

Universo termodinamico

l'universo termodinamico per definizione e' un sistema isolato e per la

disuguaglianza di Clausius $\int_{Tr_{Gen}^{X_i}}^{X_f} \frac{dQ}{T} \leq \Delta S$ si dovra' sempre avere

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

Esempi di variazioni di entropia 1)

➤ trasformazioni *adiabatiche* non cicliche

un sistema che compie trasformazioni adiabatiche e' isolato termicamente

dall'ambiente circostante → l'ambiente non scambia calore con il sistema

ma solo lavoro → dal punto di vista termico l'ambiente non partecipa

alla trasformazione per cui $\Delta S_{amb} = 0$

per la disuguaglianza di Clausius

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{amb_{adiab}} + \Delta S_{sist_{adiab}} \geq 0$$



$$\Delta S_{sist_{adiab}} \equiv \Delta S_{univ}$$

ma in una adiabatica

$$\Delta S_{amb_{adiab}} = 0$$

se la trasformazione adiabatica **non ciclica** del sistema fosse

reversibile

irreversibile



$$\Delta S_{sist_{adiab}} = 0$$



$$\Delta S_{sist_{adiab}} > 0$$



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



$$\Delta S_{univ} > 0$$



le trasformazioni adiabatiche reversibili sono **isoentropiche**

Esempi di variazioni di entropia 2)

➤ sorgente (serbatoio) di calore

” sorgente di calore ” ➤ corpo che puo' scambiare una qualsiasi quantita'

di calore senza modificare la propria temperatura percio'

→ gli scambi di calore di una sorgente avvengono sempre in modo **isoterma**

la variazione di entropia di una sorgente a seguito dell'assorbimento

di calore Q a temperatura T risulta

$$\Delta S = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} = \frac{1}{T} \int_A^B (dQ)_{rev} = \frac{Q}{T}$$

Nota Bene : dovremmo scambiare il calore lungo una isoterma **reversibile**,
ma dato che lo scambio di calore **deve** avvenire a temperatura costante il
risultato e' comunque pari a Q/T

➤ scambio di calore tra due sorgenti (serbatoi) di calore

supponiamo di scambiare la quantità Q di calore tra due sorgenti poste a

temperature T_1 e T_2 con $T_2 > T_1$

la sorgente S_1 a temperatura T_1 acquista il calore $+Q$ e avrà

una variazione di entropia pari a
$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_1}$$

la sorgente S_2 a temperatura T_2 cede il calore $-Q$ e presenterà

una variazione di entropia pari a
$$\Delta S_2 = -\frac{Q}{T_2}$$

l'universo termodinamico e' costituito dalle due sole sorgenti quindi

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

e dato che $T_1 < T_2 \Rightarrow \Delta S_{univ} > 0$

come prevedibile in quanto il processo e' irreversibile

Esempi di variazioni di entropia 3)

➤ scambio di calore tra un corpo ed una sorgente

supponiamo di scambiare calore tra un corpo di massa m , calore specifico c costante e temperatura T_1 ed una sorgente posta a temperatura T_2

con $T_2 > T_1$

il processo e' **irreversibile** ma per calcolare la variazione di entropia dovremo

utilizzare trasformazioni **reversibili**

immaginiamo un processo in cui il corpo scambi calore con un'infinita'

di sorgenti poste a temperature molto vicine una all'altra ma via via crescenti

$$T_1, \quad T' = T_1 + dT, \quad T'' = T_1 + 2dT, \quad T''' = T_1 + 3dT, \quad \dots \quad T_2 - dT, \quad T_2$$

di modo che possiamo pensare che ogni scambio avvenga in modo isotermo

e di modo che T sia trattabile come una variabile indipendente che, cambia

con continuità a partire da T_1 → se il calore specifico del corpo è costante

con ciascuna sorgente viene scambiata reversibilmente la stessa quantità

infinitesima di calore $dQ = mcdT$

Nota Bene : ad ogni contatto con la sorgente a temperatura appena superiore viene scambiata la stessa quantità di calore $mcdT$ in quanto la differenza di temperatura tra le sorgenti è sempre pari a dT

$$\Rightarrow \Delta S_{corpo} = \int_{X_1}^{X_2} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} = \int_{T_1}^{T_2} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

la quantita' totale di calore scambiato dal corpo e'

$$Q = mc \int_{T_1}^{T_2} dT = mc(T_2 - T_1)$$

→ la quantita' totale di calore ceduta dalla sorgente sara' pari a $-Q$

$$\Rightarrow \Delta S_{sorg} = -\frac{mc(T_2 - T_1)}{T_2} = \frac{mc(T_1 - T_2)}{T_2}$$

e la variazione di entropia dell' universo sara'

$$\Delta S_{univ} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{mc(T_1 - T_2)}{T_2}$$

Nota Bene : ΔS_{univ} riesce sempre maggiore di zero, sia che $T_2 > T_1$ sia che $T_1 > T_2$

$$\Delta S_{univ} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{mc(T_1 - T_2)}{T_2} \quad \text{poniamo} \quad \frac{T_2}{T_1} = x \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{univ} = mc \left(\ln x + \frac{1}{x} - 1 \right)$$

mc e' una quantita' positiva \rightarrow per determinare i max e i min di ΔS_{univ}

facciamo lo studio della funzione $f(x) = \left(\ln x + \frac{1}{x} - 1 \right)$

$f'(x) = \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right)$ la derivata prima della funzione si annulla nel punto $x = 1$ ossia se $T_2 = T_1$

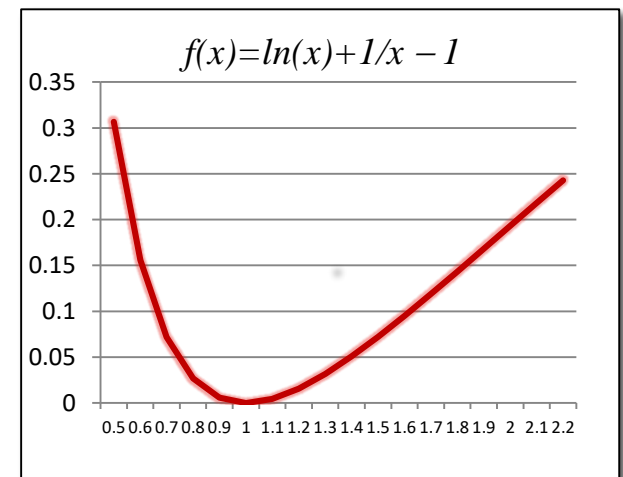
$f''(x) = \left(-\frac{1}{x^2} + \frac{2}{x^3} \right)$ la derivata seconda nel punto $x = 1$ e' positiva

quindi il punto $x = 1$ e' un punto di minimo assoluto

$$f(x=1) = \left(\ln 1 + \frac{1}{1} - 1 \right) \Rightarrow f(x=1) = 0$$

$\Delta S_{univ} > 0$ sia che $T_2 > T_1$ sia che $T_1 > T_2$

$\Delta S_{univ} = 0$ se e solo se $T_2 = T_1$



Esempi di variazioni di entropia 4)

➤ scambi di calore tra due corpi

due corpi, il primo di massa m_1 , calore specifico costante c_1 e temperatura T_1

ed il secondo di massa m_2 , calore specifico costante c_2 e temperatura T_2

con $T_2 > T_1$ vengono messi in contatto tra loro in un calorimetro dopo un certo tempo

i due corpi raggiungeranno una temperatura di equilibrio T_e intermedia tra T_1 e T_2

il primo corpo acquisterà il calore $Q = m_1 c_1 (T_e - T_1)$
il secondo corpo cederà il calore $-Q = -m_2 c_2 (T_2 - T_e)$ $\rightarrow T_e = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$

le variazioni di entropia sono

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_e} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} = m_1 c_1 \ln \frac{T_e}{T_1} > 0 \quad \text{e} \quad \Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_e} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} = m_2 c_2 \ln \frac{T_e}{T_2} < 0$$

l'intero processo è complessivamente irreversibile quindi

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad \text{e si deve avere} \quad \Delta S_{univ} > 0$$

Esempi di variazioni di entropia 5)

Transizioni di fase

durante i cambiamenti di fase avvengono scambi di calore la quantità di calore

scambiata per unità di massa è detta “**calore latente**” $\lambda = \frac{Q}{m}$

i cambiamenti di fase sono processi isotermi per cui $\Delta S = \frac{Q}{T}$ dunque

la variazione di entropia di m chilogrammi di una sostanza che cambia

fase alla temperatura T è $\Delta S = \frac{\lambda m}{T}$

Backup Slides