LEZIONE 3.4 ENTROPIA E RENDIMENTO (# 12)

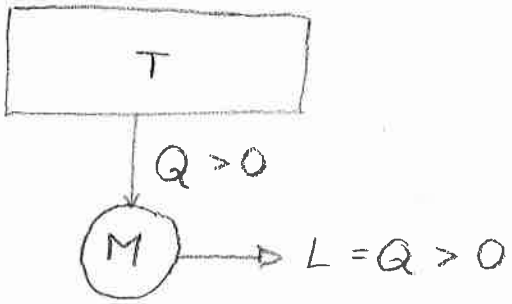
→ Calcolo di ΔS_U per una trasformazione ciclica; due metodi:

I) Considero i contributi a ΔS_U delle sole trasformazioni <u>irreversibili</u> (per quelle reversibili $\Delta S_U = 0$). Per ogni trasf. irreversibile
$\Delta S_U^{IRR} = \Delta S^{IRR} + \Delta S_{amb}^{IRR}$

II) Considero solo ΔS_{amb}, ma su <u>tutte</u> le trasformazioni, sfruttando il fatto che $\Delta S = 0$ su tutto il ciclo, e quindi $\Delta S_U = \Delta S_{amb}$. Questo metodo è molto conveniente se l'ambiente è fatto da serbatoi, per ciascuno dei quali $\Delta S_{serb} = \dfrac{Q_{serb}}{T}$

→ Dimostrazione: PRINCIPIO AUMENTO ENTROPIA ⇒ II PTD (KELVIN-PLANCK)

Per assurdo, dimostriamo che se esistesse una macchina monoterma con $L > 0$ allora $\Delta S_U < 0$.



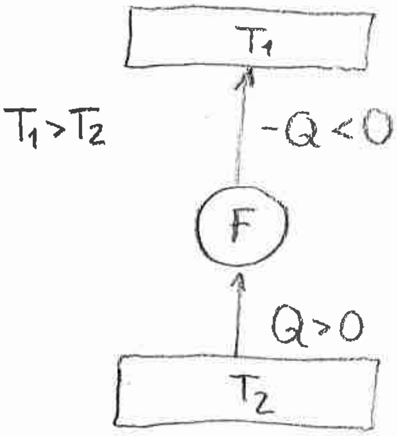
M è ciclica ⇒ $\Delta S = 0$

perché Q esce dal termostato

$$\Delta S_U = \Delta S_{amb} = -\frac{Q^{>0}}{T_{>0}} < 0$$

→ Dimostrazione: PRINCIPIO AUMENTO ENTROPIA ⇒ II PTD (CLAUSIUS)

Per assurdo, dimostriamo che se esistesse una macchina frigorifera con $L = 0$ allora $\Delta S_U < 0$

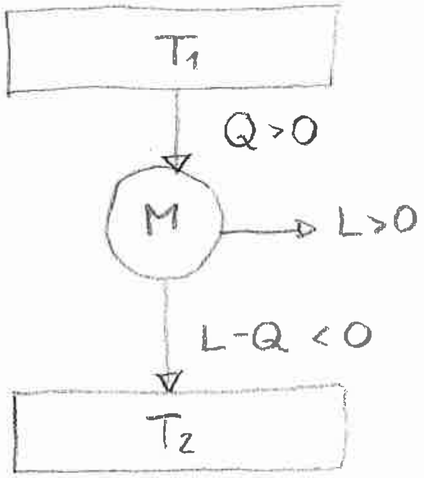


F è ciclica, quindi $\Delta S = 0$

$$\Delta S_U = \Delta S_{amb} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q^{>0}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)^{<0} < 0$$

→ 3.4.1 Rendimento di una macchina termica ed Entropia

Prendiamo una macchina termica qualsiasi; ad ogni ciclo $\Delta S = 0$ e quindi:



$$\Delta S_U = \Delta S_{amb}$$
$$= \Delta S_1 + \Delta S_2$$
$$= -\frac{Q}{T_1} - \frac{(L-Q)}{T_2}$$
$$= \frac{Q-L}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$$
$$\Delta S_U = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) - \frac{L}{T_2}$$

Da cui si ha:
$$L = Q\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) - T_2 \Delta S_U$$

Ed infine:
$$\eta = \frac{L}{Q} = \underbrace{\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)}_{\text{"EFFETTO CARNOT"}} - \underbrace{\frac{T_2}{Q}\Delta S_U}_{\text{"EFFETTO CLAUSIUS"}}$$

Se M è reversibile, $\Delta S_U = 0$ e si ritrova:
$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_c$$

→ 3.4.2 Traccia di una trasformazione termodinamica

Per una macchina ciclica qualsiasi $\Delta S = 0$

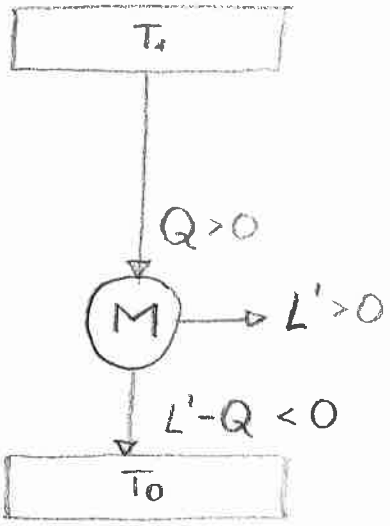
Ma se è irreversibile $\Delta S_U = \Delta S_{amb} > 0$

⇒ la macchina lascia una traccia nell'ambiente (e nell'universo)

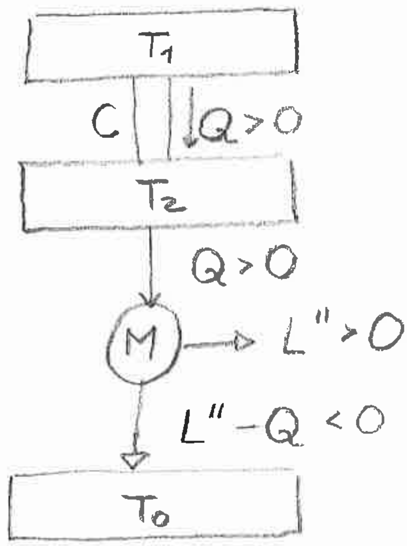
⇒ questa traccia si può vedere anche come energia <u>degradata</u>, ovvero non più disponibile per compiere lavoro.

