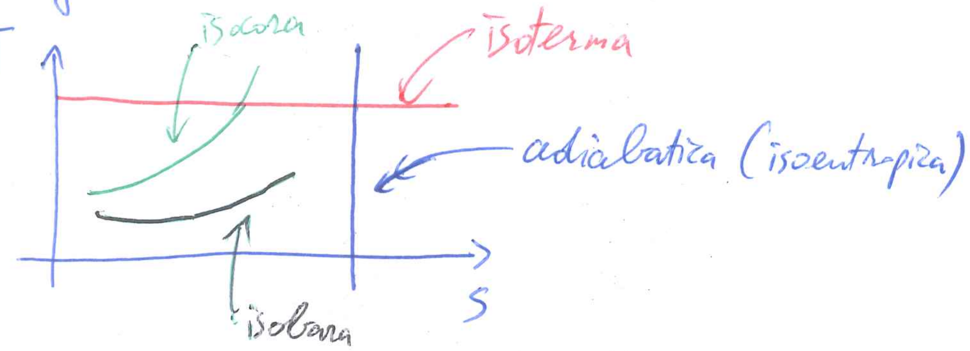
Possiamo rappresentare sul diagramma T-S tutte le trasformazioni viste finora



Isocora: $c_V = \frac{T}{n}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \rightarrow \left(\frac{dT}{T}\right)_V = \frac{(dS)_V}{nc_V} \rightarrow T = T_0 e^{\frac{\Delta S_V}{nc_V}}$

Isobara: $c_p = \frac{T}{n}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \rightarrow \left(\frac{dT}{T}\right)_p = \frac{(dS)_p}{nc_p} \rightarrow T = T_0 e^{\frac{\Delta S_p}{nc_p}}$

$c_p > c_V$

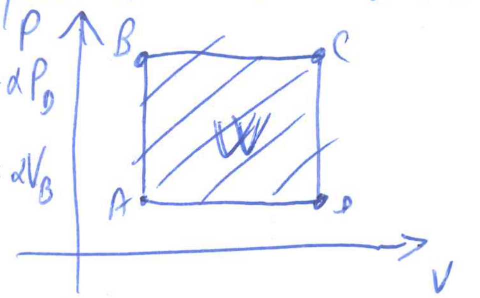
T aumenta di meno in un'isobara a parità di ΔS

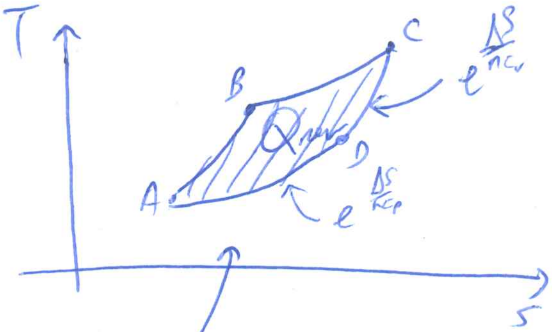
Esempio 1:

"Ciclo quadrato" : IC-IB-IC-IC

$P_B = P_C = \alpha P_A = \alpha P_D$

$V_C = V_D = \alpha V_A = \alpha V_B$





$$\begin{cases} \Delta S_{AB} = nc_V \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) = nc_V \ln\left(\frac{P_B}{P_A}\right) = nc_V \ln\alpha \\ \Delta S_{BC} = nc_p \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) = nc_p\left(\frac{V_B}{V_B}\right) = nc_p \ln\alpha \\ \Delta S_{CD} = nc_V \ln\left(\frac{T_D}{T_C}\right) = nc_V \ln\left(\frac{P_D}{P_C}\right) = -nc_V \ln\alpha \\ \Delta S_{DA} = nc_p \ln\left(\frac{T_A}{T_D}\right) = nc_p \ln\left(\frac{P_A}{P_D}\right) = -nc_p \ln\alpha \end{cases}$$

$$\Delta S_{A\to B\to C\to D\to A} = 0$$

Si può anche verificare

$$Q_{rev}^{R} = \oint dS\, T(S) = \oint dV P(V) = W$$

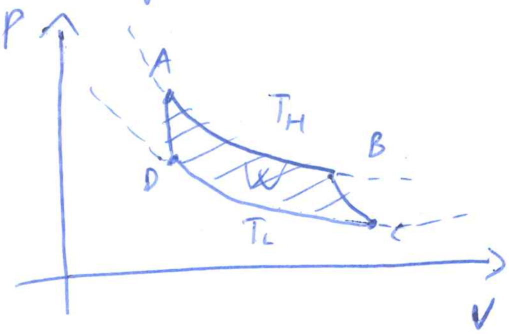
Esempio 2:

Ciclo di Carnot IT-AD-IT-AD

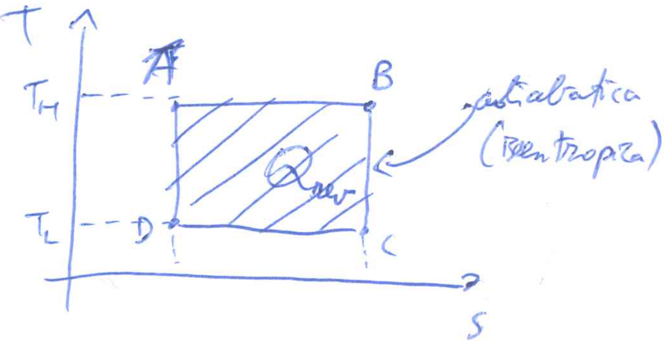
Ricordiamo da qualche lezione fa: $Q_{IN} = nRT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$ $Q_{OUT} = nRT_C \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$

$$\rightarrow Q = (T_H - T_C)\, nR\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$ ✓

verifichiamolo sul diagramma T-S!



$\Longrightarrow$



Giustamente $Q_{rev} = Q = W$ in quanto $\Delta U = 0$

reversibile

$$Q = \int dS\, T = \text{area quadrato} = \underbrace{\text{base}}_{\Delta S_{AB}} \times \underbrace{\text{altezza}}_{(T_H - T_L)}$$

$$dS_{AB} = \cancel{nc_V \frac{dT}{T}} + nR\frac{dV}{V} \longrightarrow \Delta S_{AB} = nR\int\frac{dV}{V} = nR\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$Q = (T_H - T_L)\, nR\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$ ✓

Entropia e Universo: entropia di un sistema isolato

S quantifica il "grado di irreversibilità" di un processo

Prendiamo un sistema e facciamo eseguire due trasformazioni:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow A$$

qualsiasi, anche irreversibile — Reversibile!

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} - \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} - \Delta S_{AB}$$

$B \to A$ reversibile, cambio segno dell'integrale

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{AB} \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}}$$

vale per qualsiasi trasformazione tra due stati generici A e B di un qualsiasi sistema

In forma differenziale

$$\boxed{dS \geq \frac{dQ}{T}}$$

per qualsiasi trasformazione infinitesima

Se la trasformazione è avvenuta isolando termicamente il sistema dall'ambiente $\delta Q = 0$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S \geq 0}$$

- trasformazione generica
- stati A,B arbitrari
- sistema generico (isolato)

In una qualsiasi trasformazione di un sistema isolato l'entropia non può <u>mai</u> (!) diminuire

$$\boxed{\Delta S_{universo} \geq 0}$$

(dato che l'Universo termodinamico è isolato per definizione!)

In ogni processo naturale l'entropia dell'Universo aumenta o al più resta costante (se il processo è reversibile)

→ di fatto è il secondo principio della termodinamica: legge di non-diminuzione dell'entropia dell'Universo, altrimenti si violerebbero gli enunciati di Kelvin-Planck e Clausius

~~Quindi in un certo senso~~

Quindi in un certo senso $\Delta S_{universo}$ misura quanto un processo sia lontano dall'essere reversibile

spontaneo

Esempi di $\Delta S \geq 0$

1) Espansione libera adiabatica di un gas ideale al solito

$$V_A \longrightarrow V_B > V_A$$

$$\Delta S_{sist} = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) > 0$$

nessun serbatoio coinvolto nella trasformazione

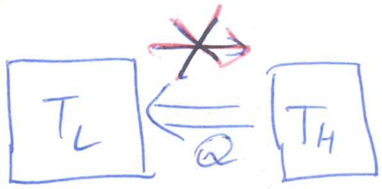
$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \cancel{\Delta S_{amb}}^{\,0} = \Delta S_{sist} > 0$$

2) Compressione libera

$$V_A \rightarrow V_B < V_A \qquad \Delta S_{sist} = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) < 0 \rightarrow \Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} < 0 \,!$$

viola l'enunciato di Kelvin-Planck, perchè potremmo riportarlo allo stato iniziale con un'espansione isoterma quasistatica → macchina monoterma! ← infatti nessuno ha mai visto una compressione libera spontanea!

3) Trasferimento spontaneo di calore tra due corpi (serbatoi) a temperature differenti



$|Q|$ va da T_H a T_L

$$\Delta S_{univ} = \underset{\substack{\uparrow \\ Q<0}}{\Delta S_H} + \underset{\substack{\uparrow \\ Q>0}}{\Delta S_L} = \int \frac{\delta Q}{T_L} - \int \frac{\delta Q}{T_H} = -\frac{Q}{T_L} + \frac{Q}{T_H} = Q\left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H}\right)$$

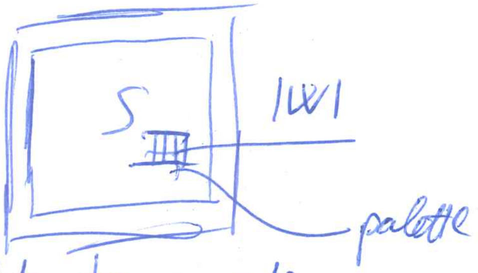
infinitesimali e quindi reversibili, quasi-statici

$$\Delta S_{univ} = Q\left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H}\right) \geq 0 \quad \text{dato che } T_L \leq T_H \,!$$

Nota:

- $\Delta S_H < 0$ ma questo viene compensato da $|\Delta S_L| > |\Delta S_H|$ di modo che la variazione di entropia **totale** sia ≥ 0!
- Se il calore fluisse da T_L a T_H avremmo $\Delta S \propto \frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_L} < 0 \rightarrow$ mai visto in Natura!

4) Dissipazioni interne



$T_A \to T_B$

isolato termicamente
a pressione costante

$$\Delta S_{AB} = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} \overset{\text{lungo una trasformazione reversibile}}{=} \int \frac{n c_p \, dT}{T} = n c_p \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$$

isobara quasistatica (non è detto che la trasformazione effettivamente lo sia!)

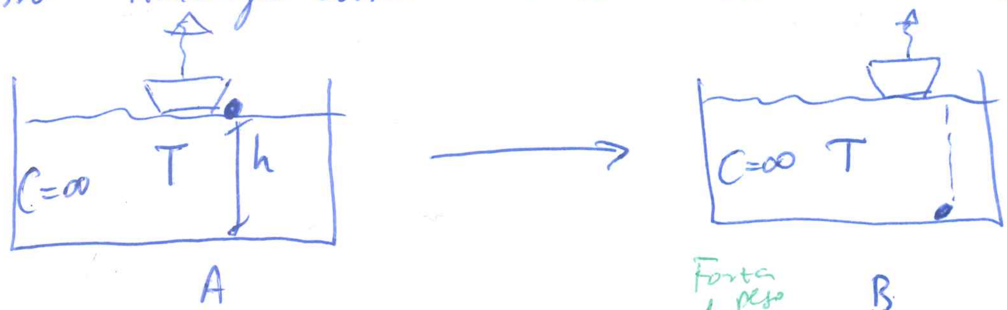
no serbatoi, sistema isolato termicamente

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \cancel{\Delta S_{amb}}^{\,0} = \Delta S_{sist} = n c_p \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$$

$\Delta S_{univ} > 0$ se $T_B > T_A$ → sistema si scalda, infatti non si è mai visto il caso dove un sistema dissipa spontaneamente la sua energia interna raffreddandosi ed andando a compiere lavoro su un apparato!!!

5) Sasso che cade in un lago

Lago di fatto è un serbatoio termico (capacità termica molto più alta del sasso) quindi $T_A = T_B$ (ma non è detto che T_{sasso} rimanga costante durante la caduta!)



Ambiente ha assorbito $|Q| = W \overset{\text{Forza peso}}{=} mgh$

$$\Delta S_{AB} = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} \overset{\text{Isoterma quasistatica}}{=} \frac{1}{T} \int \delta Q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} \qquad Q_{rev} = Q = W = mgh$$

$$\Delta S_{AB} = \frac{mgh}{T} > 0$$

stato termodinamico immutato

$$\Delta S_{univ} = \cancel{\Delta S_{sasso}}^{\,0} + \Delta S_{ambiente} = \frac{mgh}{T} > 0 \to \boxed{\Delta S_{univ} > 0 \text{ !!!}}$$