

Termodinamica 9 (Secondo principio termodinamica)

mercoledì 9 aprile 2025 11:15

Ricordiamo che il primo principio della termodinamica non pone limiti alle trasformazioni di energia da una forma all'altra, ma in realtà non è così: se da una parte è possibile trasformare integralmente il lavoro in calore, da altra parte non è possibile trasformare tutto il calore in lavoro, arrivando così ad una trasformazione parziale. Infatti già dal 1824 questo limite portò Carnot ad enunciare il secondo principio. In dettaglio:

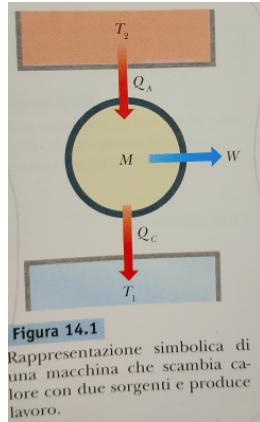


Figura 14.1
Rappresentazione simbolica di una macchina che scambia calore con due sorgenti e produce lavoro.

In questo ciclo termico si ha sempre che il calore scambiato complessivamente dal sistema per fare lavorare la macchina M con le due sorgenti a temperature $T_2 > T_1$ è dato dalla somma del calore assorbito dal corpo C₂ a temperatura T₂ e di quello assorbito da C₁ a temperatura T₁. Si osserva sempre che $Q_C < 0$, quindi si ha che il calore assorbito (Q_A) non viene completamente trasformato in calore, ma Q_C viene trasferita comunque al corpo più freddo. Quindi il lavoro totale è $W = Q_A + Q_C$ ($\Delta U = 0$ per trasformazione ciclica), ma non si ha mai che $W = Q_A$, ma bensì $W < Q_A$. Il risultato è analogo se ci sono più sorgenti con le quali la macchina M è a contatto. Oltre a questa impossibilità ve ne è una seconda: ovvero quella della cessione di una parte di calore dal corpo più caldo a quello più freddo, finché non si raggiunge l'equilibrio termico. Quindi in virtù di queste due impossibilità sperimentali andiamo a definire il secondo principio della termodinamica, dandone due definizioni diverse:

1. **Enunciato di Kelvin-Planck**

- È impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato la trasformazione in lavoro del calore fornito da una sorgente a temperatura uniforme

2. **Enunciato di Clausius**

- È impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato il trasferimento di una quantità di calore da un corpo ad un altro a temperatura maggiore

Dove per unico si intende la possibilità di bypassare i limiti del secondo principio, se e solo se non costituiscono l'unico risultato. Quindi come conseguenza dell'enunciato di Kelvin-Planck si ha che: avendo un processo ciclico ed avendo due sorgenti, **non è possibile che il calore ceduto sia =0, ma $Q_A > |Q_C|$, avendo rendimento < 1**. Supponiamo di avere un **ciclo monotermo** (ovvero un ciclo con una sola sorgente): non è possibile assorbire calore e produrre lavoro senza violare il secondo principio e si ha: $W \leq 0$ e $Q \leq 0$. Se è **reversibile** si può percorrere in senso inverso: quindi invertendo i segni si ha $W \geq 0$ e $Q \geq 0$, quindi dato che **il \geq non è possibile e ci deve essere indipendenza dal verso, si arriva a $W=0$ e $Q=0$** .

Supponiamo che sia possibile trasformare integralmente il calore in lavoro con un processo ciclico (violando Kelvin-Planck):

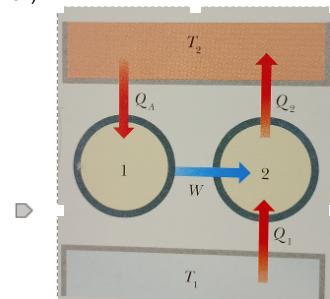


Figura 14.2
Dimostrazione del secondo principio della termodinamica secondo l'enunciato di Kelvin-Planck.

Dove la macchina termica 1 produce il lavoro W trasformando il calore assorbito Q_A assorbito dalla sorgente a temperatura T₂ -> $W = Q_A$ ed è nulla la cessione del calore alla sorgente fredda. Utilizziamo poi questo per lavoro per fare funzionare una macchina frigorifera, la quale preleva calore Q₁ dalla sorgente a temperatura T₁ e cede calore Q₂ alla sorgente a temperatura T₂>T₁. Però questa seconda macchina non contraddice il

principio di Clausius (in quanto il lavoro fatto da 1 è positivo , mentre il lavoro fatto da 2 è negativo). Quindi facendo un bilancio della macchina 2 si ha (primo principio della termodinamica): $Q_1+Q_2=W=-W$. Complessivamente invece si ha che la macchina complessiva assorbe calore Q_1 a T_1 e scambia : $QA+Q2=W+Q2=-Q_1$ a temperatura T_2 . Se Q_1 è assorbito, $-Q_1$ è ceduto. Supponiamo ora di "modificare" la precedente macchina in questa :

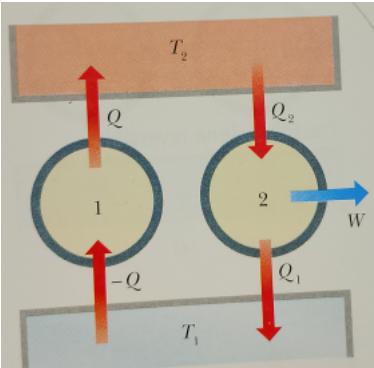


Figura 14.3

Dimostrazione del secondo principio della termodinamica secondo l'enunciato di Clausius.

Questa macchina fa passare tutto il calore Q dal corpo più caldo a quello più freddo (macchina 1); consideriamo inoltre la macchina 2 che lavora in accordo col secondo principio (cede al corpo più freddo lo stesso calore acquisito dal corpo più caldo). Quindi alla fine del ciclo si ha che la sorgente T_1 non scambia calore ed il lavoro prodotto è : $W=Q_2+Q_1=Q_2+Q$ che è positivo in quanto $Q_2 > |Q_1| = |Q|$. Quindi questo lavoro è uguale al calore scambiato con la sorgente a T_2 ed in conclusione si ha che tutto il calore assorbito da una sorgente viene trasformato in lavoro : **violazione dell'enunciato di Kevin-Planck . Unendo questi due risultati si ha**

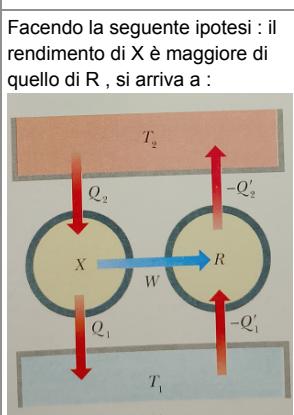
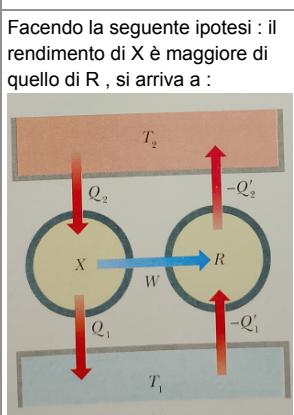
l'equivalenza tra i due enunciati del secondo principio. Vediamo un appunto , ovvero se si è in presenza di un ciclo (e potendolo ripercorrere nel verso opposto), ci sono due possibili tipi di trasformazioni : quelle **REVERSIBILI E QUELLE NON REVERSIBILI**. Le prime si hanno quando non si hanno alterazioni permanenti, ovvero è sempre possibile riportare nei rispettivi stati iniziali il sistema ed ambiente che con esso interagisce. Le seconde si hanno quando non è possibile ritornare allo stato di partenza senza modificare il resto dell'universo. In dettaglio :

1. **Presenza durante il processo di effetti dissipativi (forze attrito)**
 - a. Spostamento di un pistone in un cilindro contenente un gas : il lavoro speso dalle forze di attrito lo troviamo trasformato in calore ,il quale non può rießere ceduto all'ambiente
2. **Espansione libera di un gas**
 - a. $Q=W=0$: alla fine della trasformazione , se si vuole riportare il gas allo stato iniziale attraverso compressione isotermica reversibile, si ha bisogno di lavoro esterno
3. **Equilibrio termico**
 - a. Passaggio di calore tra corpi a differenza di temperatura finita : si arriva ad equilibrio termico , ma per riportare il sistema alle condizioni iniziali servirebbe una macchina frigorifera reversibile

Termodinamica 10 (Teorema di Carnot)

mercoledì 9 aprile 2025 14:21

Ricordiamo che le definizioni date fino ad ora del secondo principio, non hanno un'espressione matematica come per il primo. Andiamo ora a darla: basandoci su enunciato di Kelvin-Planck e dandone una precisazione quantitativa si arriva al **teorema di Carnot**, il quale dice la percentuale massima di calore assorbito da una macchina che può essere trasformata in lavoro. Andiamolo a vedere in dettaglio:

	<p>Quindi dall'ipotesi si ha che:</p> $\frac{\vec{W}}{Q_2} > \frac{\vec{W}}{Q'_2}; Q_2 < Q'_2 \Rightarrow Q'_2 - Q_2 > 0$ <p>1° principio \downarrow $Q_1 - Q'_1 = Q'_2 - Q_2$</p>
<p>Facendo la seguente ipotesi: il rendimento di X è maggiore di quello di R, si arriva a:</p>  <p>Dove R viene fatta funzionare come <u>macchina frigorifera</u></p>	

Quindi complessivamente si ha che:

1. La macchina assorbe calore $Q = Q_1 - Q'_1$ dalla sorgente a temperatura T_1
2. Non viene scambiato lavoro con ambiente esterno
3. La macchina cede il calore $-Q = Q_2 - Q'_2 < 0$ alla sorgente a temperatura T_2

Quindi l'unico risultato possibile alla fine di un ciclo è che c'è il passaggio di calore da sorgente più fredda a quella più calda (data l'ipotesi): ma viola l'enunciato di Clausius; analogamente se viceversa. Quindi unica ipotesi corretta è l'ugualanza dei rendimenti. Riassumendo quindi: tutte le macchine reversibili che lavorano tra due sorgenti a temperatura T_1 e T_2 hanno

rendimento uguale; qualsiasi altra macchina che lavora tra le stesse due sorgenti NON può avere rendimento maggiore, il quale risultato è indipendente dal tipo di sistema che compie il ciclo. Tornando al caso del ciclo di Carnot per un gas ideale (il cui rendimento è dato da $1 - (T_1/T_2)$), si ha che il rendimento ottenuto è quello di tutte le macchine che lavorano con due sorgenti. Nel caso di più sorgenti si ha che: la macchina che lavora in modo reversibile è sempre quella il cui rendimento è il limite superiore dei rendimenti possibili, e per ogni macchina reversibile la sommatoria dei calori sulle temperature è nulla. Fissate quindi due sorgenti con temperature T_1 E T_2 , con $T_2 > T_1$ si ha che (per il teorema di Carnot):

$$\eta_R = \eta_{\max} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Si ha che la macchina reversibile è quella che sfrutta meglio l'energia fornita sotto forma di calore. Quindi a parità di calore assorbito Q_A , la macchina reversibile è quella che fornisce il lavoro massimo:

$$\vec{W}_{\max} = Q_A \eta_{\max} = Q_A \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = T_1 \left(\frac{Q_A}{T_1} - \frac{Q_A}{T_2}\right)$$

Ovvero a parità di lavoro fornito, la macchina reversibile è quella che assorbe il minor calore:

$$Q_{\min} = \frac{\vec{W}}{\eta_R} = \frac{\vec{W}}{1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

Vediamo un esempio:

ESEMPIO 14.1

Una macchina a vapore

Una macchina a vapore ha una caldaia che opera alla temperatura di $T = 500$ K. L'energia ricavata dalla combustione del carburante trasforma l'acqua in vapore. Il vapore serve ad azionare la macchina. La macchina opera in aria, la cui temperatura è $T_{\text{amb}} = 300$ K. Calcolare il rendimento massimo della macchina e il lavoro massimo che la macchina può fornire per ogni ciclo, se assorbe $Q = 400$ J dalla caldaia.

Soluzione Per il teorema di Carnot:

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_{\text{amb}}}{T} = 0.4 .$$

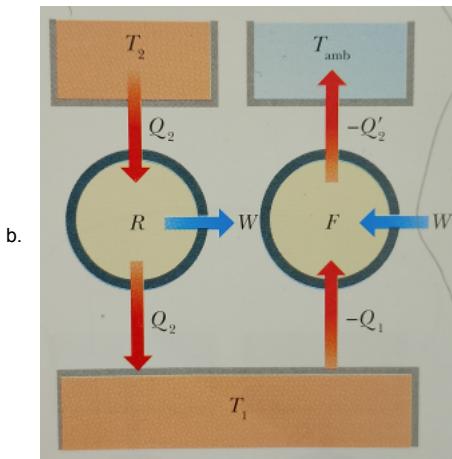
Il lavoro massimo da (14.6) risulta

$$W_{\max} = \eta_{\max} Q = 160 \text{ J} .$$

Dato il rendimento sopra citato, vediamo ora come determinare in modo opportuno le temperature T_2 e T_1 vedendo due casi:

1. **T_2 poco superiore a quella ambientale e T_1 molto minore di quella ambientale**

- a. Si deve quindi sottrarre il calore ceduto dalla macchina alla sorgente a bassissima temperatura, per evitare che T_1 cresca



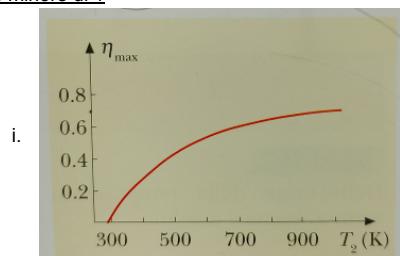
- c. Quindi la macchina complessiva non scambia calore con sorgente a T_1 , ma assorbe calore Q_2 da sorgente a T_2 e cede calore Q'_2 a sorgente a temperatura ambiente.
- d. Produce lavoro $W + W' < W$, in quanto W' è assorbito da F
- e. Quindi il rendimento è :

$$\text{i. } \eta = \frac{W + W'}{Q_2} \Rightarrow \frac{Q_1 + Q_2 - Q_1 + Q'_2}{Q_2} \Rightarrow \frac{Q_2 + Q'_2}{Q_2} \Rightarrow 1 + \frac{Q'_2}{Q_2}$$

- f. Scelta non praticabile

2. **$T_2 \gg T_1$ (circa quella ambientale)**

- a. Si ha quindi l'uso di sorgenti calde, naturali e/o artificiali
- b. Per quanto riguarda il rendimento massimo, anche se aumenta T_2 rimane costante e minore di 1



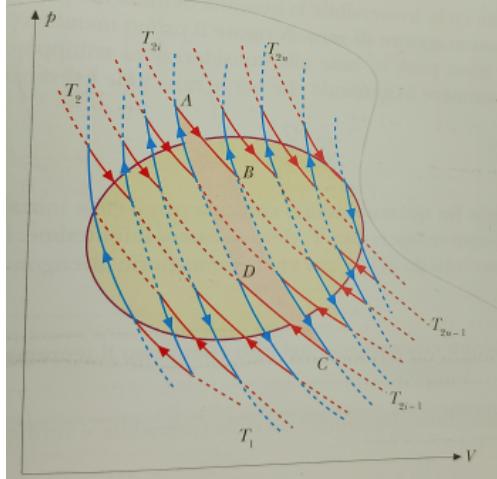
- c. Ed in generale il rendimento è comunque minore di quello teorico
- d. La presenza di forze d'attrito impedisce l'utilizzo completo del lavoro
- e. La sostanza che compie il ciclo durante espansione isotermica si trova a $T_2' < T_2$, mentre nella compressione isotermica si trova a $T_1' > T_1$. Quindi il rendimento vale :

$$\text{i. } \eta' = 1 - \frac{T_1'}{T_2'} < 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_R$$

Termodinamica 11 (Teorema di Clausius)

mercoledì 9 aprile 2025 16:52

La relazione che abbiamo già vista, ovvero quella del rapporto calore temperatura per due sole sorgenti, può essere estesa ad un contesto nel quale ci sono macchine operanti con più sorgenti di calore. In dettaglio :



Questo è un ciclo reversibile di un gas ideale : suddividiamolo in una serie di cicli ci Carnot contigui operanti alle temperature indicate. Maggiore sono i cicli di suddivisione , maggiore è l'approssimazione. Per ognuno di questi cicli vale :

$$\frac{Q_{2i}}{T_{2i}} + \frac{Q_{2i-1}}{T_{2i-1}} = 0 \quad \forall i=1, \dots, m$$

↓

Su tutti i cicl.

↳

$$\sum_{i=1}^m \left(\frac{Q_{2i}}{T_{2i}} + \frac{Q_{2i-1}}{T_{2i-1}} \right) = 0 \Rightarrow \sum_{j=1}^N \left(\frac{Q_j}{T_j} \right) = 0$$

Se invece si hanno scambi di calore **irreversibili** (si ipotizza per assurdo che per qualunque ciclo valga (hp in verde)):

$$\sum_{j=1}^N \left(\frac{Q_j}{T_j} \right) > 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_2} - \frac{Q_2}{T_1} > 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} < \frac{T_1}{T_2}$$

quindi si ha che

$$\eta_{IRr} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \geq 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_{Rev}$$

↓

↳

$$\sum_{j=1}^N \left(\frac{Q_j}{T_j} \right) \leq 0$$

Quindi riassumendo , **il teorema di Clausius** afferma che :

1. Per un ciclo reversibile

a.

$$\sum_{j=1}^N \left(\frac{Q_j}{T_j} \right) = 0$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \rightarrow \text{Impermeabile}$$

2. Per un ciclo irreversibile

a.

$$\sum_{j=1}^N \left(\frac{Q_j}{T_j} \right) < 0$$

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \rightarrow \text{Rifrangibile}$$

Dove con T si indica la temperatura della sorgente con cui avviene lo scambio (coincide con quella del sistema se reversibile), mentre per il calore Q si intende quello visto dal sistema (positivo se assorbe, negativo se cede). Vediamo un esempio :

ESEMPIO 14.3 Cicli reversibili particolari

Il ciclo \mathcal{C} ($ABCDEFBHA$), rappresentato in figura 14.9a, consta di una serie alternata di isoterme e di adiabatiche reversibili, con BC e FG appartenenti alla stessa adiabatica. Di postrore per il ciclo \mathcal{C} la validità della (14.10).

Soluzione Se si considera Figura 14.9b el tratto completo di adiabatica $FBGC$ vengono definiti due cicli di Carnot ($(ABGHA)$ e $(CDEFGB)$) per ognuno dei quali vale la (14.4):

$$\mathcal{C}_1: \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad , \quad \mathcal{C}_2: \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0 .$$

Per i due cicli quindi:

$$\mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2: \sum_{i=1}^4 \frac{Q_i}{T_i} = 0 .$$

Questo risultato (14.10) vale anche per il ciclo \mathcal{C} : infatti il tratto di adiabatica BG viene percorso in senso orario in \mathcal{C}_1 e in senso antiorario in \mathcal{C}_2 per cui i due contributi si elidono.

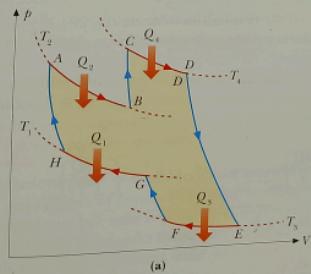


Figura 14.9

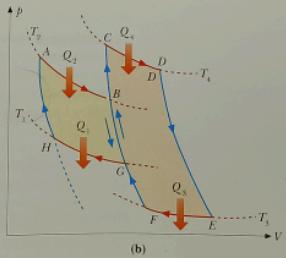


Figura 14.10

La relazione (14.10) vale anche se i cicli \mathcal{C}_1 e \mathcal{C}_2 , nei quali è scomponibile il ciclo \mathcal{C} , presentano un tratto EH di isoterma T in comune, figura 14.10. In tal caso il calore $-Q$ ceduto alla sorgente nel ciclo $ABHFA$ si elide con il calore $+Q$ assorbito nel ciclo $EHCDE$.

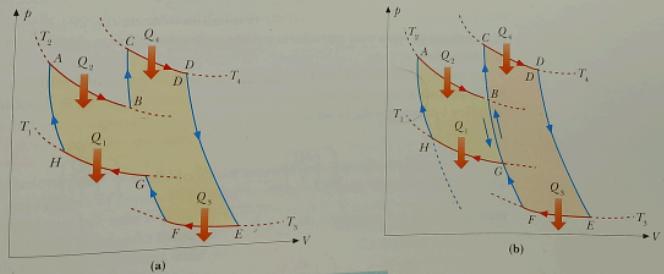
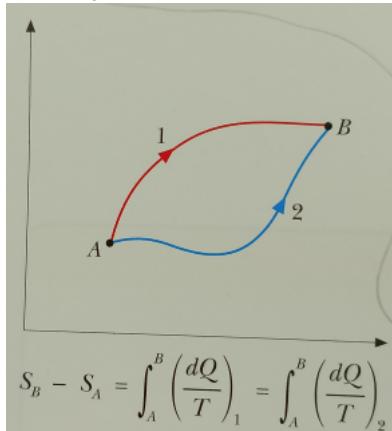


Figura 14.9

Termodinamica 12 (Entropia)

mercoledì 9 aprile 2025 17:33

Siano due stati A e B due stati di un qualunque sistema e passiamo da uno all'altro tramite due diverse trasformazioni reversibili (se gas si tratterebbe di piano p, V) si ha che :



Per avere una trasformazione ciclica e reversibile, dobbiamo percorrere il tratto 2 in modo inverso : quindi si va da A verso B passando per 1 , mentre da B ad A passando per -2, quindi usando **il teorema di Clausius** si ha che :

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 + \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{-2} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{-2}$$

In generale

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{-2} \Rightarrow \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{uv}$$

Dunque : il valore dell'integrale

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{uv}$$

esteso ad una qualunque trasformazione che congiunge due stati, è sempre lo stesso e non dipende dalla trasformazione reversibile scelta. Quindi ponendo il valore dell'integrale uguale alla variazione di una funzione **entropia** che dipende solo dalle coordinate termodinamiche del sistema nei due stati di equilibrio si ha :

