

Recap.

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:

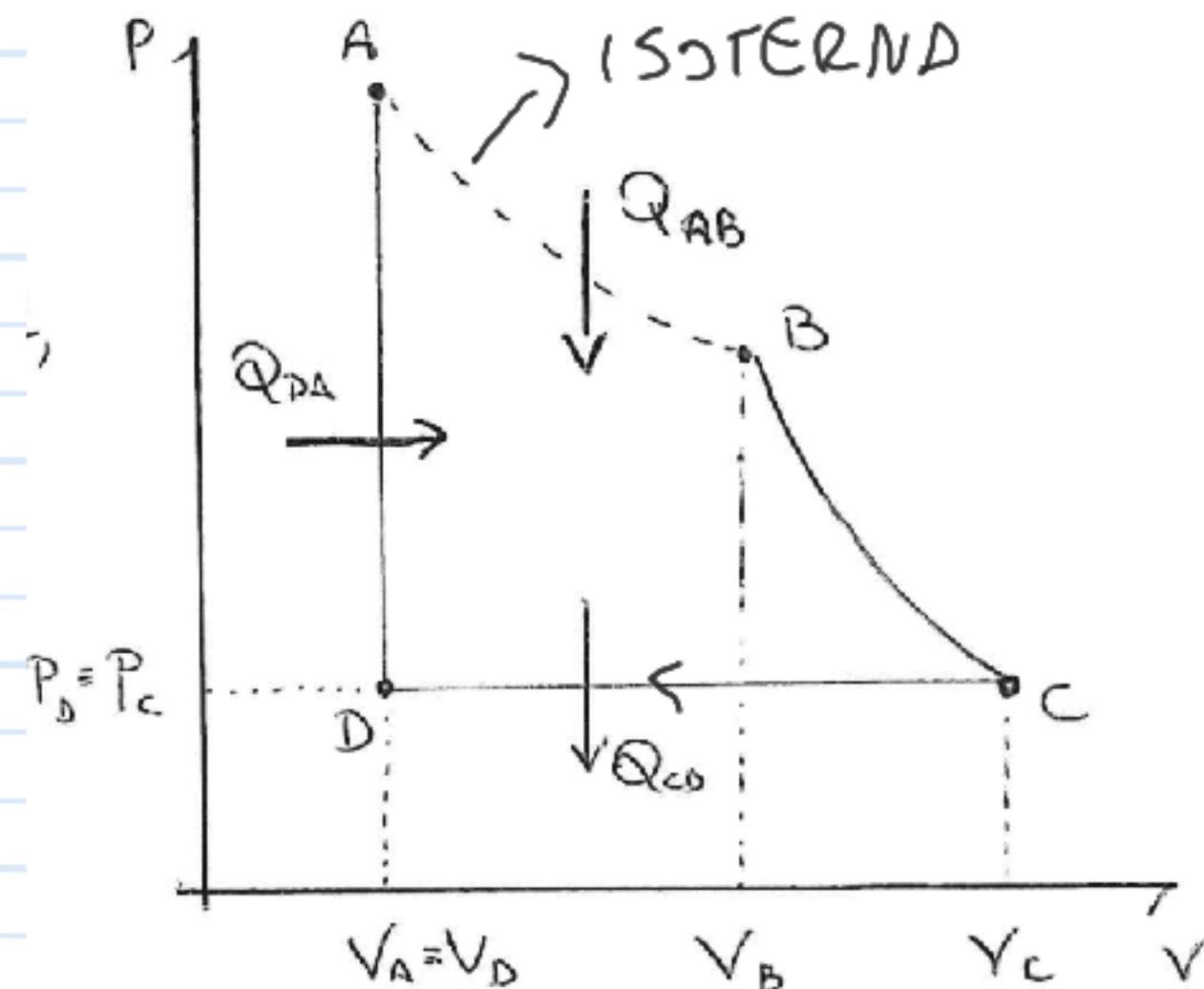
i) Tutte le macchine reversibili che lavorano tra le stesse sorgenti alle temperature T_1 e T_2 hanno rendimento uguale

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:

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

Esempio: Un Ciclo Irreversibile

0.2 moli di gas biatomico compiono il ciclo ABCDA, dove la trasformazione AB è un' isoterma irreversibile, mentre BC, CD e DA sono rispettivamente un' adiabatica, un' isobara ed un' isocora, reversibili. Siano: $V(A)=5$ l; $V(B)=10$ l; $V(C)=15$ l; $T(A)=900$ K; $Q(AB)=860$ J. i) Si determini il rendimento del ciclo; ii) ripetere il calcolo nell'ipotesi che AB sia reversibile.



$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

$$Q = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}$$

$$W_{DA} = 0 \quad (\text{poiché } V = \text{cost})$$

$$W_{AB} = Q_{AB} \quad (\text{dal I principio}) \Rightarrow \Delta U(T) = 0 = Q - W$$

$$W_{BC} = -\Delta U_{BC} = -m c_v (T_C - T_B) \quad (\text{dal I p. usando } Q_{BC} = 0)$$

$$W_{CD} = p_c (V_B - V_C) \quad (\text{ISOBARA})$$

$$W = \int_A^B dV p(V)$$

Esempio: Un Ciclo Irreversibile

$$T_B = T_A \quad (\text{poiché } AB \text{ è ISOTERMA})$$

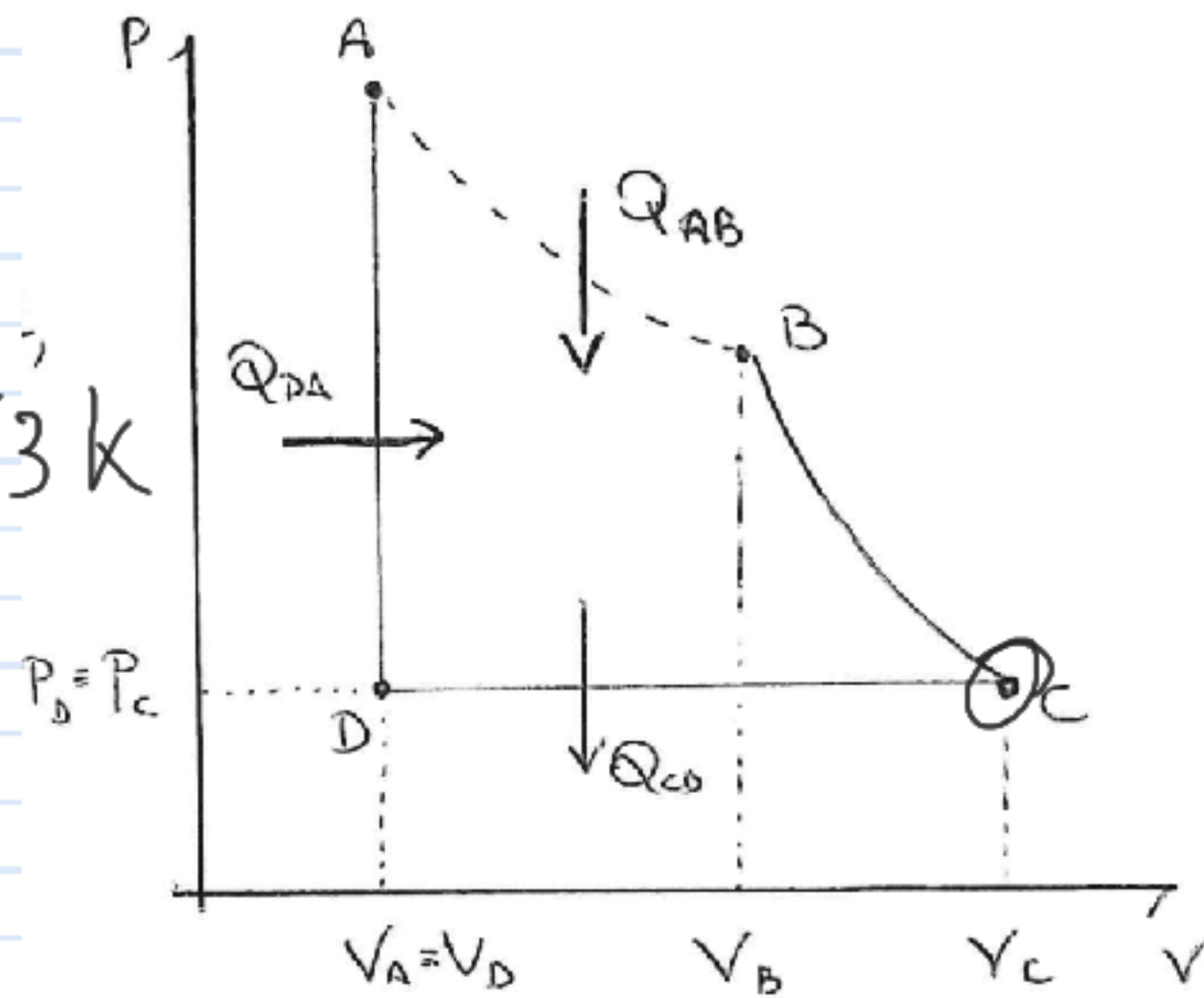
$$T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \Rightarrow T_C = T_A \left(\frac{V_B}{V_C} \right)^{\gamma-1} = 765,3 \text{ K}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5}$$

$$C_p = \frac{7}{2} R = \frac{5}{2} R + R$$

$$p_c = \frac{n R T_c}{V_c} = 0,848 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$W = 860 \text{ J} + 559,9 \text{ J} - 848,4 = 571,5 \text{ J}$$



Esempio: Un Ciclo Irreversibile

$$Q_A = Q_{AB} + Q_{DA}$$

$$Q_c = Q_{CD}$$

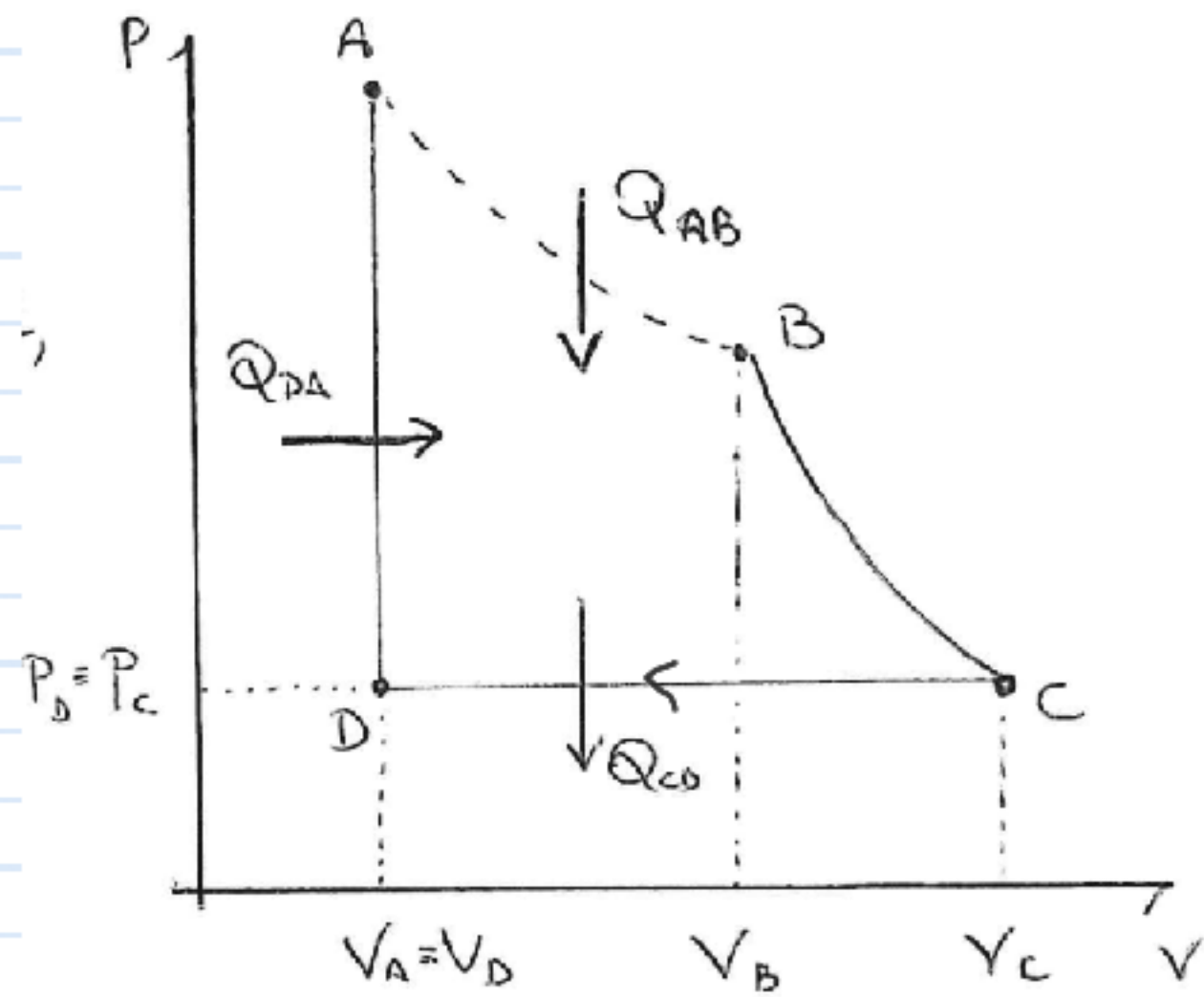
$$Q_{DA} = m c_v (\bar{T}_A - T_D) = 2681,3 \text{ J}$$

$$pV = mRT \Rightarrow \bar{T}_D = \frac{p_D V_D}{mR} = 255 \text{ K}$$

$$Q_A = 860 \text{ J} + 2681,3 \text{ J} = 3541,3 \text{ J}$$

$$Q_c = m c_p (T_D - T_C) = -2969,8 \text{ J}$$

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = \frac{571,5 \text{ J}}{3541,3 \text{ J}} = 0,161$$



Esempio: Un Ciclo Irreversibile

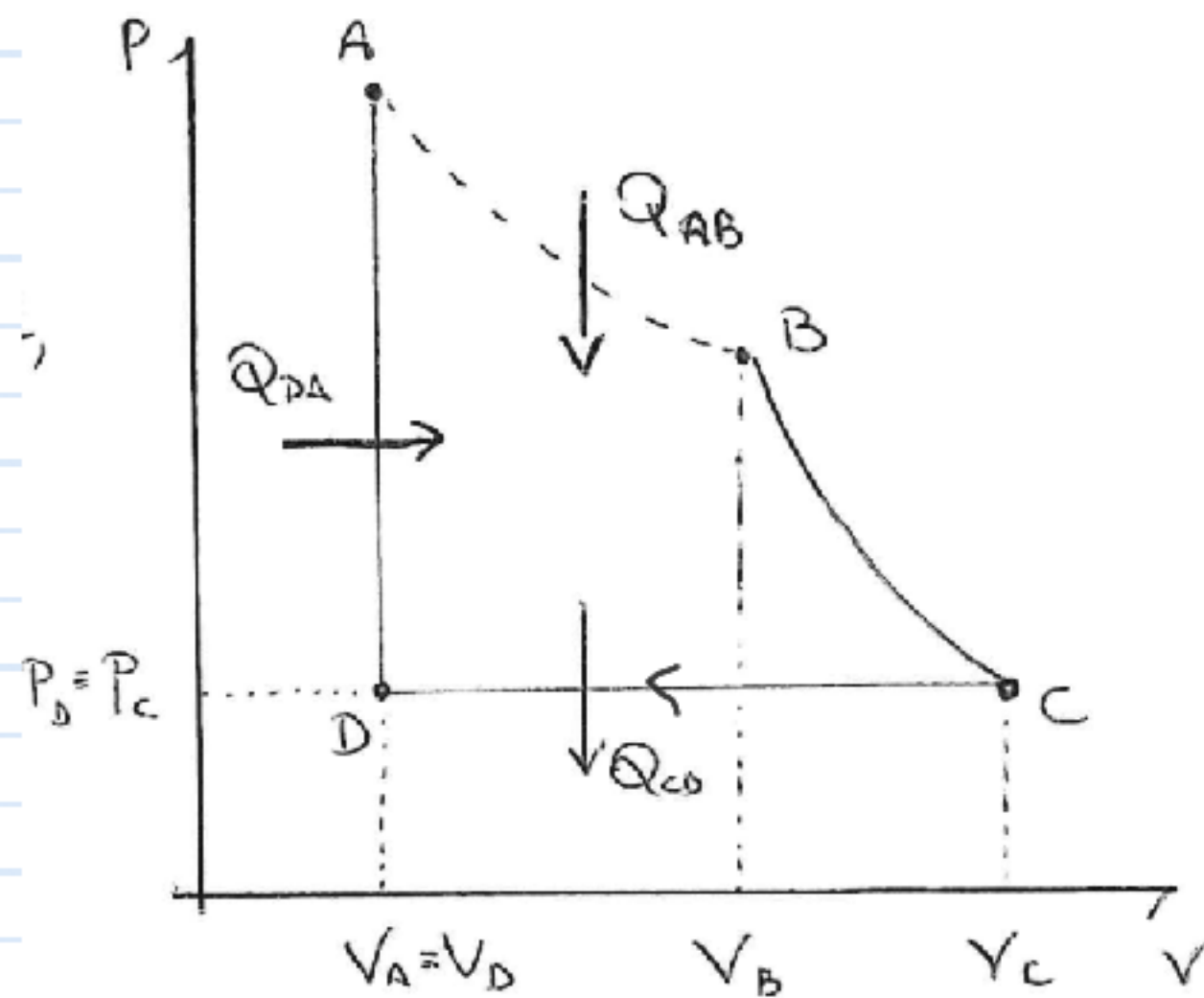
ii) ripetere il calcolo nell'ipotesi che AB sia reversibile.

