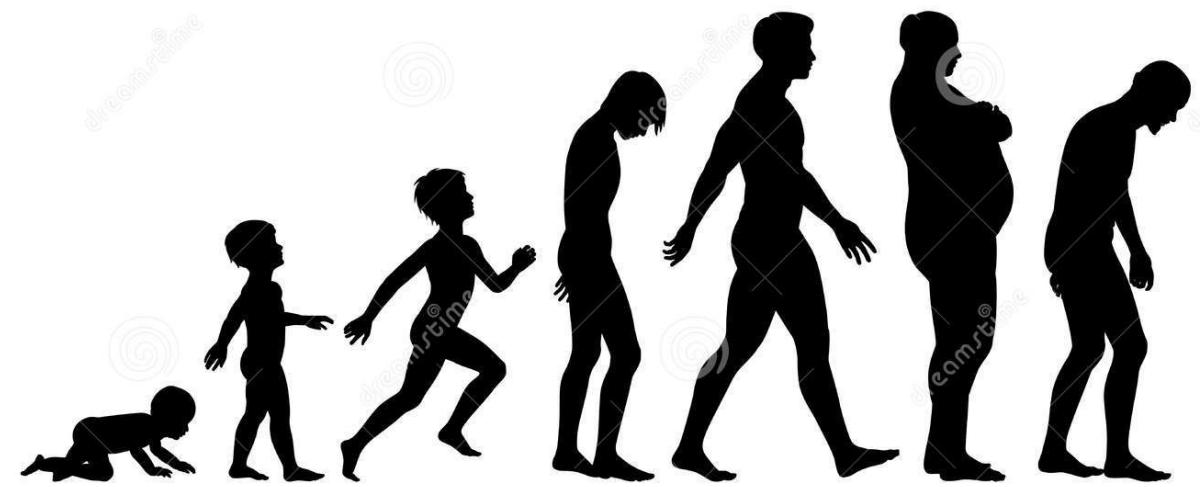
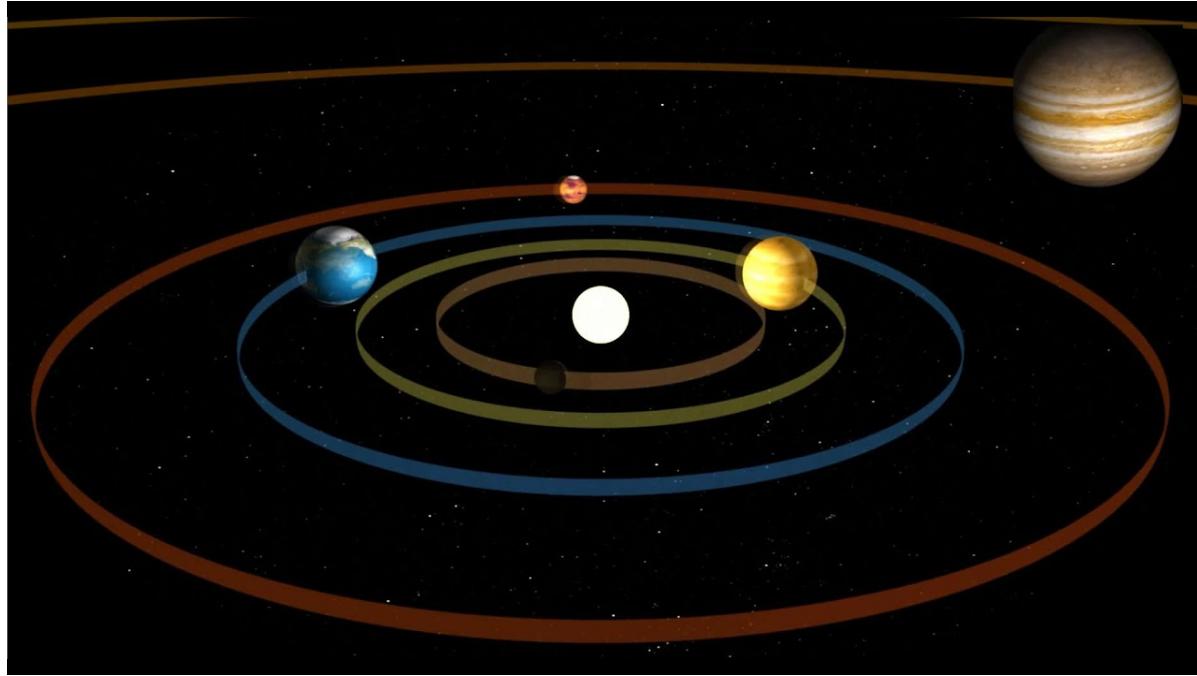
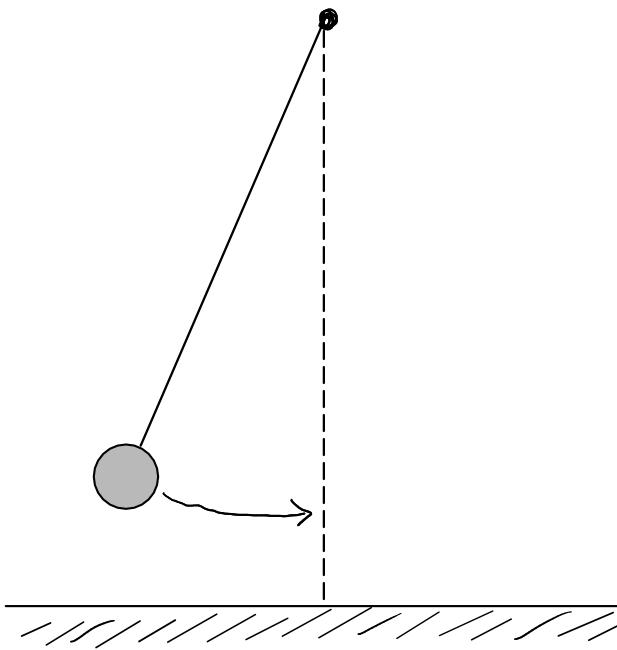


II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA



Reversibilità e irreversibilità in dinamica newtoniana



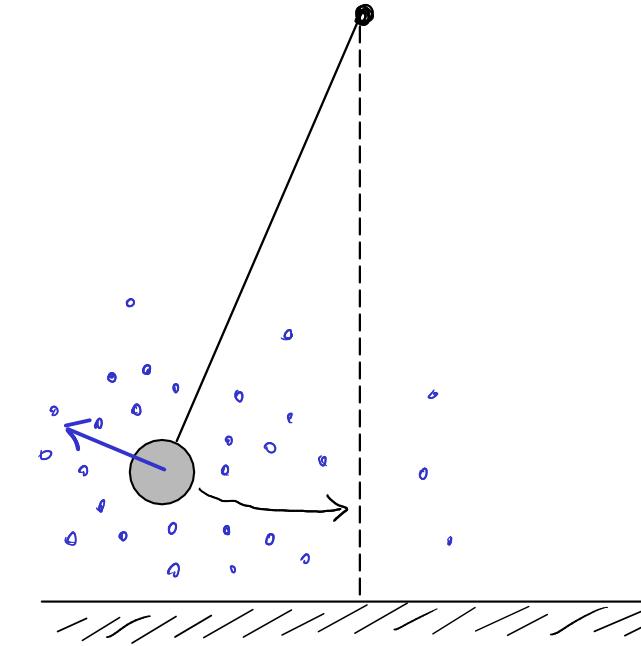
$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = -\omega^2 x$$

$$\frac{d}{d(-t')} \frac{dx}{d(-t')} = -\omega^2 x$$

$$\frac{d^2x}{dt'^2} = -\omega^2 x$$

$$t \rightarrow t' = -t$$



$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x - \gamma \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{d^2x}{dt'^2} = -\omega^2 x + \gamma \frac{dx}{dt'}$$

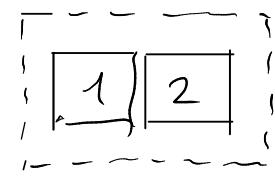
Reversibilità e irreversibilità in termodinamica



$$\Delta U = Q + W \quad \text{I pr.}$$

A scuola mi avevano detto che è l'energia che fa girare il mondo. Ma c'è qualcosa che non torna. L'energia si conserva. Se si conserva, che bisogno abbiamo di procurarcene di nuova? Perchè non usiamo sempre la stessa? Non è di energia che abbiamo bisogno, è di bassa entropia. Senza bassa entropia, l'energia si diluirebbe in un calore uniforme e il mondo andrebbe al suo stato d'equilibrio, dove non c'è distinzione tra passato e futuro. ["L'ordine del tempo", C. Rovelli, p.137]

A una ricerca dell'entropia ...



$$\text{I pr.: } dU_1 + dU_2 = 0 \quad (\bar{U}_{\{1,2\}} = \bar{U}_1 + \bar{U}_2)$$

$$\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0 \quad (\delta Q_1 = -\delta Q_2)$$

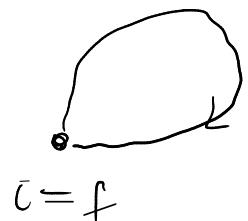
↪

$$T_1 > T_2 : \quad \delta Q_1 < 0 \quad \delta Q_2 > 0$$

$$T_1 < T_2 : \quad \delta Q_1 > 0 \quad \delta Q_2 < 0$$

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

< 0	< 0	> 0	$T_1 > T_2$
> 0	> 0	> 0	$T_1 < T_2$



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \frac{\delta Q}{T} \text{ è differenziabile esattamente!}$$

$C = f$



Sadi Carnot

~1820



Rudolph Clausius

~1850 - 1860

Enunciato : ogni sistema macroscopico è caratterizzato da una variabile di stato, S , entropia, additiva ed estensiva tale che

$$dS \geq 0$$

se il sistema è isolato.

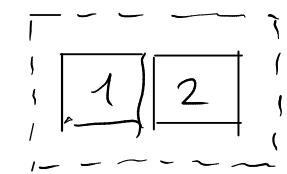
Motto: "l'entropia dell'universo non può diminuire!"

Espressione di dS per sistema non isolato lungo trasformazione QS

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{SI: } \frac{J}{K}$$

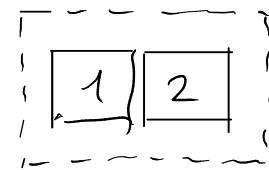
Osservazioni

- $dS = 0 \rightarrow$ equilibrio



- $dS > 0 \rightarrow$ trasformazione irreversibile

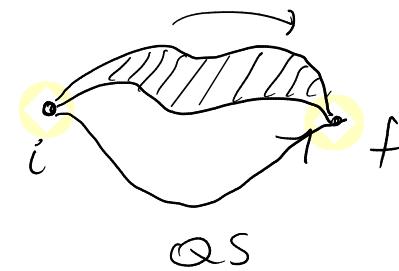
$$\begin{aligned} dS_{\text{tot}} &= dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \\ &= \underbrace{\delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}_{T_1 = T_2} = 0 \end{aligned}$$



$$dS_{\text{tot}} = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

$dS = 0 \rightarrow$ trasformazione reversibile

- ΔS da i a f . S variabile di stato $\rightarrow dS$ esatto



$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} + QS$$

Equazione fondamentale

$$S = S(U, V, N) \quad N = \text{cost} \quad QS$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = SW + \delta Q = -PdV + \delta Q \\ dS = \frac{\delta Q}{T} \end{array} \right.$$

$$dU = -PdV + TdS$$

$$\delta Q = dU + PdV$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \rightarrow S = S(U, V) \text{ eq. fondamentale}$$

Ese. eq. fondamentale di un gas perfetto

$$\{ P V = N k_B T$$

$$\{ T = C_V T \quad (\text{es. monoatomic } U = \frac{3}{2} N k_B T)$$

$$\frac{P}{T} = \frac{N k_B}{V}$$

$$\frac{1}{T} = -\frac{C_V}{U}$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + N k_B \frac{dV}{V} \quad i \cdot \xrightarrow{\hspace{1cm}} f$$

$$\int_i^f dS = C_V \int_i^f \frac{dT}{T} + N k_B \int_i^f \frac{dV}{V}$$

$$S_f = C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + N k_B \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + S_i$$

$$S = C_V \ln\left(\frac{T}{T_i}\right) + N k_B \ln\left(\frac{V}{V_i}\right) + S_i$$

$$S = C_V \ln(U) + N k_B \ln(V) + S_0$$

I principio

$$dU = 0$$

II principio

isolato

$$dS \geq 0$$

$$dU = \delta W + \delta Q$$

non isolato

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (QS)$$

III principio

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = \text{cost}$$