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{uv} \Rightarrow S_B - S_A : \boxed{\Delta S}$$

ENTROPIA

Dove la funzione di stato introdotta si chiama **ENTROPIA** (trasformazione) [J/K]. In generale se fissiamo uno stato di riferimento con entropia S_0 si ha che :

Da O ad A

$$S_A - S_0 = \int_0^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{uv} \Rightarrow S_A = S_0 + \int_0^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{uv}$$

Da O ad B

$$S_B - S_0 = \int_0^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{uv} \Rightarrow S_B = S_0 + \int_0^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{uv}$$

$$S_B = S_0 + \int_0^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{uv} + \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{uv} : S_B = S_0 + \int_0^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{uv}$$

Mentre nel caso di trasformazioni reversibili infinitesime si arriva a :

$$\delta S = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{UV}$$

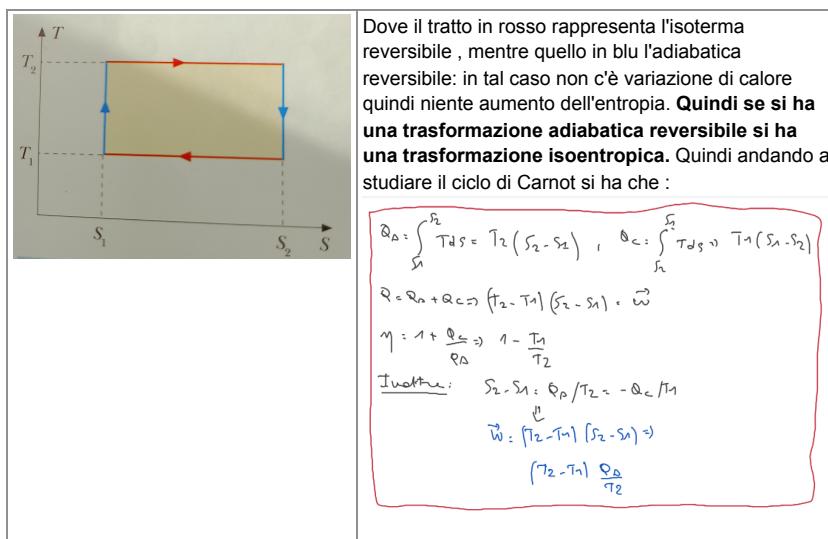
→ Forme in L'intera
→ Non è diff. eretto

In generale si ha che : l'entropia è una quantità additiva, ovvero dati due sistemi S1 ed S2, l'entropia totale è la somma delle due entropie: deriva dal fatto che l'energia interna (U) totale è la somma di quelle dei singoli sistemi, come pure il lavoro totale W ed anche per il calore scambiato Q. Da notare che : se aumenta la massa di un sistema , l'entropia aumenta in proporzione : grandezza estensiva. Quanto detto finora vale per trasformazioni reversibili, ma per quelle irreversibili, cosa succede? Si applicano queste accortezze :

1. L'entropia dello stato iniziale e finale è sicuramente definibile
2. Di conseguenza si riesce ad avere la variazione di entropia
3. La variazione di entropia non dipende dal tipo di trasformazione che collega A e B , ma solo dalle coordinate

Quindi in generale : se si ha trasformazione irreversibile tra A e B, basta sceglierne

un'altra reversibile ed applicare la definizione di entropia. Come già detto l'entropia è funzione di stato e la sceglieremo come variabile indipendente per descrivere , insieme alla temperatura lo stato termodinamico del sistema. Quindi andiamo a vedere il piano (T,S) e specificatamente il ciclo di Carnot:



Quindi riepilogando l'entropia per :

1. **Isotherma reversibile**
 - a. $\Delta S = Q/T$ dove T è la temperatura e Q è il calore scambiato
2. **Adiabatica reversibile**
 - a. $\Delta S = 0$
3. **Trasformazioni cicliche=0** in quanto la variazione di entropia della sostanza che descrive un ciclo è nulla per definizione , essendo entropia funzione di stato **$\Delta S = 0$**

Vediamo ora il caso nel quale si ha un ciclo composto da trasformazione reversibile ed una irreversibile:

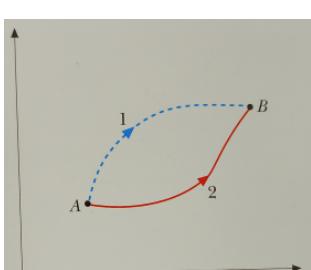


Figura 14.14

Trasformazione reversibile (rosa) e irreversibile (blu) tra due stati per la definizione dell'entropia come funzione di stato.

Ed applicando il teorema di Clausius:

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

Irreversibile Reversibile

\downarrow

$S_B - S_A$

Ma prestiamo attenzione al seguente punto :

$\int_A^B \frac{dQ}{T}$	$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev}$
<p>Se calcolato lungo una generica trasformazione AB dipende dalla <u>trasformazione e non ha nessun significato fisico</u> e deve essere minore dell'integrale calcolato se si ha trasformazione reversibile</p>	<p>Questo integrale è indipendente dalla trasformazione , purché reversibile e definisce la variazione della funzione di stato entropia</p>

In generale: per una generica trasformazione AB eseguita da un sistema simao in grado di calcolare

$$\int_A^B \frac{dQ}{T}$$

Il quale non è uguale alla variazione di entropia $S_B - S_A$ ma minore. Quindi se vogliamo calcolare la variazioni di entropia, dobbiamo per forza servirci di altra trasformazione reversibile. Andiamo a vederle i termini infinitesimi :

$$dS = \left(\frac{dQ}{T}\right)_{uv} > \left(\frac{dQ}{T}\right)_{irr}$$

Se il sistema che invece descrive la trasformazione AB è isolato termicamente (variazione di calore nulla) si ha :

$$S_B - S_A \geq 0 \Rightarrow S_B \geq S_A \rightarrow dS \geq 0$$

Princípio omisso
dell'entropia

Il quale principio afferma che : l'**entropia di un sistema termicamente isolato non può diminuire: aumenta se trasformazione è irreversibile, mentre rimane costante se la trasformazione è reversibile**. Se in termini infinitesimi questa variazione è maggiore di 0 , si ha la cosiddetta **formulazione matematica del secondo principio della termodinamica**. Andiamo a caratterizzare ora l'entropia per un universo termodinamico(sistema + ambiente) si ha : $\Delta S_U \geq 0$ con $\Delta S_U = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb}$ la quale a seconda della trasformazione che compie diventa :

1. $\Delta S_U = 0 \rightarrow \Delta S_{sist} = -\Delta S_{amb}$ se trasformazione reversibile
2. $\Delta S_U > 0 \rightarrow \Delta S_{sist} \neq -\Delta S_{amb}$ se trasformazione irreversibile

Quindi in generale (trasformazione ciclica) $\Delta S_U = 0$ si ha che :

1. $\Delta S_U = \Delta S_{amb} = 0$ se ciclo reversibile
2. $\Delta S_U = \Delta S_{amb} > 0$ se ciclo irreversibile
3. In generale quando aumento entropia comporta una trasformazione irreversibile

Andiamo ora a vedere/studiare le variazioni di entropia nelle varie interazioni :

1. **Trasformazione adiabatica**
 - a. Il sistema è termodinamicamente isolato: l'ambiente non scambia calore con il sistema ma solo lavoro $\Delta S_{amb} = 0$
 - b. $\Delta S_{sist} = \Delta S_U > 0$
 - c. Trasformazione isotropica(se reversibile) $\Delta S_{sist} = 0$
 - d. Se irreversibile $\Delta S_{sist} \neq 0$, l'entropia aumenta. Ma questa volta la variazione infinitesima del calore nulla non implica quella dell'entropia : il calore scambiato lungo la trasformazione è nullo , ma ΔS_{sist} non è calcolabile lungo questa trasformazione : ne serve un'altra reversibile
2. **Scambio calore con sorgenti**
 - a. Supponiamo di avere cessione di calore Q da una sorgente a T_2 ad una a T_1

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int_A^B \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_A^B dQ \cdot \frac{Q}{T_1} \quad \text{entro} \\ &\quad \text{calore} \\ b. \quad \Delta S_2 &= -\frac{Q}{T_2} \quad \text{cede} \\ &\quad \text{calore} \\ \Delta S_U &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} \Rightarrow Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{universo} \end{aligned}$$

- c. Quindi la variazioni di entropia è positiva : l'entropia della sorgente fredda è aumentata , mentre quella della sorgente calda è diminuita : $|\Delta S_2| < \Delta S_1$

ESEMPIO 14.4 Variazione di entropia nella conduzione del calore

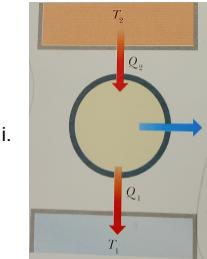
Due sorgenti, una alla temperatura $T_2 = 380$ K e l'altra alla temperatura $T_1 = 280$ K, vengono messe in contatto termico tramite una lastra di alluminio, di area $S = 100 \text{ cm}^2$ e spessore $d = 2.5 \text{ cm}$. Calcolare, a regime, quanto calore passa in un secondo da una sorgente all'altra e la variazione di entropia dell'universo in un minuto.

d.

Soluzione Ricorriamo alla formula di Fourier per la trasmissione del calore per conduzione (paragrafo 12.9):

$$Q = kS \frac{\Delta T}{d} t = 201 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{10^{-2}}{2.5 \cdot 10^{-2}} \cdot 1 = 8040 \text{ J}.$$

e. In generale si ha una situazione di questo tipo :



- i. ii. Dove la variazione di entropia è nulla se si ha un ciclo; mentre l'ambiente è costituito dalle due sorgenti e a variazione di entropia vale :

$$\Delta S_U = \Delta S_{amb} \approx -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \approx -\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right)$$

- iv. Dove il segno meno è dovuto al fatto che i calori sono scambiati dal sistema, mentre ora calcolando la variazione di entropia, il calore ha verso opposto. Dal Teorema di Clausius il rapporto calore temperatura è $<0 \rightarrow \Delta S_U >= 0$
v. Quindi se macchina reversibile vale $\Delta S_U = 0$ altrimenti vale $\Delta S_U > 0$
- f. Consideriamo ora lo scambio di calore tra un corpo di massa m , calore specifico c , temperatura T_1 e sorgente a temperatura T_2 , con il quale viene messo a contatto termico : il processo è irreversibile (non si raggiunge equilibrio termico)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

i. Se $T_1 < T_2 \rightarrow Q_A, S_P$] $Q = mc(T_2 - T_1)$
Se $T_1 > T_2 \rightarrow Q_C, S_D$] $Q = mc(T_1 - T_2)$

$$\Delta S_{amb} = -\frac{Q}{T_2} = \frac{mc(T_1 - T_2)}{T_2}$$

ii. $\Delta S_U = \Delta S_{amb} + \Delta S_{est}$

$$\Delta S_U = \frac{mc \ln \frac{T_2}{T_1} + mc(T_1 - T_2)}{T_2} > 0$$

- ii. Mentre per il corpo vale :

$$1. \quad \left(\frac{dQ}{T}\right)_{UV} = mc \frac{dT}{T}$$

$$\left(\frac{dQ}{T}\right)_{IVV} = mc \frac{dT}{T_2}$$

3. Scambi di calore tra due corpi:

- a. Pongo un corpo di massa m_1 , calore specifico c_1 e temperatura T_1 a contatto termico con corpo m_2 , calore specifico c_2 , temperatura T_2 in un contenitore isolato termicamente. Avviene uno scambio di calore irreversibile e si arriva ad **equilibrio termico** e con entropia : intero processo è adiabatico

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

$$b. \quad \Delta S_1 = m_1 c_1 \ln \frac{T_e}{T_1} > 0 ; \quad \Delta S_2 = m_2 c_2 \ln \frac{T_e}{T_2} > 0$$

ADIABATICO $\rightarrow \Delta S_U: \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$

- c. Vediamo un esempio :

ESEMPIO 14.6 Due masse d'acqua in contatto termico

Due masse d'acqua, $m_1 = 100 \text{ kg}$ e $m_2 = 240 \text{ kg}$, si trovano alle temperature $T_1 = 90^\circ\text{C}$ e $T_2 = 10^\circ\text{C}$. I recipienti che le contengono vengono posti in contatto termico tra loro e isolati dall'ambiente esterno. Calcolare la variazione di entropia. Ripartendo dalle stesse condizioni iniziali si fa lavorare tra le due masse una macchina termica reversibile finché viene raggiunto l'equilibrio termico. Calcolare la temperatura di equilibrio.

- i. **Soluzione** Nel primo caso $m_1 c(T_e - T_1) = -m_2 c(T_e - T_2)$ da cui risulta

$$T_e = 33.5^\circ\text{C} = 306.7 \text{ K}.$$

La variazione di entropia vale

$$\Delta S_u = \Delta S_{amb} = m_1 c \ln \frac{T_e}{T_1} + m_2 c \ln \frac{T_e}{T_2} = 9310 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

ricordando che $c = 4186.8 \text{ J/kg K}$ (e che le temperature devono essere espresse in kelvin).

Nel secondo caso il processo è reversibile e quindi la variazione di entropia dell'universo è nulla:

$$\Delta S_u = 0 = m_1 c \ln \frac{T'_e}{T_1} + m_2 c \ln \frac{T'_e}{T_2} \Rightarrow T'_e = 304.8 \text{ K} = 31.6^\circ\text{C}.$$

È interessante notare come sia l'espressione matematica del secondo principio a fornire l'equazione risolutiva. È anche importante rendersi conto che in questo caso la macchina non lavora tra due sorgenti, ma tra due corpi con capacità termica finita la cui temperatura varia durante il processo. Il calore assorbito dalla macchina è $Q_A = m_1 c(T'_e - T_1)$, quello ceduto è $Q_C = m_2 c(T'_e - T_2)$, il lavoro prodotto è $W = Q_A - Q_C$, il rendimento $\eta = W/Q_A$.

4. Cambiamenti di fase

I cambiamenti di fase sono processi isotermi: mettendo insieme (14.17) e (12.18), la variazione di entropia di m chilogrammi di una sostanza che cambia fase alla temperatura T è

$$\Delta S = \frac{m\lambda}{T} . \quad (14.26)$$

ESEMPIO 14.7 Un blocco di ghiaccio a contatto con un blocco di rame

- a. Un blocco di ghiaccio alla temperatura $T_1 = 0^\circ\text{C}$ viene posto a contatto, in un ambiente termicamente isolato, con un blocco di rame alla temperatura $T_2 = 100^\circ\text{C}$; ad equilibrio raggiunto si è sciolta una quantità m_s di ghiaccio. La capacità termica del blocco di rame è $C = 6 \cdot 10^7 \text{ J/K}$ e il calore latente di fusione del ghiaccio è $\lambda = 3.34 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$. Calcolare il valore di m_s e la variazione di entropia dell'universo.

Soluzione Dal testo si deduce che la temperatura di equilibrio è T_1 , in quanto non fonde tutto il ghiaccio. La massa che fonde si ricava da

$$m_s \lambda = C(T_2 - T_1) \Rightarrow m_s = 1.80 \text{ kg} .$$

La variazione di entropia del ghiaccio che cambia fase è, da (14.26),

$$\Delta S_g = \frac{m_s \lambda}{T_1} = \frac{C(T_2 - T_1)}{T_1} = 2197 \frac{\text{J}}{\text{K}} ,$$

mentre quella del blocco di rame si ricava da (14.25);

$$\Delta S_u = C \ln \frac{T_2}{T_1} = -1872 \frac{\text{J}}{\text{K}} .$$

Per l'universo $\Delta S_u = \Delta S_g + \Delta S_u = 325 \text{ J/K}$.

5. Riscaldamento per attrito

- a. Vediamo esempio nel quale un corpo in moto viene frenato dalle forze di attrito. Il lavoro dissipativo W è uguale ed opposto alla variazione di energia interna, facendo sì che sia energia interna che temperatura aumenta. Successivamente si ha il processo opposto: si cede calore, quindi la temperatura si abbassa e si abbassa anche l'energia interna. Andiamo ora a vedere cosa succede per l'entropia:

i.
$$\Delta S_{\text{amb}} = -\frac{Q}{T_{\text{amb}}} : -\frac{\vec{w}}{T_{\text{amb}}} : \Delta S_{\text{sys}}$$

Termodinamica 13 (Entropia gas ideale)

giovedì 10 aprile 2025 15:36

Consideriamo n moli di gas ideale che passano dallo stato A (p_A, V_A, T_A) allo stato B (p_B, V_B, T_B). Studiamo cosa succede per il calore e per entropia :

1. Per il calore

a. $dQ = mc_v dT + \partial Q$] principio

2. Per la variazione di entropia utilizziamo una trasformazione AB reversibile , la quale permette di usare :

a. $\vec{dW} = p dV; pV = mRT \Rightarrow \vec{dW} = mRT \frac{dV}{V}$

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{UV} \approx \int_A^B mc_v \frac{dT}{T} + \int_A^B mR \frac{dV}{V}$$

b. Ed usando equazione di stato e relazione di Mayer

i. $S_B - S_A = mc_v \ln \frac{T_B}{T_A} + mR \ln \frac{V_B}{V_A}$

$$S_B - S_A = mc_v \ln \frac{P_B}{P_A} + mc_p \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$S_B - S_A = mc_p \ln \frac{T_B}{T_A} - mR \ln \frac{P_B}{P_A}$$

c. Quindi riassumendo la variazione di entropia dipende da due coordinate termodinamiche

d. Riassumendo il tutto quindi :

i. Isoterma $S_B - S_A = mR \ln \frac{V_B}{V_A} = -mR \ln \frac{P_A}{P_B}$

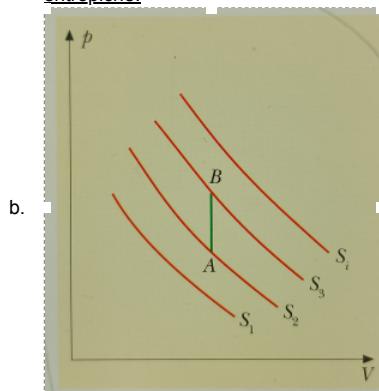
ii. Isochora $S_B - S_A = mc_v \ln \frac{T_B}{T_A} = mc_v \ln \frac{P_B}{P_A}$

iii. Isobrasica $S_B - S_A = mc_p \ln \frac{T_B}{T_A} = mc_p \ln \frac{V_B}{V_A}$

3. Per trasformazioni adiabatiche :

a. Focalizziamoci sul piano (p, V) e studiamo la famiglia di curve adiabatiche

$pV^\gamma = \text{costante}$. A ciascuna curva si ha un valore costante dell'entropia -> curve entropiche:



c. Quindi in generale per ogni curva si ha che :

i. $S_3 - S_2 = mc_v \ln \frac{P_3}{P_2} \Rightarrow S_3 > S_2 \text{ poiché } P_3 > P_2$

d. Vediamo un esempio :

Esempio 14.8 **Esansione libera del gas ideale**

Un serbatoio contiene $V_1 = 10$ litri di gas alla pressione $p = 10^6$ Pa a temperatura $T = 300$ K. Esso viene fatto espandersi liberamente finché il suo volume diviene $V_2 = 5V_1$. Calcolare la variazione d'entropia del gas.

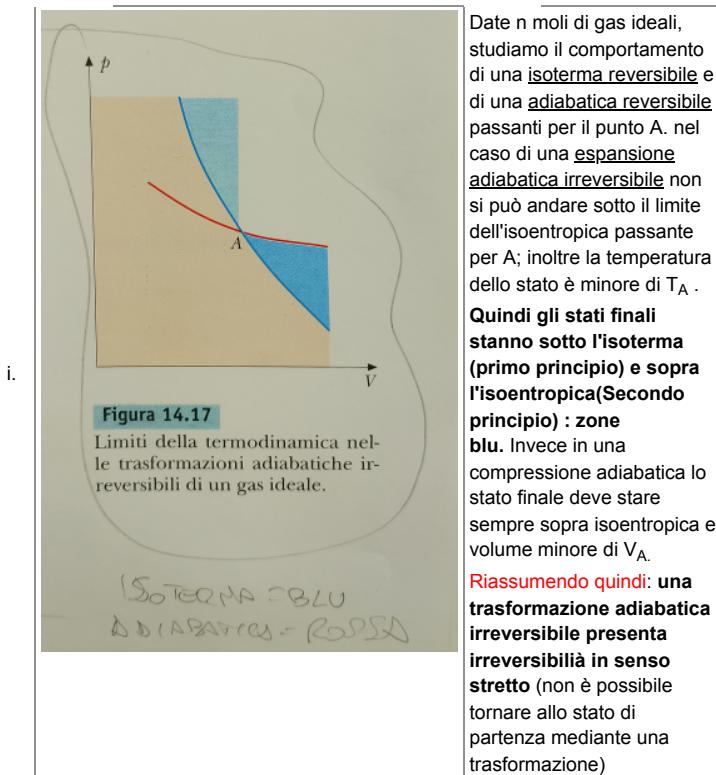
Soluzione Calcoliamo innanzitutto il numero di moli di gas:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{10^6 \cdot 10^{-2}}{8.31 \cdot 300} = 4 \text{ moli}$$

L'espansione libera è una speciale adiabatica irreversibile che è anche isoterma. Da (14.28)

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 4 \cdot 8.31 \cdot \ln 5 = 53.5 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

e. In generale si ha che :



Concludendo : le leggi della termodinamica introducono la definizione di grandezze fisiche , ovvero **principio dell'equilibrio termico -> temperatura** , **primo principio -> energia interna** , **secondo principio -> entropia**. Focalizzandoci sull'entropia : questa funzione di stato cambia al variare delle coordinate termodinamiche : non si deve associare variazioni di entropia solo ed esclusivamente a scambi di calore, in quanto può variare anche con trasformazioni irreversibili: **l'aumento di entropia è il segno che siamo in presenza di trasformazioni irreversibili**