Esempio: abbiamo 3 serbatoi, rispettivamente a T_1, T_2, T_0 con $T_1 > T_2 > T_0$

Caso I : M tra 1 e 0



Caso II : C tra 1 e 2 + M tra 2 e 0



L'_{max} se M di Carnot:

$$L'_{max} = Q\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right)$$

L''_{max} se M di Carnot:

$$L''_{max} = Q\left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) < L'_{max}$$

Valutiamo $\Delta L = L'_{max} - L''_{max} = Q\left(\frac{T_0}{T_2} - \frac{T_0}{T_1}\right) = T_0 \Delta S_U > 0$

dove $\Delta S_U = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ corrisponde al passaggio irreversibile di Q da T_1 a T_2

Il risultato è generale: se c'è un processo irreversibile ($\Delta S_U > 0$) si perde la possibilità di fare $\boxed{\Delta L = T_0 \Delta S_U}$ con T_0 temperatura del serbatoio più freddo tra quelli disponibili.

Altro esempio:

nell'espansione adiabatica libera (IRREVERSIBILE) $i \to f$ (vedi pag. 54 ←)

$$L = 0$$

$$\Delta S_U = \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

ma si sarebbe potuto portare il gas da i ad f con una isoterma reversibile mettendo il sistema a contatto con un serbatoio a $T = T_i = T_f$. Si sarebbe ottenuto:

$L_R = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$, ovvero con l'espansione libera si è persa la possibilità di fare

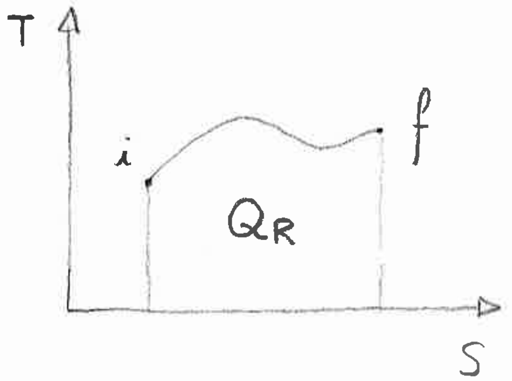
$$\Delta L = L_R - \underset{\substack{\parallel \\ 0}}{L} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = T \Delta S_U$$

LEZIONE 3.5 ENTROPIA DEI SISTEMI IDROSTATICI

3.5.1 Piano [S,T]

$$dS = \frac{(\delta Q)_R}{T} \Rightarrow (\delta Q)_R = T\,dS \Rightarrow Q_R = \int_{R\,i}^{f} T\,dS$$

Ovvero Q_R è l'integrale sotto la curva che rappresenta T in un piano [S,T].



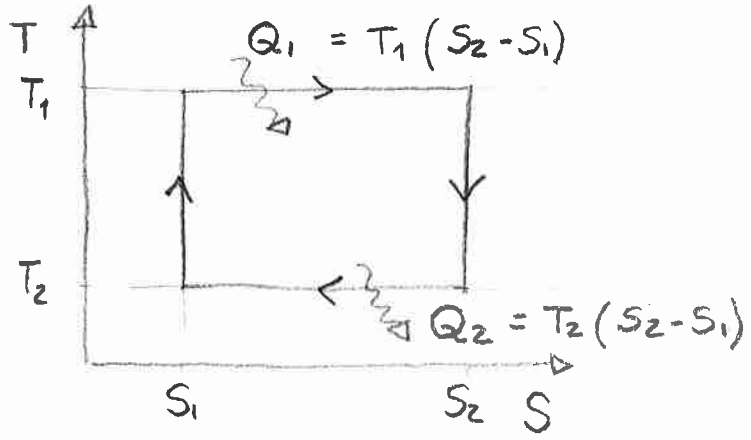
Il piano [S,T] è vantaggioso per rappresentare:

isoterme $\Leftrightarrow$ T costante

adiabatiche reversibili $\Leftrightarrow$ S costante (isoentropiche)

$$(\delta Q)_R = 0 \Leftrightarrow dS = 0$$

Ad esempio il Ciclo di Carnot si rappresenta:



$$Q = Q_1 + Q_2 = (S_2 - S_1)(T_1 - T_2) = L$$

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{\cancel{(S_2 - S_1)}(T_1 - T_2)}{T_1 \cancel{(S_2 - S_1)}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Al contrario, isobare ed isocore non hanno una rappresentazione semplice. Per isobare ed isocore reversibili si ha:

$$c_v = \frac{1}{n}\left(\frac{(\delta Q)_R}{dT}\right)_V = \frac{T}{n}\left(\frac{dS}{dT}\right)_V \Rightarrow dS = c_v \frac{dT}{T} \qquad \text{ISOCORA REV}$$

$$c_p = \frac{1}{n}\left(\frac{(\delta Q)_R}{dT}\right)_p = \frac{T}{n}\left(\frac{dS}{dT}\right)_p \Rightarrow dS = c_p \frac{dT}{T} \qquad \text{ISOBARA REV}$$

Poiché $c_p > c_v$ le isocore saranno più "ripide" delle isobare: