

N.B. Non si può usare $\delta Q = n C dT$ per tr. isoterma

perché deriva da $C = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$ sarebbe 0 in un'isoterma

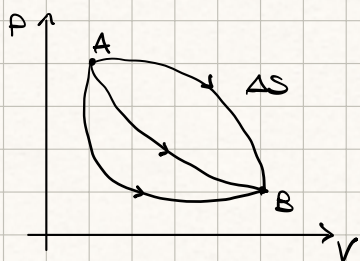
ENTROPIA = coordinata termodinamica (P, V, T, S)

S [J/K]

La servono 3 per trovare il 4°

$$dS = \frac{\delta Q}{T} ; \quad \Delta S = \int_{\text{rev.}} \frac{\delta Q}{T} ; \quad \int_{\text{irr.}} \frac{\delta Q}{T} < \Delta S$$

• è una funz. di stato (ΔS dipende solo da stato iniz. e finale)



• var. intensiva (cresce con la dimensione del sistema)

$$\Delta S_{\text{tot}} \geq 0 = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}}$$

$$\Delta S = n C_V \ln \frac{P_f}{P_i} + n C_P \ln \frac{V_f}{V_i} = n R \ln \frac{V_f}{V_i} + n C_V \ln \frac{T_f}{T_i} = n R \ln \frac{P_i}{P_f} + n C_P \ln \frac{T_f}{T_i}$$

1) $m = 10 \text{ Kg}$
 $T_1 = 12^\circ \text{C}$
 $T_2 = 27^\circ \text{C}$

? ΔS_{tot}

$$C_g = 2,38 \cdot 10^3 \text{ J/KgK}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_g + \Delta S_T$$

sistema sorgente (termostato)

$$Q_g = m C_g \Delta T = m C_g (T_2 - T_1) = 3,57 \cdot 10^5 \text{ J}$$

calore ceduto dal termostato

$$Q_g + Q_T = 0$$

calore assorbito da glicerina per il sistema isolato

$$\Rightarrow Q_g = -Q_T$$

$$\Delta S_g = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m C_g dT}{T} = m C_g \ln \frac{T_2}{T_1}$$

REV

bisogna considerare una trasf. rev. equivalente (non sappiamo se è revers.)

$$\delta Q = m C_g dT \quad \text{calore scambiato in una trasf. rev. equiv.}$$

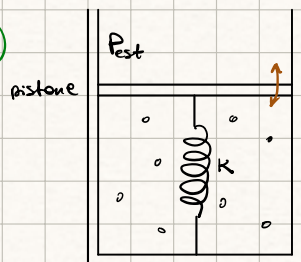
$$\Delta S_T = \int_{REV} \frac{\delta Q}{T_2} = \frac{1}{T_2} \int \delta Q = \frac{1}{T_2} Q_T$$

calore ceduto dal termostato
consideriamo un ISOTERMA equivalente (stesso stato iniziale, stesso stato finale)

$$\rightarrow \Delta S_U = \Delta S_f + \Delta S_T = mc_g \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - \frac{mc_g(T_2 - T_1)}{T_2} = 30,75 \text{ J/K}$$

perché $Q_T = -Q_f$

2)



$$\begin{aligned} V_0 &= 20 \text{ dm}^3 \\ n &= 1 \text{ mol (He)} \\ \text{He} &= \text{monoatomico} \\ l_0 &= 0 \\ \Delta T &= 100^\circ \text{C} \\ T_0 &= 25^\circ \text{C} \end{aligned}$$

$$Q = 2 \text{ kJ}$$

$$? \Delta V$$

$$? \Delta S$$

IRREVERSIBILE

$$\text{EQUILIBRIO MECCANICO: } \Sigma F_{\text{rest.}} = 0$$

$$\textcircled{1} \quad \text{Forza: } P_0 S = P_{\text{ext}} \cdot S + F_{\text{el}}^{(i)} \rightarrow P_0 V_0 = nRT_0$$

superficie

$$\textcircled{2} \quad P_1 S = P_{\text{ext}} \cdot S + F_{\text{el}}^{(f)} \rightarrow P_1 V_1 = nRT_1$$

S ↓

$$\begin{cases} P_0 = P_{\text{ext}} + \frac{F_{\text{el}}^{(i)}}{S} \rightarrow P_0 V_0 = nRT_0 \\ P_1 = P_{\text{ext}} + \frac{F_{\text{el}}^{(f)}}{S} \rightarrow P_1 V_1 = nRT_1 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \left(P_0 + \frac{F_{\text{el}}^{(i)}}{S}\right) V_0 = nRT_0 \\ \left(P_0 + \frac{F_{\text{el}}^{(f)}}{S}\right) V_1 = nRT_1 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} F_{\text{el}}^i &= k h_0 ; F_{\text{el}}^f = k h_1 \\ V_0 &= S \cdot h_0 ; V_1 = S \cdot h_1 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \left(P_0 + \frac{k h_0}{S}\right) S h_0 = nRT_0 \\ \left(P_0 + \frac{k h_1}{S}\right) S h_1 = nRT_1 \end{cases} \Rightarrow nR(T_1 - T_0) = P_0(V_1 - V_0) + K(h_1^2 - h_0^2) \quad (3)$$

$$Q = \Delta L + \Delta U \quad ; \quad \Delta U = n c_v \Delta T \quad (2)$$

$$\Rightarrow \delta L = p dV + dU_{\text{el}}$$

!! potenziale elastico della molla

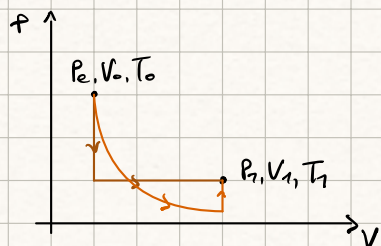
$$\Rightarrow L = P \Delta V + \frac{1}{2} K(h_1^2 - h_0^2) \quad (1)$$

$$(1) (2) \rightarrow * : Q = P \Delta V + \frac{1}{2} K(h_1^2 - h_0^2) + n c_v \Delta T \quad (4)$$

$$(3): K(h_1^2 - h_0^2) = nR\Delta T - p_e \Delta V \quad \rightarrow (4): Q = p_e \Delta V + \frac{1}{2} nR\Delta T - \frac{1}{2} p_e \Delta V + n \overset{\text{maest.}}{\frac{3}{2}R} \Delta T$$

$$= \frac{1}{2} p_e \Delta V + 2nRT$$

$$\Rightarrow \Delta V = \frac{2(Q - 2nRT)}{p_e} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 6,7 \text{ dm}^3 = 6,7 \text{ l}$$



per trovare la variaz. di entropia da stato iniziale a stato finale
usiamo 4n rev. eq.: isoterma + isocora

① ISOTERMA: $V_0 \rightarrow V_0 + \Delta V$

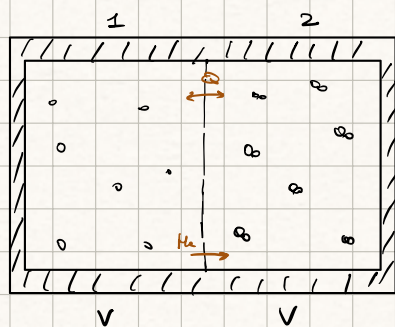
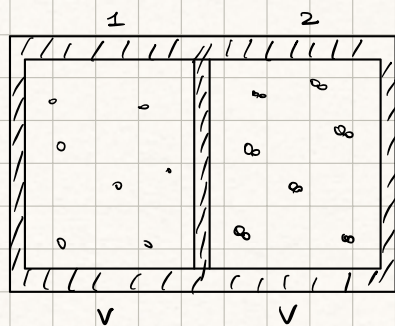
$$\Delta S_1 = \int_{\text{rev.}} \frac{\delta Q}{T} \stackrel{\substack{\int p dV \\ \delta Q = \delta W + \delta U \\ 0}}{=} \int \frac{p dV}{T} = \int \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} = nR \ln \left(\frac{V_0 + \Delta V}{V_0} \right)$$

② ISOCORA: $V_0 + \Delta V \rightarrow \text{cost}$
 $T_0 \rightarrow T_0 + \Delta T$

$$\Delta S_2 = \int_{\text{Rev.}} \frac{\delta Q}{T} \stackrel{\substack{\uparrow \\ \delta Q = \delta H + \delta U \\ 0}}{=} \int_{\text{Rev.}} \frac{nC_V dT}{T} = nC_V \ln \left(\frac{T_0 + \Delta T}{T_0} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \approx 6 \text{ J/K}$$

4)



$$n_1 = 1 \text{ mol (He)}$$

$$T_1 = 445 \text{ K}$$

$$n_2 = n_1 = 1 \text{ mol (N}_2\text{)}$$

$$T_2 = 280 \text{ K}$$

? T_{eq}
? ΔS

GAS PERFETTI

\rightarrow non interagiscono tra loro (Legge Dalton)

$$R = 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

$$\text{SIST. ISOLATO: } Q_1 + Q_2 = 0 \quad \Rightarrow Q_1 = -Q_2$$

$$Q_2 = \cancel{\Delta H_2} + \Delta U_2 = n_2 C_{V2} (T_{\text{eq}} - T_2)$$

\uparrow
 $\Delta V_2 = 0$ \uparrow biatomico $\frac{5}{2}R$

$$Q_1 = \cancel{\Delta H_1} + \Delta U_1 = n_1 C_{V1} (T_{\text{eq}} - T_1)$$

\uparrow mono $\frac{3}{2}R$

$$\text{He} \rightarrow \text{esp. libera: } \delta W_1 = \int_{V_0}^{\text{}} p dV$$

$$\Rightarrow T_{\text{eq}} = \frac{n_1 c_{v1} T_1 + n_2 c_{v2} T_2}{n_1 c_{v1} + n_2 c_{v2}} = \frac{3T_1 + 5T_2}{8} = 342 \text{ K}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

He N₂

$$\Delta S_2 = \int_{\text{Rev.}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\text{Rev.}} n_2 c_v \frac{dT}{T} = n_2 c_{v2} \ln\left(\frac{T_{\text{eq}}}{T_2}\right)$$

(esp. libera) $\delta Q = dU$

↳ irrev. \Rightarrow transf. rev. eq.: ISOCORA $\Delta V = 0$
 $T_2 \rightarrow T_{\text{eq}}$

$$\Delta S_1 = \int_{\text{Rev.}} \frac{\delta Q}{T} = n_1 R \ln\left(\frac{2V}{V}\right) + n_1 c_{v1} \ln\left(\frac{T_{\text{eq}}}{T_1}\right)$$

↳ tr. rev. eq.: ISOTERMA + ISOCORA
 $V \rightarrow 2V$ $T_1 \rightarrow T_{\text{eq}}$

$$\Rightarrow \Delta S = n_2 c_{v2} \ln\left(\frac{T_{\text{eq}}}{T_2}\right) + n_1 R \ln\left(\frac{2V}{V}\right) + n_1 c_{v1} \ln\left(\frac{T_{\text{eq}}}{T_1}\right) = 1.6 \text{ cal/K} = 6.7 \text{ J/K}$$

6) $n = 2 \text{ mol}$

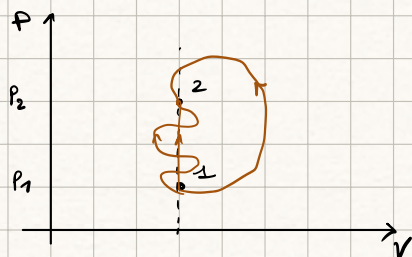
$P_1 = 10^6 \text{ Pa}$

$V_1 = 5 \text{ l}$

$P_2 = 3P_1$

$V_2 = V_1$

↳ "una trasferta."
 gas monoat.



Quali si possono trovare

1) Q \rightarrow NO \leftarrow ^{Rev.}irrev. perché lavoro \neq funz. di stato

2) ΔU \rightarrow Si perché è funz. di stato, e noi conosciamo st. ini. e final.

3) Q \rightarrow NO perché non sappiamo nulla sulla trasf.

4) ΔS \rightarrow Si perché funz. di st.

! conoscendo solo lo stato iniziale e lo stato finale possiamo trovare solo funzioni di stato

$$\Delta U = n c_v (T_2 - T_1) = n c_v \left(\frac{P_2 V_2}{\cancel{P_1} R} - \frac{P_1 V_1}{\cancel{P_1} R} \right) = 15 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \int_{\text{REV}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\text{REV}} \frac{n c_v dT}{T} = n c_v \ln\left(\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}\right) = 27.4 \text{ J/K}$$

ISOCORA