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:

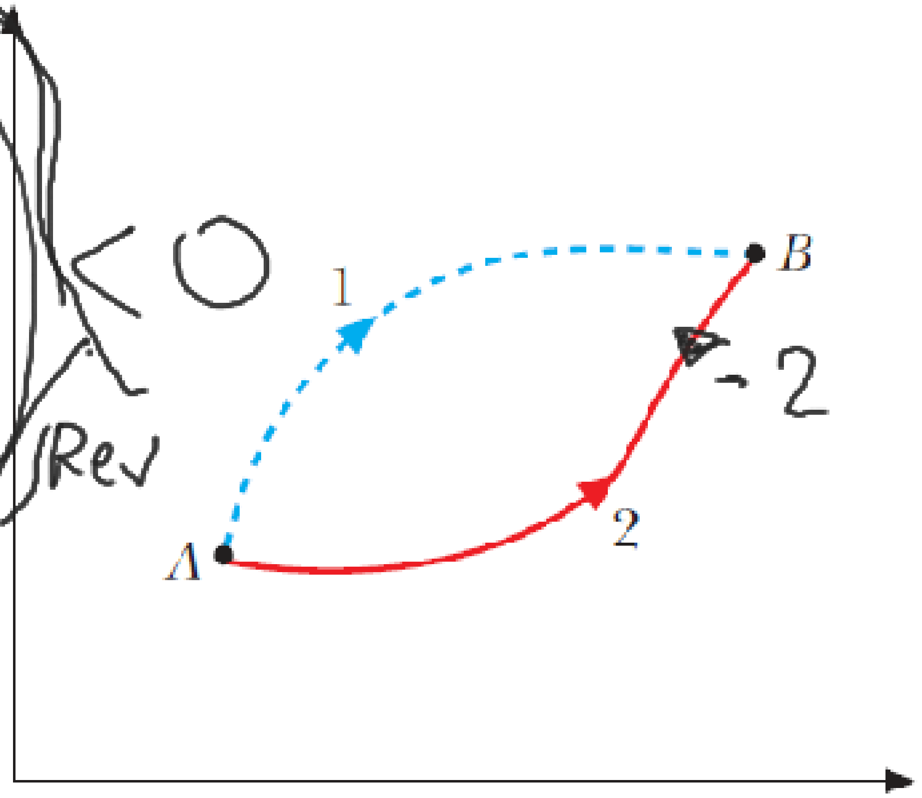
- ISOTERMA REVERSIBILE : $\Delta S = \frac{1}{T}\int dQ = \frac{Q}{T}$
- ADIABATICA REVERSIBILE : $dQ = 0 \rightarrow \Delta S = 0$ (TRASFORMAZIONE ISOENTROPICA)
- TRASFORMAZIONE CICLICA : $\Delta S_s = \oint dS_s = 0$

Variazione Entropia della Sostanza che compie il ciclo

Secondo Principio della Termodinamica: Principio di aumento dell'Entropia

Per il Teorema di Clausius avremo che per il ciclo:

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



Strettamente < 0 poiché 1 è una trasformazione IRR.LE

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

Questo integrale $\underline{\underline{\text{NON}}}$ ha un vero significato fisico, in quanto calcolato lungo una trasf.ne IRR.LE

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

Se il sistema è isolato termicamente, ovvero NON scambia calore (ADIABATICA, $dQ = 0$)

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_{IRR} = 0 \qquad \text{e} \qquad \left(\frac{dQ}{T}\right)_{IRR} = 0$$

Formulazione matematica del Secondo Principio della Termodinamica

$$S_B - S_A = \Delta S_{AB} \geq 0 \quad \text{ovvero} \quad dS \geq 0$$

= se trasf.ne reversibile

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:

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

Universo Termico

Secondo Principio della Termodinamica: Principio di aumento dell'Entropia

Se in particolare l'universo compie una Trasformazione Reversibile:

$\Delta S_u = 0 \Rightarrow \Delta S_{sys} = -\Delta S_{amb}$ $\quad (\Delta S_u > 0 \Rightarrow \Delta S_{sys} \neq \Delta S_{amb})$

Per una Trasformazione ciclica del sistema $\underline{\underline{\Delta S_{sys} = 0}}$

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

$\Rightarrow$ Se 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:

=> 2 corpi a T_1 e T_2, $T_2 > T_1$, isolati Termicamente;
Se messi a contatto questi raggiungeranno una T_{eq}:

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

$$T_{eq} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

=> Lo scambio di calore avviene in modo IRR.LE poiché la ΔT tra i 2 corpi è finita;

$$\Delta S_u > 0$$

$$\Delta S_u = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_{eq}} \frac{\overset{m_1 c_1 dT}{\overset{\parallel}{dQ}}}{T} + \int_{T_2}^{T_{eq}} \frac{dQ}{T} = \overset{0}{\overset{\wedge}{m_1 c_1 \ln \frac{T_{eq}}{T_1}}} + \underset{0 >}{m_2 c_2 \ln T_{eq}/T_2} > 0$$

$$dS_1 = \frac{dQ_1}{(T_1 + dT)} > dS_2 = \frac{dQ_2}{(T_2 - dT)}$$

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 termica reversibile finché viene raggiunto l'equilibrio termico

$T_{eq} = 306{,}7\,K$ $\qquad \left[c_{H_2O} = 4186{,}8\ J/KgK \right]$

$$\Delta S_u = \underbrace{\cancel{\Delta S_{amb}}}_{0} + \Delta S_{sys} = m_1 c \ln T_{eq}/T_1 + m_2 c \ln T_{eq}/T_2 = 9310\ \frac{J}{K} > 0$$

Esempio: Scambio di calore tra due corpi

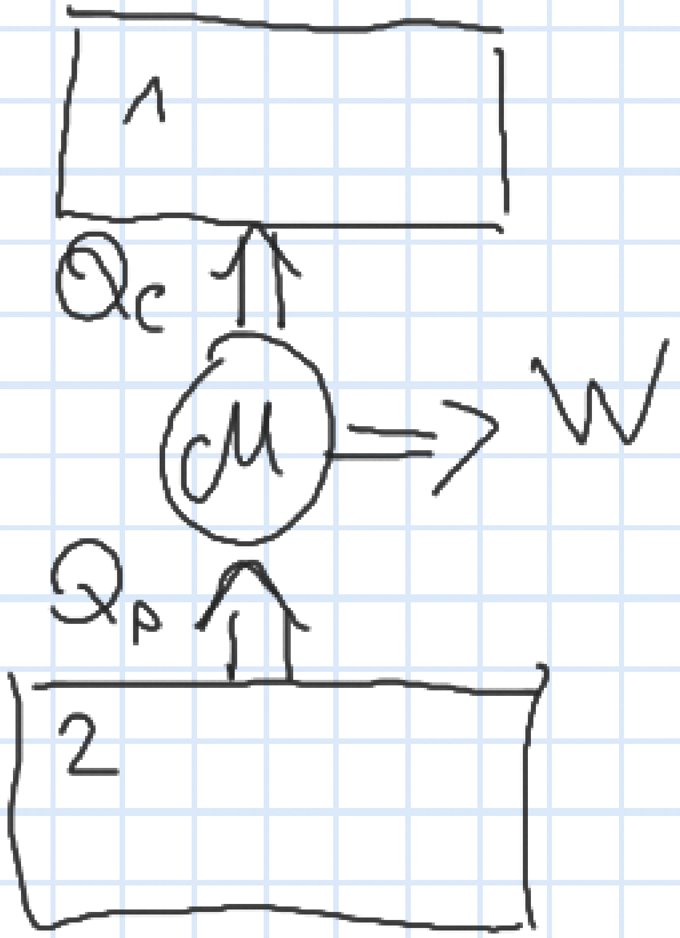
Due masse d'acqua, m2=100kg e m1=240kg, si trovano alle temperature T2=90°C e T1=10°C. Calcolare la temperatura di equilibrio e variazione di entropia:

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 macchina termica reversibile finché viene raggiunto l'equilibrio termico

$$\Delta S_{sys} = 0$$

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



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

$$T'^{(m_1+m_2)c}_{eq} = T_1^{m_1 c} \, T_2^{m_2 c}$$

$$T'_{eq} = 304{,}8\,K < T_{eq}$$

$$\left.\begin{aligned} Q_A &= m_2 c \,(T_2 - T'_{eq}) \\ Q_c &= m_1 c \,(T_1 - T'_{eq}) \end{aligned}\right\} \Rightarrow W = Q_A + Q_c$$

Variazione di entropia nei cambiamenti di fase:

Sono processi isotermi:

$$Q = m\lambda$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}\Big|_{Rev} = \frac{1}{T}\int dQ = \frac{Q}{T} = \frac{m\lambda}{T}$$

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, nota la capacita' termica del blocco di rame C=6000 J/K ed il calore latente di fusione del ghiaccio l\lambda=3.34e5 J/kg