Se AB reversibile $\rightarrow P = \frac{nRT}{V}$

$$W_{AB} = Q_{AB}^R = \int_{V_A}^{V_B} dV p(V) = nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = 1037,3 \text{ J}$$
$$\Delta U_{AB} = 0$$

$$W_R = 748,8 \text{ J} \quad Q_A^R = 3718,6 \text{ J}$$

$$\eta_R = 0,201 > \eta_{ir}$$



$$T_c > T_f$$

$$\epsilon = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

✓ VERIFICA 4

Vorreste migliorare l'efficienza di un frigorifero ideale. Avete la possibilità di (a) mantenere il compartimento freddo a una temperatura leggermente più alta, (b) mantenerlo a temperatura leggermente più bassa, (c) portare il frigorifero in un locale un po' più caldo oppure (d) portarlo in un locale poco più freddo. In tutti e quattro i casi il salto di temperatura rimane invariato. Ordinate i casi secondo i valori decrescenti di efficienza che vi attendete.

$$a) T_f = T_1 + \Delta T$$

$$b) T_f = T_1 - \Delta T$$

$$c) T_c = T_2 + \Delta T$$

$$d) T_c = T_2 - \Delta T$$

$$\epsilon_A = \frac{T_1 + \Delta T}{T_2 - (T_1 + \Delta T)}$$

$$\epsilon_B = \frac{T_1 - \Delta T}{T_2 - (T_1 - \Delta T)}$$

$$\epsilon_C = \frac{T_1}{(T_2 + \Delta T) - T_1}$$

$$\epsilon_D = \frac{T_1}{(T_2 - \Delta T) - T_1}$$

$$\epsilon_A > \epsilon_D > \epsilon_C > \epsilon_B$$

Minimale è la differenza di temperatura tra la sorgente calda e quella fredda. Migliore è il rendimento.

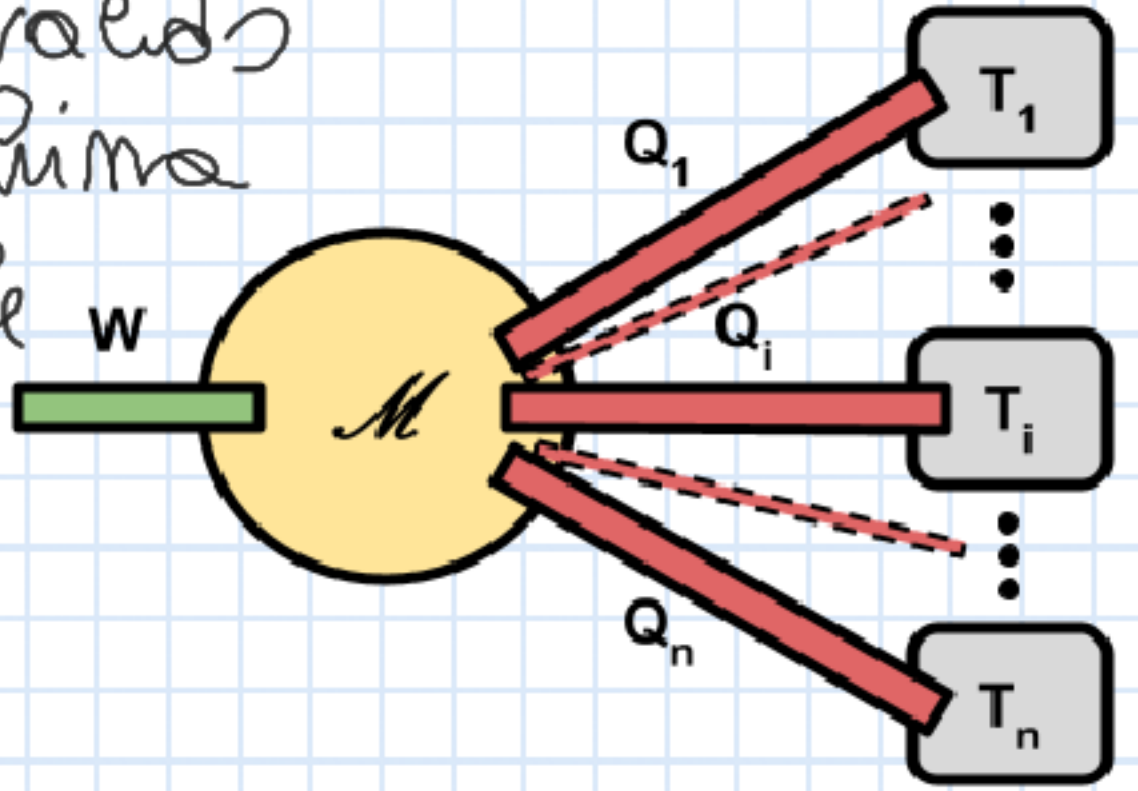
Teorema di Clausius:

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

le segni = e' valido
se la macchina
e' Reversibile

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

↳ Temperatura della sorgente i-esima

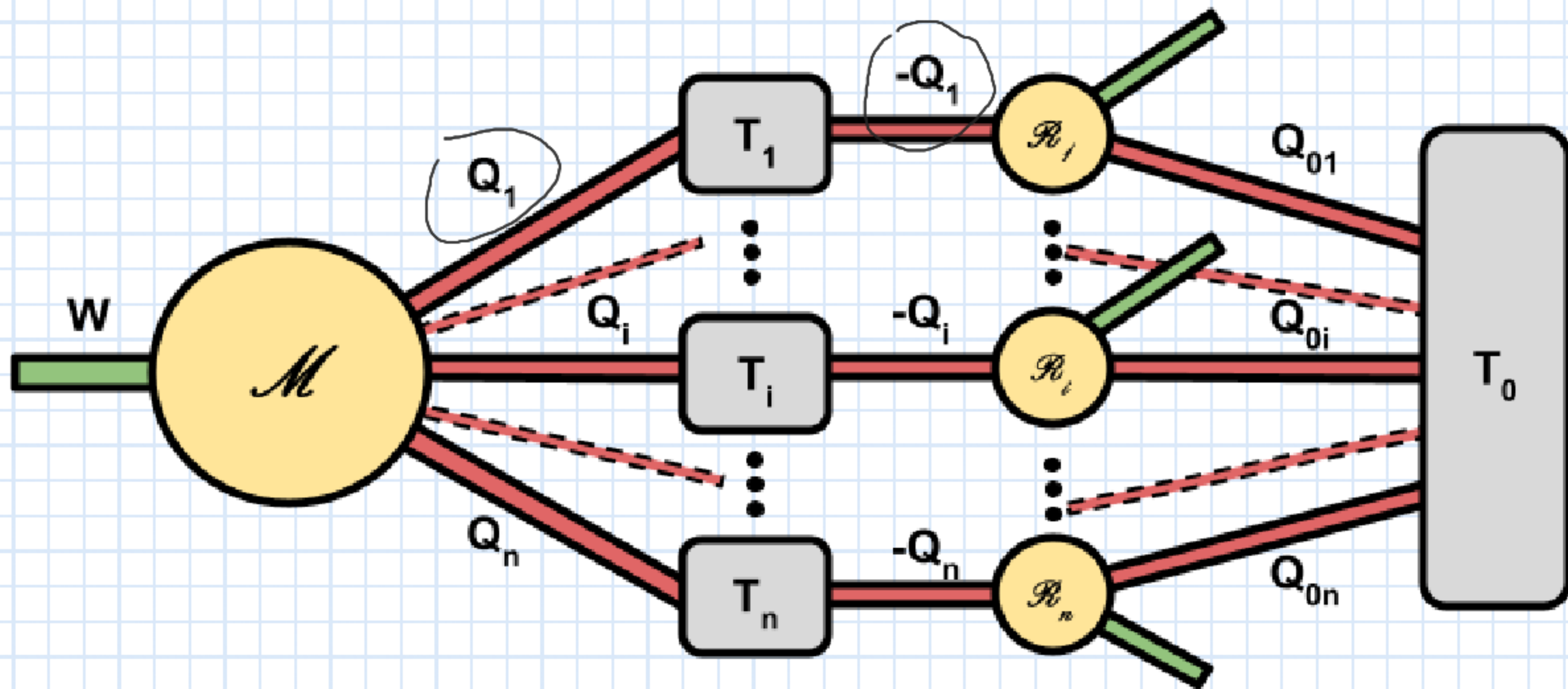


Se lo scambio di calore avviene con una serie infinita di sorgenti, detto dQ il calore scambiato con la sorgente a temperatura T , avremo:

Indica che stiamo integrando su un percorso chiuso, ovvero su un ciclo della macchina

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

Teorema di Clausius:
Dimostrazione:



Teorema di Clausius:

Dimostrazione:

∀ macchina R_i ottenuta che

vale il Teorema di Carnot:

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

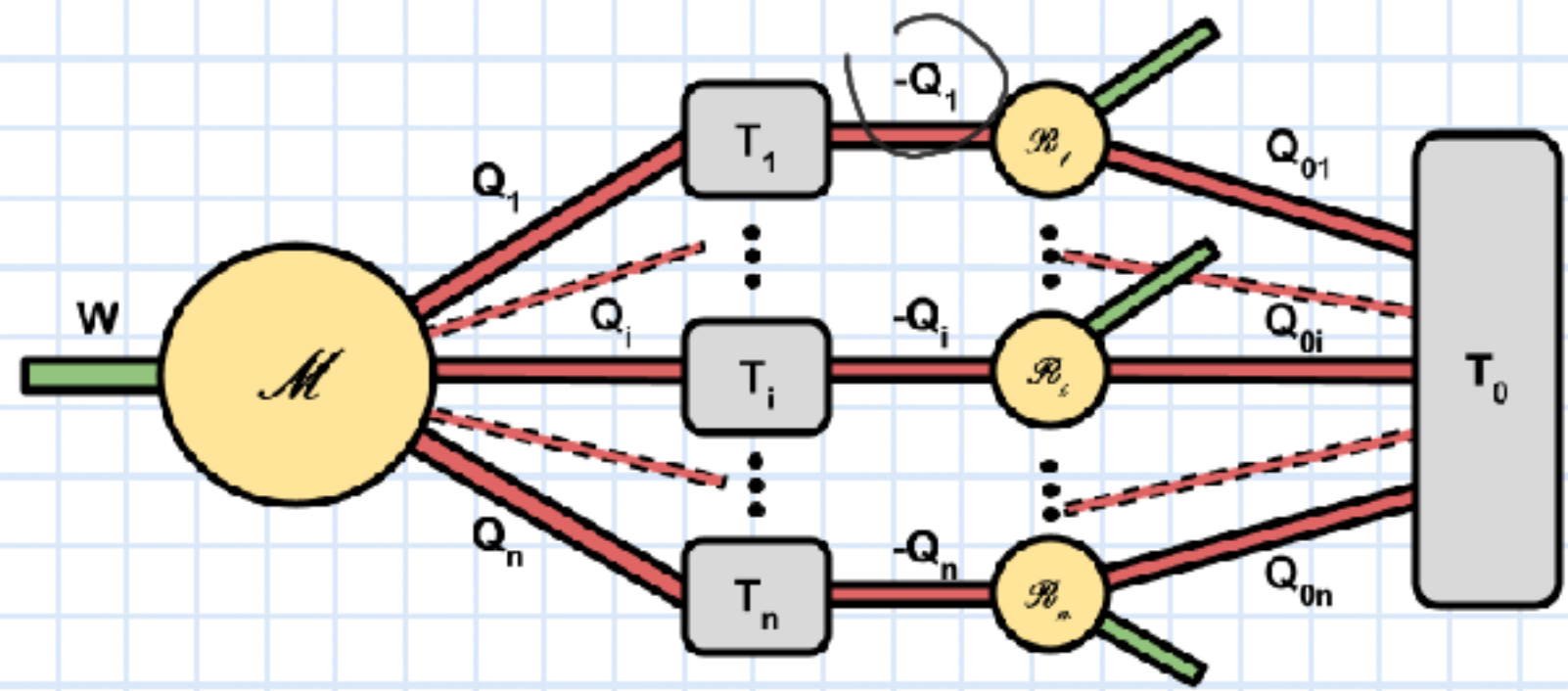
poiché R reversibile

Quindi sommando alle macchine $R = \sum_{i=1}^m \frac{Q_{0i}}{T_0} = \sum_{i=1}^m \frac{Q_i}{T_i}$

⇒ Alla fine di un ciclo delle macchine totale $Q + R_1 + \dots + R_m$

Le sorgenti T_i rimangono invariate; quindi scambia calore con 1 sola sorgente T_0 (macchine di Carnot), e per l'enunciato di Kelvin il calore scambiato deve essere

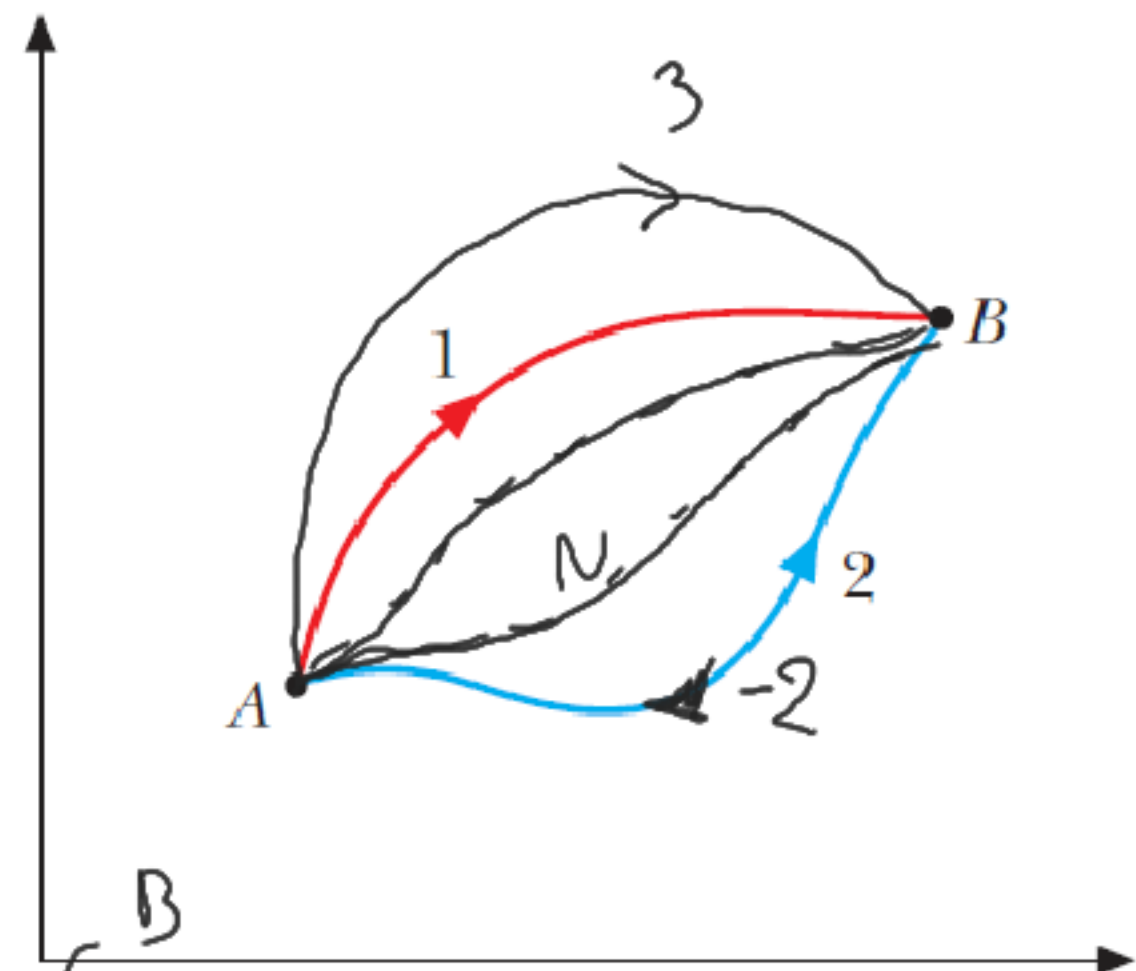
$$\leq 0: \sum_{i=1}^m Q_{0i} \leq 0, T_0 > 0 \Rightarrow \frac{1}{T_0} \sum_{i=1}^m Q_{0i} \leq 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^m \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \text{c.v.d.}$$



La funzione di stato ENTROPIA:

Per ottenere la Trasformazione 1, da A a B,
e la 2, da B ad A, compiamo una
Trasformazione ciclica:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 = \int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_1 + \int_B^A \frac{dQ}{T} \Big|_{-2} =$$
$$= \int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_1 - \int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_2 = 0 \Rightarrow \int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_1 = \int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_2$$



Stessa cosa sarà valida per qualsiasi percorso che unisca lo stato
A con lo stato B (purché le Trasformazioni siano Reversibili)

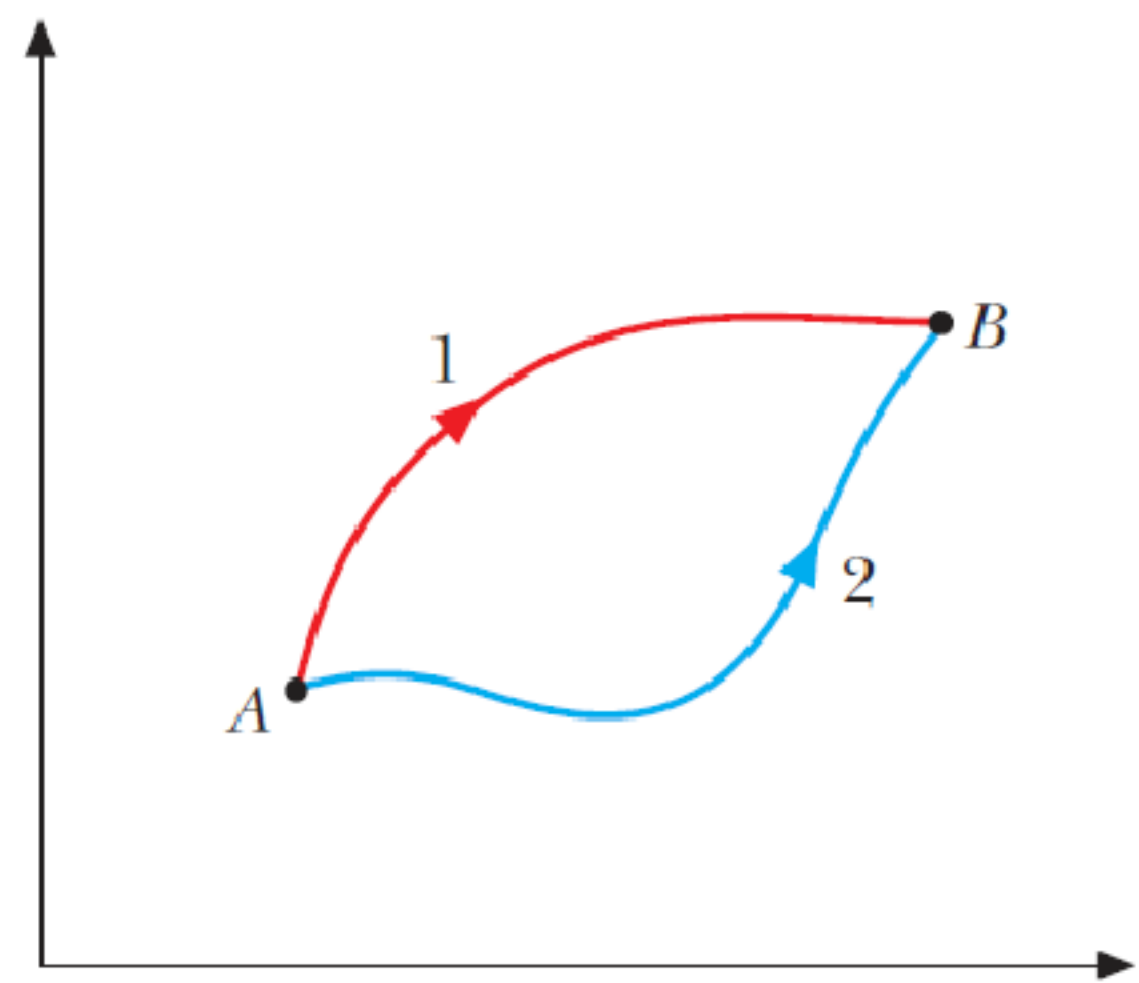
La funzione di stato ENTROPIA:

Possiamo associare alla quantità $\int \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{Rev}}$,
una funzione di stato che chiamiamo

ENTROPIA:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{Rev}} = S_B - S_A = \Delta S \quad \text{Entropia}$$

v.d.m. $[\text{J/K}]$



per una trasformazione infinitesimale

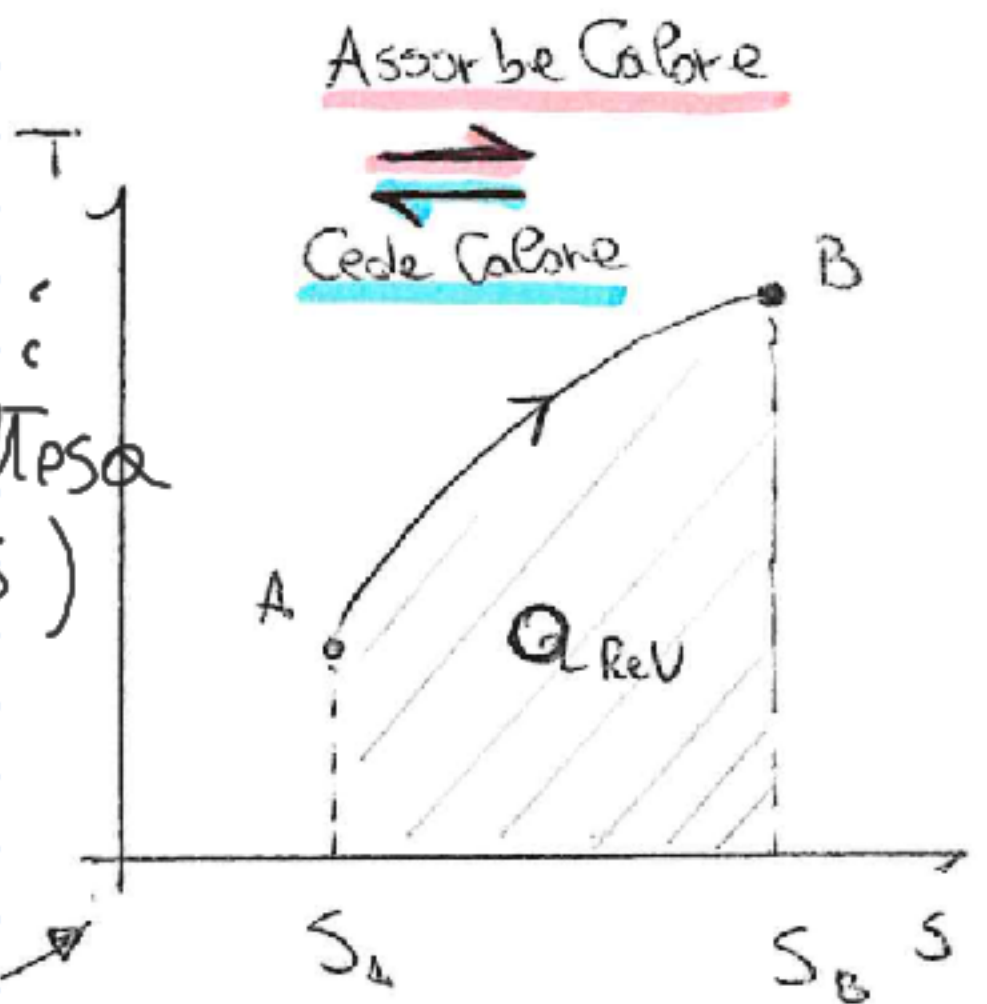
$$dS = \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{Rev}}$$

\Rightarrow l'entropia è quantità additiva: e.g. se ho un sistema
costituito da più parti $S_{\text{TOT}} = S_1 + S_2 + \dots + S_N$

Diagrammi T-S:

Dalla definizione di Entropia, abbiamo che il calore scambiato lungo una trasf. Rev. è:

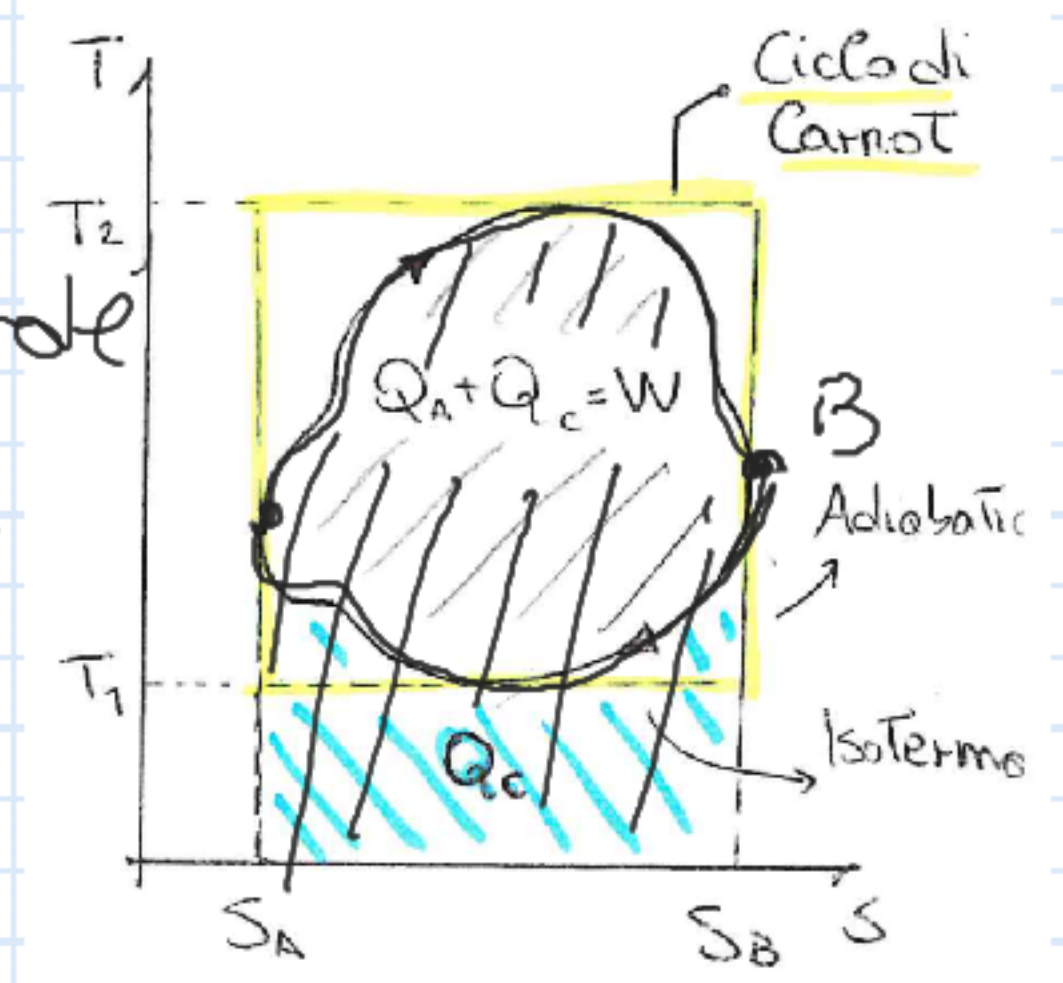
$$dQ_{Rev} = T dS \Rightarrow Q_{Rev} = \int_{S_A}^{S_B} T dS = \text{Area sottesa}$$



Per un ciclo reversibile:

$$Q_{Rev} = \oint T dS = Q_A + Q_c = W \quad \Delta U = 0$$

⇒ W è l'area racchiusa dal ciclo corrispondente al calore totale scambiato ($Q_A + Q_c$), che per il I P. è uguale a W



Entropia per alcune trasformazioni notevoli:

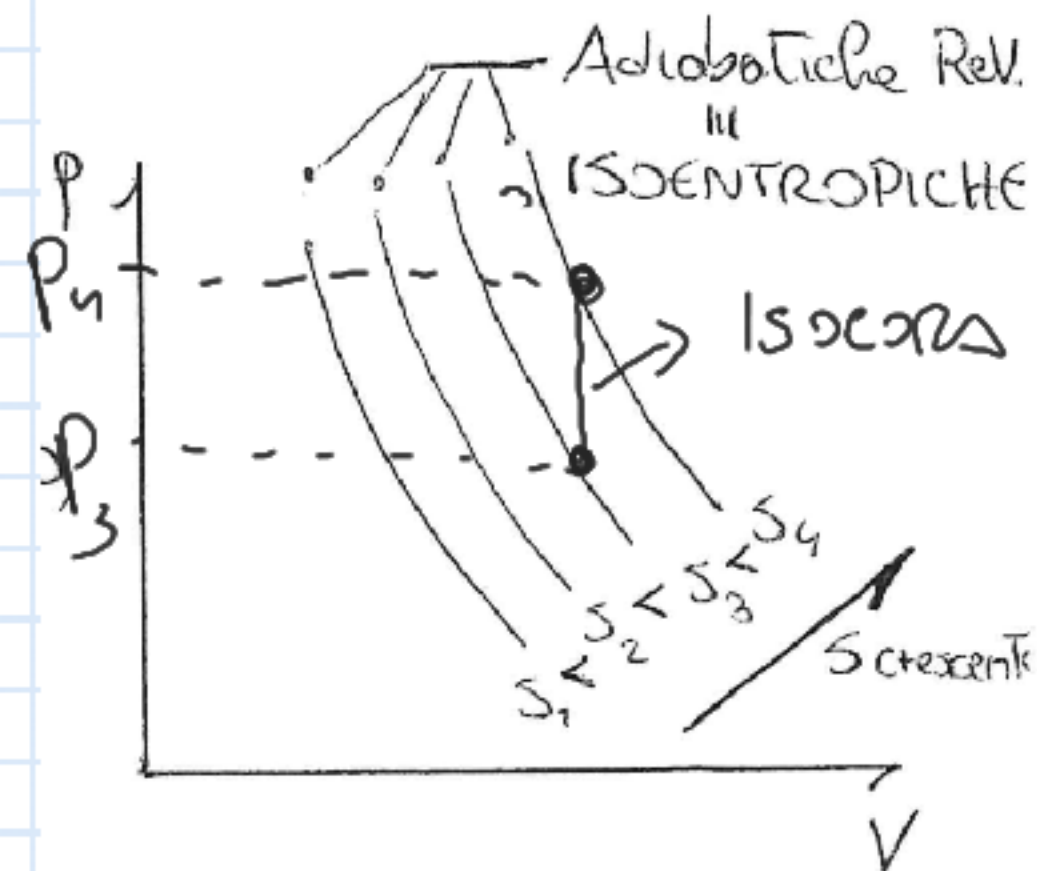
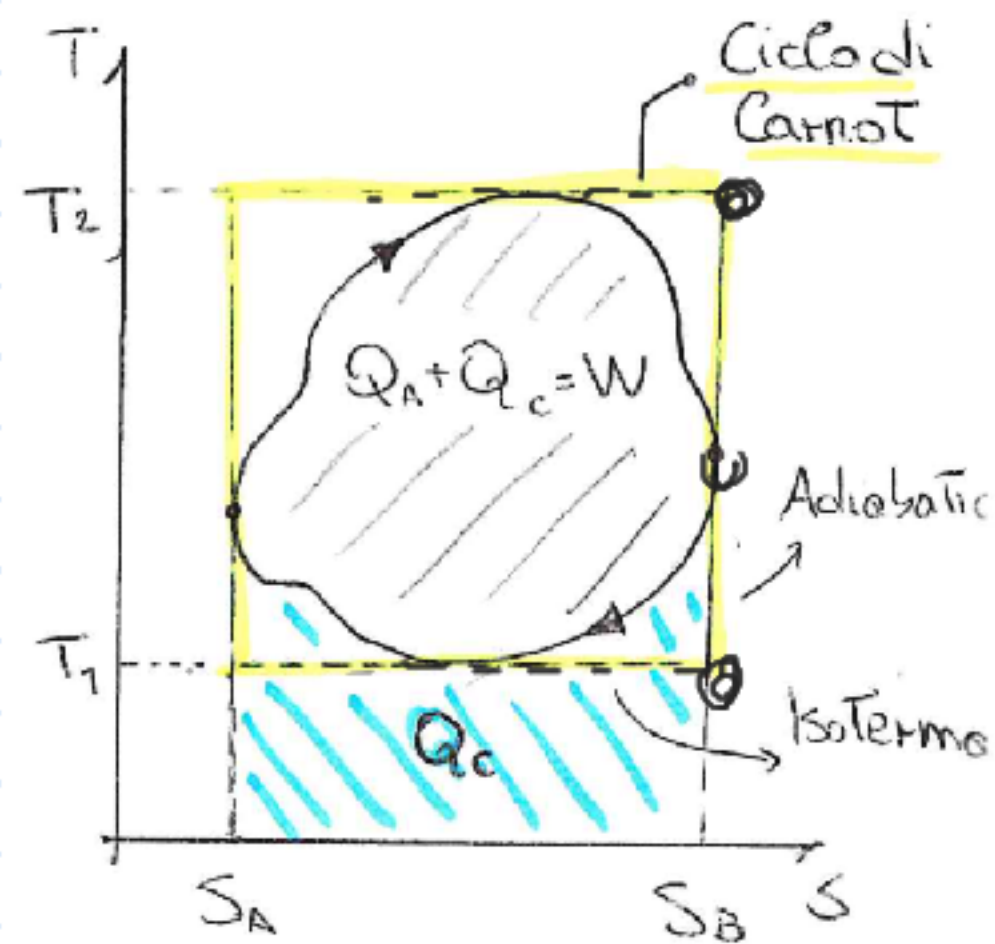
• Isoterma Reversibile: $\Delta S_{AB} = \frac{1}{T} \int_A^B dQ = \frac{Q}{T}$

$Q_{Rev}^{Iso} = \Delta S_{AB} T$

• Adiabatica Reversibile: $dQ = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$
 Ovvero una trasformazione Adiabatica corrisponde ad una Trasf. ISENTROPICA

$$\Delta S_{34} = \int_3^4 \frac{dQ}{T} \Big|_{Rev} = m c_v \int_3^4 \frac{dT}{T} = m c_v \int_3^4 \frac{dp}{p} = m c_v \ln \frac{p_4}{p_3} > 0$$

$dp = \frac{mRdT}{V}$

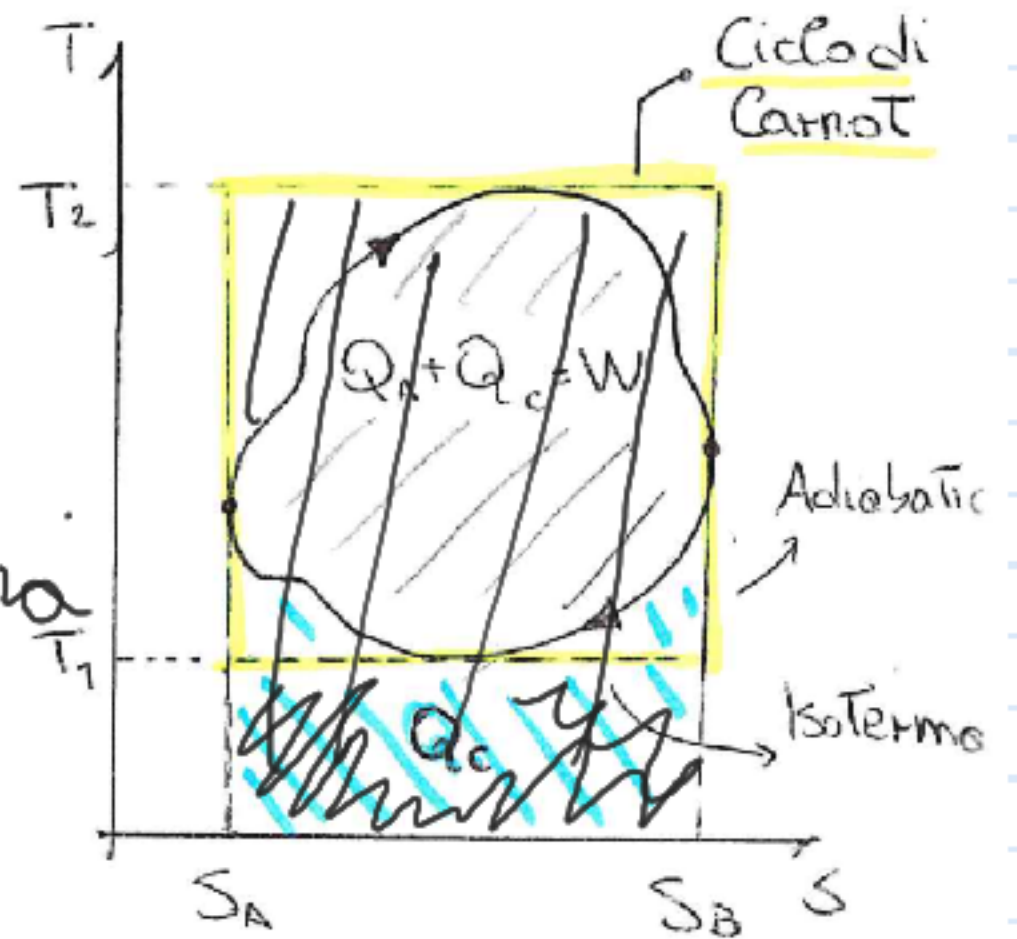


$$\eta_c = 1 + \frac{Q_c}{Q_A} = 1 - \frac{T_1(S_2 - S_1)}{T_2(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

• Trasformazione Ciclica:

$$\Delta S = \oint dS = 0 \Rightarrow \text{Variazione di Entropia della sostanza che compie il ciclo}$$

poiché lo stato iniziale coincide con lo stato finale

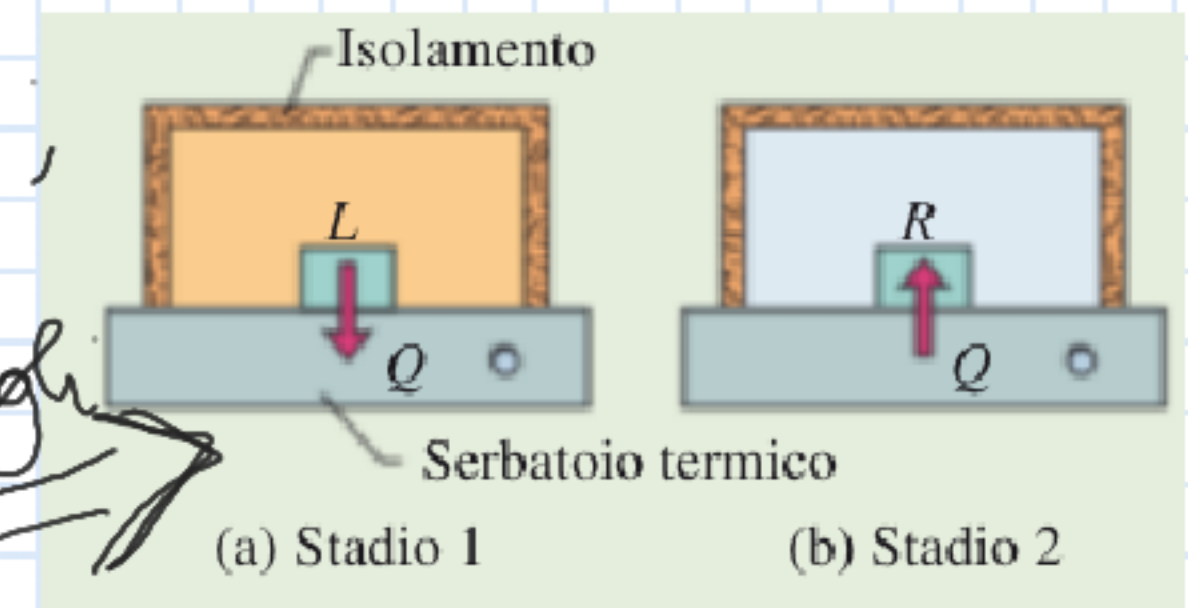
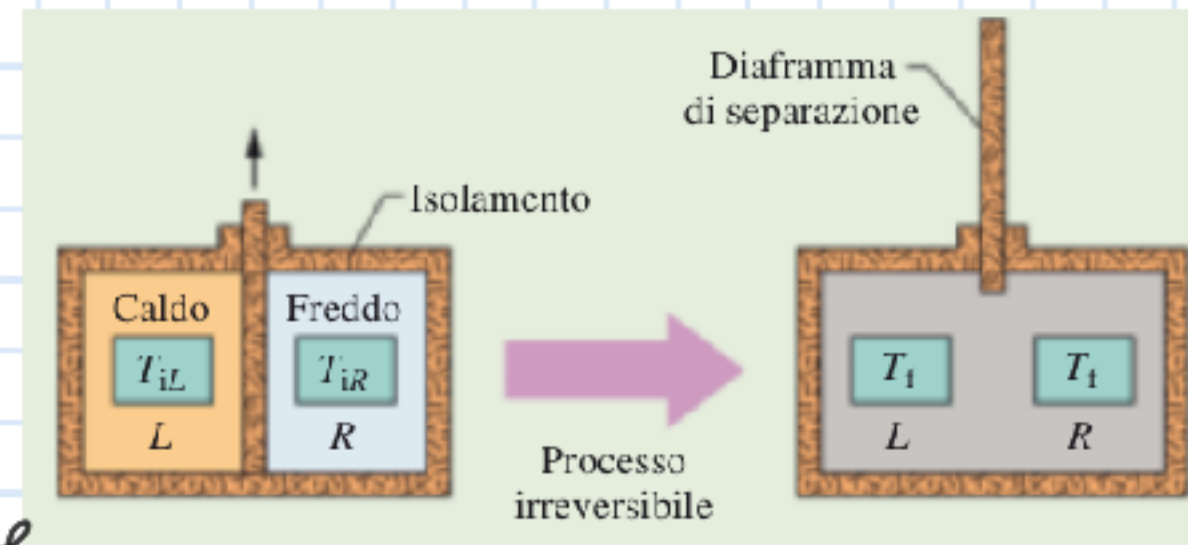


Esempio: Variazione Entropia per due corpi tendenti all'equilibrio termico

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

$$m_1, c_1, T_1 \quad \& \quad m_2, c_2, T_2$$

\Rightarrow la trasformazione è IRREVERSIBILE (poiché la differenza di temperatura è finita); per calcolarci ΔS , dobbiamo trovare una trasformazione Reversibile, che colleghi gli stessi stati iniziali e finali.



\Rightarrow Per ogni variazione infinitesima di temperatura della sorgente dT , avrà uno scambio infinitesimo di calore dQ :

$$dQ = m c dT$$

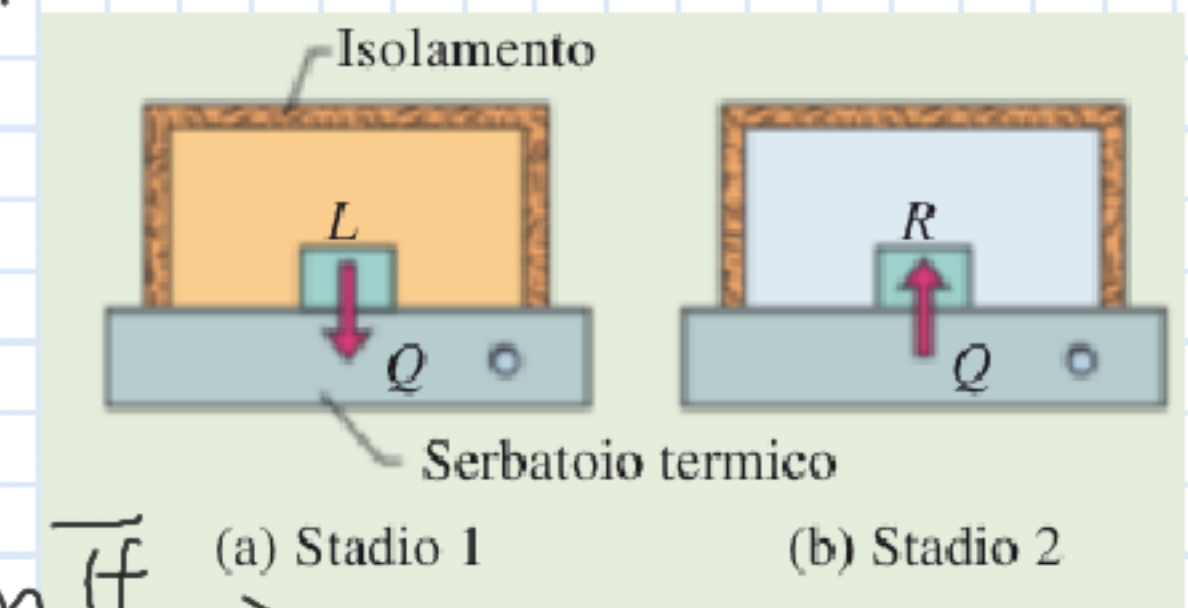
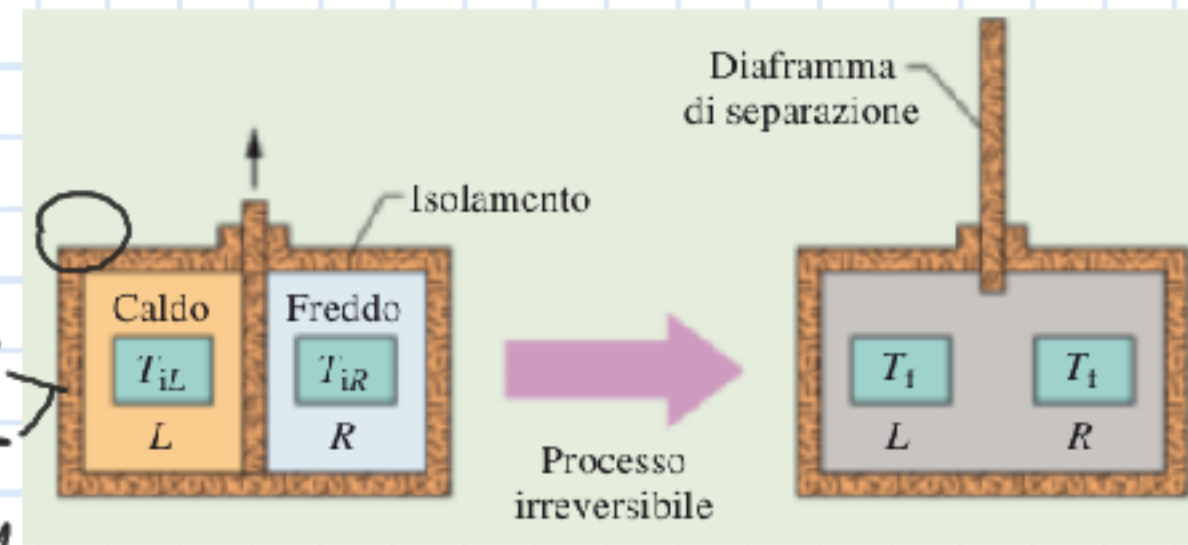
Esempio: Variazione Entropia per due corpi tendenti all'equilibrio termico

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

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

$$\Delta S_2 = m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2} < 0$$

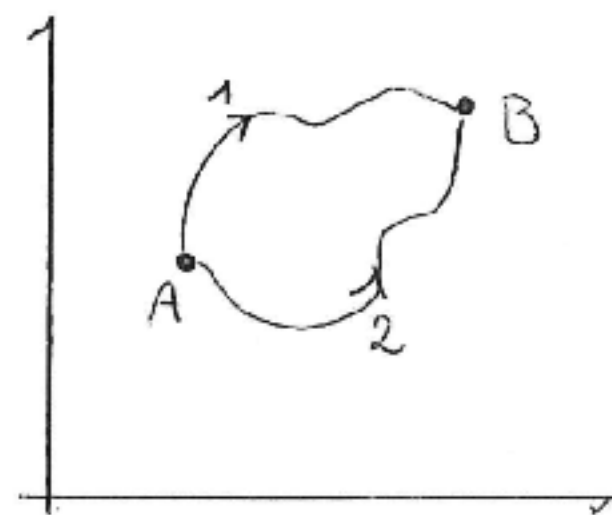
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2} > 0$$



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

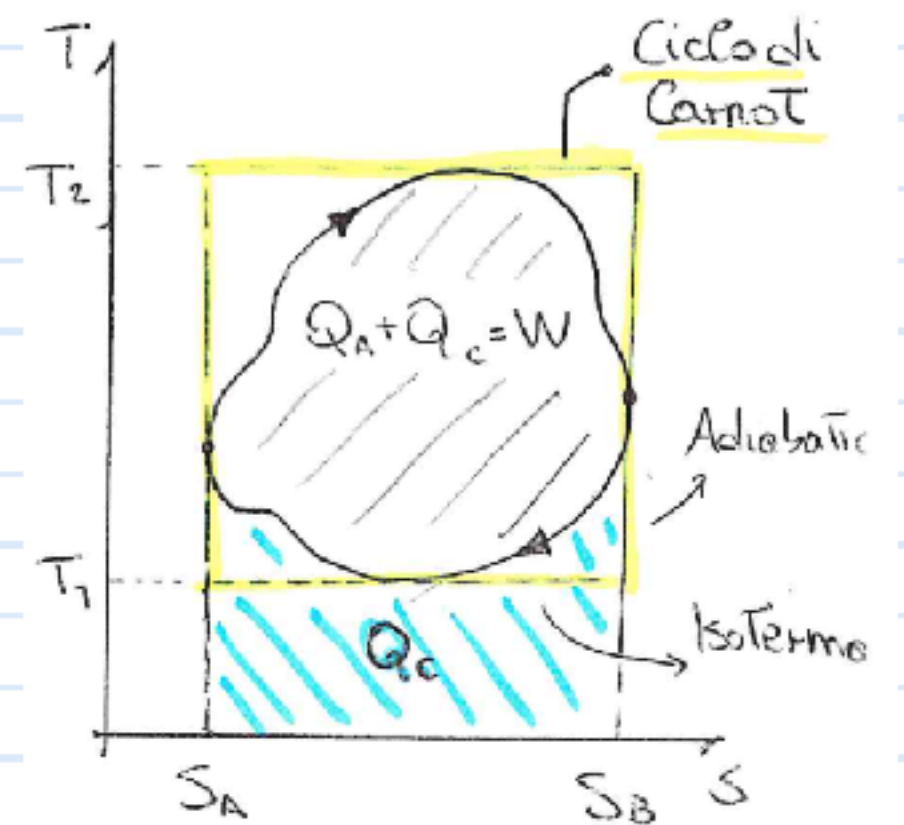
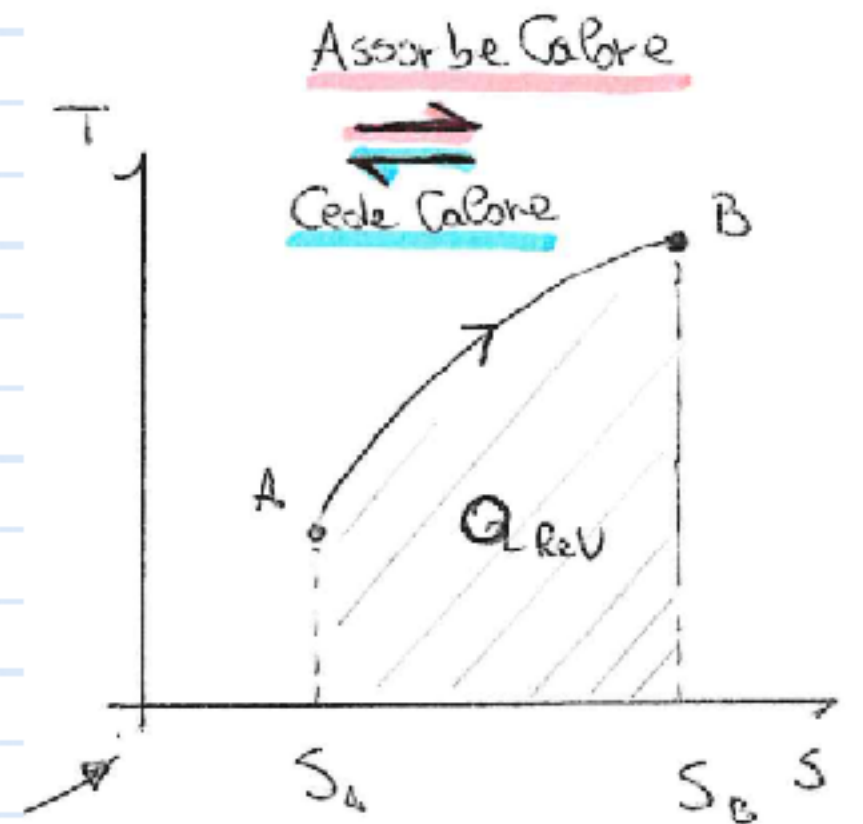
Variazione Entropia della Sostanza che compie il ciclo

hh

Per un ciclo Reversibile:

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

\Downarrow
 $\Delta U = 0$



Entropia di un gas ideale:

$$\Rightarrow dQ = dU + dW = mC_v dT + dW$$

Per una trasformazione generica di un gas ideale

\Rightarrow Per calcolare dS , unisco i due stati con una trasformazione reversibile

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

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

$$pV = mRT \quad C_p - C_v = R$$

$$\bullet \Delta S = mC_v \ln \frac{P_B}{P_A} + mC_p \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\bullet \Delta S = mC_p \ln \frac{T_B}{T_A} - mR \ln \frac{P_B}{P_A}$$

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:

⇒ L'espansione libera di un gas è una trasformazione
IRREVERSIBILE: $\Delta T = 0$ & $\Delta Q = 0$



⇒ Dato che $\Delta T = 0$ per calcolare ΔS collego i due stati
con una ISOTERMA REVERSIBILE:

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

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