• • •

14.19 ENTROPIA

Usando il teorema di Clausius su un ciclo reversibile otteniamo:

$$\sum_{i=0}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \le 0 \quad \xrightarrow{n\to\infty} \quad \oint_R \frac{\delta Q}{T} \le 0$$

Come abbiamo fatto per le forze conservative, studiamo l'integrale:

$$\oint_R \frac{\delta Q}{T} = \int_{1,R_1}^{2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{1,R_2}^{2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1,R_1}^{2} \frac{\delta Q}{T} - \int_{1,R_2}^{2} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \int_{1,R_1}^{2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1,R_2}^{2} \frac{\delta Q}{T}$$

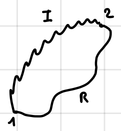
Esiste quindi una funzione di stato. Chiamiamo questa funzione entropia:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{1,R}^{2} \frac{\delta Q}{T} \quad \rightarrow \quad dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R \quad \longrightarrow$$

Per calcolare la variazione di entropia a seguito di una trasformazione irreversibile puoi usarne una reversibile con gli stessi stati iniziali e finali

14.20 PRINCIPIO DI AUMENTO DELL'ENTROPIA

Consideriamo la trasformazione ciclica sotto (I irreversibile e R reversibile):



$$\oint_I \frac{\delta Q}{T} = \int_{1I}^{2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2R}^{1} \frac{\delta Q}{T} \le 0 \quad \longrightarrow \quad \int_{1I}^{2} \frac{\delta Q}{T} \le \int_{1R}^{2} \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta S \ge \int_{1I}^{2} \frac{\delta Q}{T}$$

Se il sistema fosse termicamente isolato otteniamo che:

$$\Delta S \ge \int_{1I}^{2} \frac{\delta Q}{T} \quad \xrightarrow{\delta Q = 0} \quad \Delta S \ge 0 \quad \Rightarrow$$

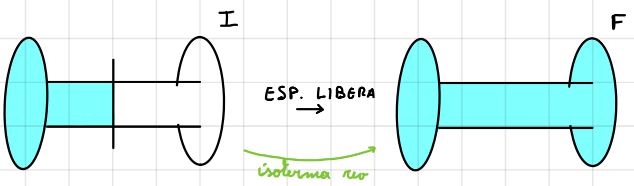
In un sistema termicamente isolato l'entropia può solo aumentare

↳ principio di aumento dell'entropia

La legge sopra viene detta principio anche se possiamo ricavarla con passaggi logici perché è possibile usarla come una formulazione del secondo principio della termodinamica.

Conseguenza del suddetto principio è che in un sistema isolato la variazione di entropia può essere usata per misurare il grado di irreversibilità delle trasformazioni al suo interno. Inoltre, un sistema ad entropia massima è sempre in equilibrio.

ESERCIZIO



Non quasist. ΔS ?

$\Delta U = 0$

Calcoliamo l'entropia considerando un'isoterma reversibile → visto che gli stati sono gli stessi, la variazione è la stessa. Consideriamo l'isoterma solo per poter fare i calcoli

$$\delta Q = \delta L = p\,dV = \frac{nRT}{V}\,dV \qquad \Delta S = \int_I^F \frac{nR\cancel{T}}{\cancel{T}V}\,dV = nR \ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right) \ge 0$$

Calcoliamo il lavoro lungo l'isoterma

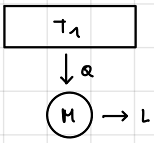
$$L_R = \int_{V_i}^{V_F} p\,dV = \ldots = nRT \ln\left(\frac{V_F}{V_i}\right) \quad \Longrightarrow \quad \Delta L = L_R - L = nRT \ln\frac{V_F}{V_i} = T\Delta S$$

lavoro dell'espansione libera irreversibile = 0

La trasformazione irreversibile ha meno capacità di compiere lavoro

14.20.1 LE ALTRE FORMULAZIONI RICAVATE DAL PRINCIPIO DI AUMENTO DELL'ENTROPIA

Dimostriamo la formulazione di K.P.:

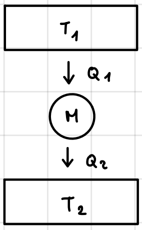


$$\left.\begin{array}{l}\Delta S_U \geq 0 \\ M \text{ ciclica} \rightarrow \Delta S_M = 0\end{array}\right\} \Delta S_U = \Delta S_{T_0} = -\frac{Q}{T_1} \geq 0 \Rightarrow Q \leq 0$$

non compatibile con il nostro schema

↳ dimostra K.P.

Dimostriamo l'enunciato di Celsius:



$$\Delta S_U = \Delta S_{T_1} + \Delta S_{T_2} + \cancel{\Delta S_m} = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 \qquad \frac{Q_2}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 \rightarrow \frac{Q_2}{T_1} \geq \frac{Q_2}{T_2}$$

$$\Delta U = Q - \cancel{L} = Q \Rightarrow \text{ciclica} \Rightarrow \Delta U = 0 = Q \rightarrow Q_1 = -Q_2$$

Studiamo $\frac{Q_2}{T_1} \geq \frac{Q_2}{T_2}$.

1) $Q_2 > 0 \rightarrow T_2 > T_1$ $\qquad \boxed{T_1} \xleftarrow{Q_1} M \xleftarrow{Q_2} \boxed{T_2}$ $T_2 > T_1$

2) $Q_2 < 0 \rightarrow T_2 < T_1$ $\qquad \boxed{T_1} \xrightarrow{Q_1} M \xrightarrow{Q_2} \boxed{T_2}$ $T_1 > T_2$

} il calore passa sempre dal corpo più caldo a quello più freddo