=> Dato che NON tutto il ghiaccio fonde, la temperatura di eq.io sarà $T_1 = 0°C$

$$Q_A = m_x \lambda = \underbrace{c\, m_{Cu}}_{C} (T_2 - T_1) = Q_C \Rightarrow m_x = C(T_2 - T_1)$$

calore assorbito dal ghiaccio

calore ceduto dal Cu

$m_x = 1,80$ Kg

$$\Delta S_u > 0$$

$$\Delta S_{amb} = 0$$

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

$$\Delta S_{ice} = \int \frac{dQ}{T}\Big|_{Rev} = \frac{m_x \lambda}{T_1} = 2197\ J/K$$

Espressa in K

$$\Delta S_{cu} = \underbrace{m\, c_{cu}}_{C} \ln \frac{T_1}{T_2} = -1872\ J/K$$

Riscaldamento per attrito:

$\Rightarrow$ il W compiuto dalle forze d'attrito è uguale ed opposto alla variazione di energia interna del blocco;

$W = -\Delta U < 0 \Rightarrow U_B > U_A \Rightarrow$ Aumenta la sua energia interna e la sua temperatura $T > T_{amb}$

lavoro compiuto dalle forze dissipative

$\Rightarrow$ Successivamente, il corpo cede calore all'ambiente, $Q = U_A - U_B = W$, e torna alla sua temperatura iniziale T_{amb}

In definitiva il blocco compie una trasformazione ciclica

A) aumenta la sua entropia riscaldandosi:

$$\Delta S_{sys}^{A)} = \int_A^B mc \frac{dT}{T} = mc \ln T_B/T_A \quad T_A = T_{amb}$$

B) diminuisce la sua entropia cedendo calore all'ambiente

$$\Delta S_{sys}^{B)} = -\Delta S_{sys}^{A)} \Rightarrow \Delta S_{sys}^{A)+B)} = 0$$

A)+B):

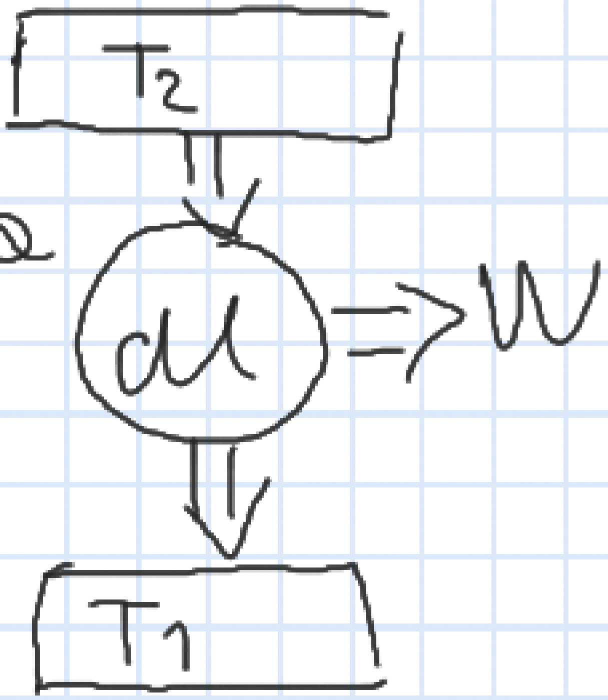
$$\Delta S_u > 0 \qquad \Delta S_u = \Delta S_{amb} + \cancel{\Delta S_{sys}}^{\to 0} = -\frac{Q}{T_{amb}} = -\frac{W}{T_{amb}} > 0$$

il $W<0$ poiché compiuto sul sistema

l'ambiente assorbe calore pari al lavoro compiuto dalla forza d'attrito

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



η = massimo Rendimento

η_R => Mettiamo una macchina Reversibile che lavora assorbendo calore da T_2 e cedendolo a T_1 (e sciogliendo il ghiaccio)

=> il massimo calore che m_2 può cedere:

$$Q_{MAX} = m_2 c (T_2 - T_1) = 4{,}19 \cdot 10^{10}\,J \qquad (c = 4186{,}8\,J/kgK)$$

=> il calore che sarebbe necessario a sciogliere m_1:

$$Q_S = m_1 \lambda = 6{,}69 \cdot 10^{10}\,J$$

$Q_S > Q_{MAX}$ => ovvero non posso sciogliere tutto il ghiaccio

Dato che Trasformazione Reversibile $\Delta S_u = 0$, e dato che la M ciclica $\Delta S_{sys} = 0$

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

→ calore assorbito del ghiaccio

perché $\Delta S_u = \Delta S_{amb} + \Delta S_{sys} = 0$

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

Dal I p. (dato che $\Delta U = 0$):

$$W = Q - Q_0 = 8 \cdot 10^8\ J$$

Quindi il rendimento $\eta = \dfrac{W}{Q_A} = 0{,}019$

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 0{,}035 \Rightarrow$$ il rendimento di una M Reversibile che lavora tra 2 sorgenti a T_1 & T_2

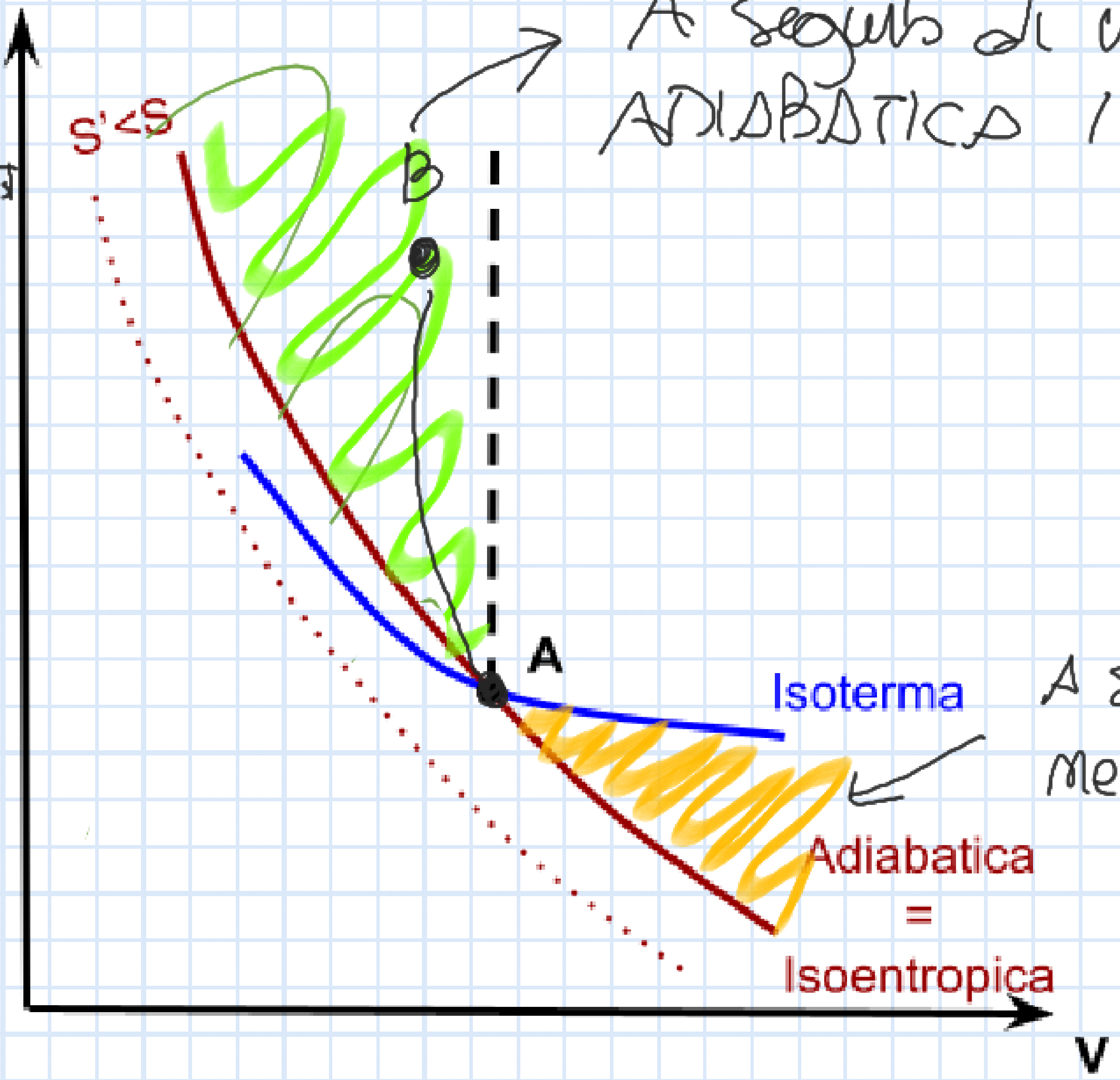
Trasformazioni Adiabatiche e 2° principio della Termodinamica

$dQ = 0$

$S_B - S_A = 0 =$

$= m c_V \ln \frac{T_B V_B^{\gamma-1}}{T_A V_A^{\gamma-1}} =$ $\quad TV^{\gamma-1}_{cost}$

$m c_V \ln(1) = 0$



A seguito di una compressione ADIABATICA IRREVERSIBILE

A seguito di un espansione ADIABATICA IRREVERSIBILE