$

$$dQ = 0$$

$$dS > 0$$

Formulazione matematica del Secondo Principio della Termodinamica

$S_B - S_A \geq 0$ ovvero $dS \geq 0$

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:

$$\underbrace{\Delta S_u}_{\text{Universo Termico}} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} \geq 0$$

Secondo Principio della Termodinamica: Principio di aumento dell'Entropia

→ Se l'universo comp.e una trasf.ne REVERSIBILE

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

(se IRREVERSIBILE $\Delta S_u > 0 \Rightarrow \Delta S_{sist} \neq \Delta S_{amb}$)

→ Per una trasformazione ciclica: $\Delta S_{sist} = 0$

se è Reversibile $\Delta S_u = \Delta S_{amb} = 0$

se è IRREVERSIBILE $\Delta S_u = \Delta S_{amb} > 0$

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.

- Variazione di entropia per due corpi a contatto che scambiano calore:

$T_1 < T_2$ (isolati termicamente) $\rightarrow T_1 < T_{eq} < T_2$

$Q_1 = m_1 c_1 (T_{eq} - T_1) = |Q_2| = m_2 c_2 (T_{eq} - T_2) \Rightarrow T_{eq} = \dfrac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$

$\Rightarrow \Delta S_u > 0$

$$\Delta S_u = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c_1 \ln \underbrace{\frac{T_{eq}}{T_1}}_{>0} + m_2 c_2 \ln \underbrace{\frac{T_{eq}}{T_2}}_{<0} > 0$$

- Variazione di entropia nei cambiamenti di fase:

$\Rightarrow$ Sono processi isotermi $\qquad Q = m\lambda \rightarrow$ calore latente

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{m\lambda}{T}$$

Esempio: Scambio di calore tra due corpi

Due masse d'acqua, m2=100kg e m1=240kg, si trovano alle temperature T2=90°C e T1=10°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 terminca reversibile finché viene raggiunto l'equilibrio termico

$$c_1 = c_2 = c_{H_2O} = 4186{,}8 \frac{J}{Kg}$$

$$T_{eq} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} = 306{,}7\,[K]$$

$$\Delta S_u = \underbrace{\cancel{\Delta S_{amb}}}_{0 \text{ poiché sistema isolato}} + \Delta S_{sys} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c \ln \frac{T_{eq}}{T_1} + m_2 c \ln \frac{T_{eq}}{T_2} =$$

$$= 9310\, J/K > 0$$

Esempio: Scambio di calore tra due corpi

Due masse d'acqua, m2=100kg e m1=240kg, si trovano alle temperature T2=90°C e T1=10°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 macchiha terminca reversibile finché viene raggiunto l'equilibrio termico

$\Delta S_u = 0$ perché la macchina compie un ciclo reversibile

$$\Delta S_u = 0 = \cancel{\Delta S_{amb}} + \Delta S_{sys} = m_1 c \ln \frac{T'_{eq}}{T_1} + m_2 c \ln \frac{T'_{eq}}{T_2} = 0$$

$$\left(\frac{T'_{eq}}{T_1}\right)^{m_1 c} \left(\frac{T'_{eq}}{T_2}\right)^{m_2 c} = 1 \Rightarrow \left(T'_{eq}\right)^{m_1 c + m_2 c} = T_1^{m_1 c} \cdot T_2^{m_2 c}$$

$T'_{eq} = 304{,}8\,K < T_{eq} \Rightarrow$ perché parte del calore usato per produrre W

Esempio: Variazione entropia in cambiamenti di fase

Un blocco di ghiaccio alla temperatura T1=0°C viene posto a contatto, in un ambiente termicamente isolato, con un blocco di rame a T2=100°C° ad equilibrio raggiunto si è sciolta una porzione m_x del blocco di ghiaccio. Calcolare m_x e la variazione di entropia

$\Rightarrow$ Dato che non tutto il ghiaccio si scioglie la $T_{eq} = T_1$

Capacità Termica $\rightarrow C_{cu} = 6 \cdot 10^3 \; J/K$

$\lambda_{ice} = 3{,}34 \cdot 10^5 \; \frac{J}{Kg}$

$$Q_A = m_x \lambda = Q_c = \underbrace{c\, m_{cu}}_{C_{cu}} (T_2 - T_1)$$

$$m_x = \frac{C_{cu} (T_2 - T_1)}{\lambda_{ice}} = 1{,}80 \, Kg \Rightarrow$$ massa di ghiaccio che si è sciolta

$$\Delta S_u = \Delta S_{sys} + \cancel{\Delta S_{amb}} = \Delta S_{ice} + \Delta S_{cu}$$

$\cancel{\Delta S_{amb}} \rightarrow 0$

$$\Delta S_{ice} = \int \frac{dQ}{T_1} = \frac{Q_A}{T_1} = \frac{m_x \lambda}{T_1} = 2197\ J/K$$

$T_1 \rightarrow$ Temperatura espressa in Kelvin

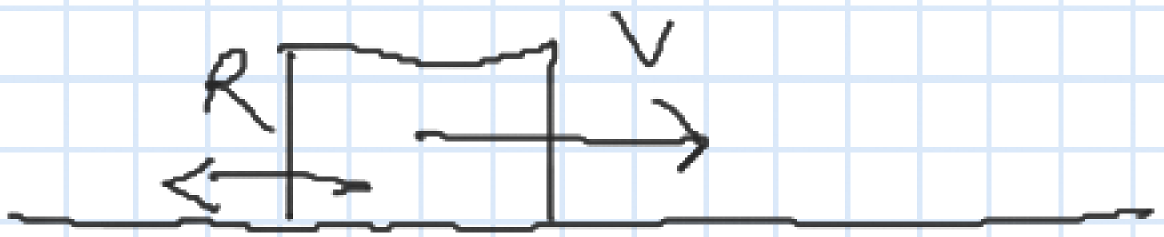
$m_{cu} c_{cu} = C_{cu}$

$dQ = C_{cu} dT$

$$\Delta S_{cu} = \int \frac{dQ}{T} = C_{cu} \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T} = C_{cu} \ln \frac{T_1}{T_2} = -1872\ J/K$$

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

Riscaldamento per attrito:



Consideriamo un corpo in moto che viene frenato dalla forza d'attrito.

i) Il lavoro compiuto dalle forze dissipative per frenare il corpo, W, è uguale ed opposto alla variazione di energia interna del corpo

$$W = |\Delta U| < 0$$

$\Rightarrow U_B > U_A$: aumenta l'energia interna e la sua Temperatura

$$T_{amb} \longrightarrow T > T_{amb}$$

ii) Successivamente, il calore viene ceduto all'ambiente

$Q = U_A - U_B = W$, e la Temperatura del corpo torna ad essere uguale T_{amb}

$\Rightarrow$ i) + ii) = in definitiva il corpo ha subito una trasformazione ciclica $(U_B = U_A)$

$$\Delta S_{sys}^{(i)} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_{Rev} = \int_A^B mc\,\frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_B}{T_A = T_{amb}}$$

$$\Delta S_{sys}^{(ii)} = -\Delta S_{sys}^{(i)} \Rightarrow \Delta S_{sys}^{i+ii} = 0$$

$$\Delta S_u = \underbrace{\cancel{\Delta S_{sys}^{i+ii}}}_{0} + \Delta S_{amb} = -\frac{Q}{T_{amb}} = -\frac{W}{T_{amb}} > 0$$

Esempio: massimo lavoro ottenibile

Una macchina termica lavora tra una massa d'acqua m2=1.0e6 kg a T2=10°C ed una massa di ghiaccio m1=2.0e5 kg a T1=0°C. Calcolare il massimo lavoro ottenibile

$\Rightarrow \eta_{MAX} = \eta_e = \dfrac{W}{Q_A}$ $\quad c = 4186{,}8\ J/kg$

$\Rightarrow Q^{MAX}_{C\,H_2O} = m_2 c (T_2 - T_1) = 4{,}19 \cdot 10^{10}\ J$ $\Rightarrow$ MAX calore che l'acqua può cedere al ghiaccio

$\Rightarrow Q^{MAX}_{A\,ice} = m_1 \lambda_{ice} = 6{,}69 \cdot 10^{10}\ J$ $\quad \lambda_{ice} = 3{,}34 \cdot 10^5 \dfrac{J}{kg}$

$Q^{MAX}_{C\,H_2O} > Q^{MAX}_{A\,ice}$

$\Rightarrow \Delta S_u = 0$ poiché è una trasf.ne REVERSIBILE

$$\Delta S_U = 0 = \Delta S_{amb} + \cancel{\Delta S_{sys}} =$$

$0 \Rightarrow$ poiché Macchina Ciclica

$\Rightarrow$ Calore Assorbito dal ghiaccio

$$= \Delta S_{H_2O} + \Delta S_{ice} = m_2 c \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{Q_0}{T_1} = 0$$

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} \simeq 35\%$$

$$Q_0 = -m_2 c \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right) \cdot T_1 = 4{,}11 \cdot 10^{10}\ J$$

$\Rightarrow$ Dunque la M assorbe $Q_A = Q_{H_2O}^{MAX}$ dall'acqua e cede Q_0 al ghiaccio: $\Delta U = 0 \Rightarrow W = Q_{TOT}$

$$W = Q_A - Q_0 = 8 \cdot 10^8\ J \Rightarrow \eta = \frac{W}{Q} = 0.019 \simeq 2\%$$

Trasformazioni Adiabatiche e 2° principio della Termodinamica

Per ADIAB. REV

$dQ = 0 \Rightarrow dS = 0$

$pV^{\gamma} = cost$

1) Consideriamo una ESPANSIONE ADIABATICA IRREVER ($\Delta S > 0$)

$T_B < T_A$ (1° e II principio)

2) Consideriamo COMPRESSIONE ADIABATICA IRREVERS ($\Delta S > 0$)

$V_B < V_A$