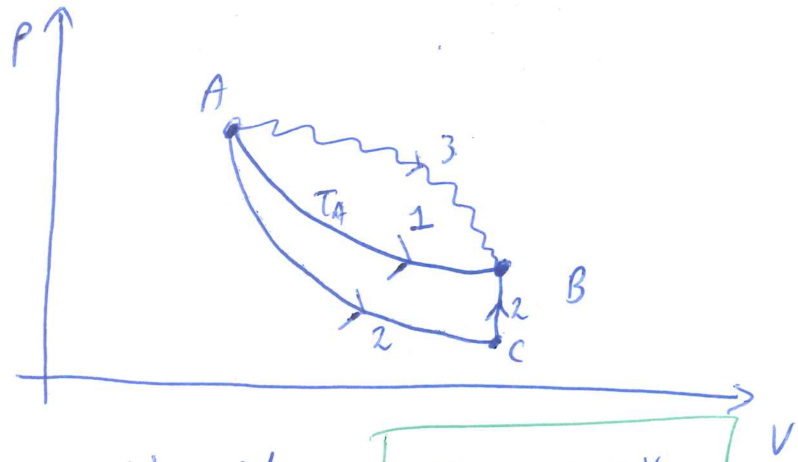
Cerchiamo di capire meglio il significato di S considerando una isoterma quasistatica

$$S(T,V) = nC_V \ln T + nR\ln V + \text{const} \underset{T_B=T_A}{\Longrightarrow} \Delta S = nR\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Quindi l'entropia (a temperatura fissata) aumenta proporzionalmente al logaritmo del volume

<u>Nota</u>: ΔS è la stessa per <u>qualsiasi</u> trasformazione connetta gli stati di equilibrio, anche se irreversibile, appunto perché funzione di stato!

<u>Esempio</u>:



<u>1</u>: Isoterma già vista $\boxed{\Delta S_{AB} = nR\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}$

<u>2</u>: adiabatica + isocora

Ramo adiabatico $\quad PV^\gamma = \text{const} \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}$ $\quad \gamma > 1$

$$T_C V_C^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1} \underset{V_C=V_B}{\Longrightarrow} T_C = T_A\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1} < T_A = T_B \qquad \frac{T_B}{T_C} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1}$$

$\Delta S_{AC} = 0$ dato che $\delta Q = 0$ per definizione $\longrightarrow$ ~~$S = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$~~ $\Delta S_{AC} = \int_A^C \frac{\delta Q}{T} = 0$

Ramo isocoro

$V_B = V_C \qquad S(T,V) = nC_V \ln T + nR\ln V + \text{const}$

$$\Rightarrow \Delta S_{BC} = nC_V \ln\frac{T_B}{T_C} = nC_V \ln\left[\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1}\right] =$$

$$= nC_V(\gamma-1)\ln\frac{V_B}{V_A} = nR\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \qquad \boxed{\Delta S_{A\to C\to B} = nR\ln\frac{V_B}{V_A}}$$

~~$\gamma = \frac{c_P}{c_V} \quad c_V(\gamma-1) = c_V\left(\frac{c_P}{c_V}-1\right)$~~ $\gamma = \frac{c_P}{c_V} \qquad \gamma - 1 = \frac{c_P - c_V}{c_V} = \frac{R}{c_V} \qquad c_V(\gamma-1) = c_V\frac{R}{c_V} = R$

3: espansione libera adiabatica <u>non</u> quasistatica, irreversibile

$T_A, V_A \longrightarrow V_B$ Si osserva che T non cambia (esperimento di Joule)

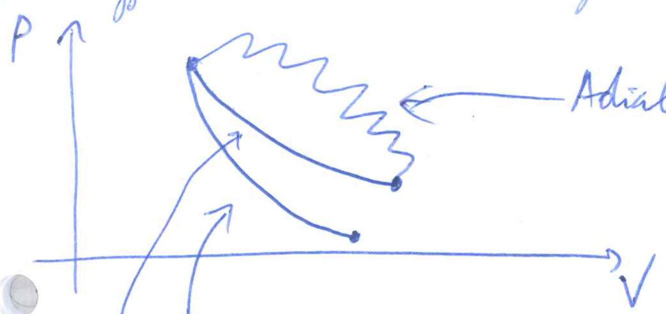
Quindi di nuovo $\Delta S_{AB,irrev} = nR\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$ anche se durante la trasformazione P, V, T <u>non</u> sono determinate

<u>Attenzione</u>: <u>NON</u> posso prendere $\int \frac{\delta Q}{T}$ lungo trasformazione irreversibile per calcolare ΔS (T non è neanche definita!)

verrebbe 0 lungo espansione libera adiabatica

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

ΔS deve essere calcolato SEMPRE E SOLAMENTE usando il suo differenziale esatto lungo una trasformazione reversibile



Adiabatica irreversibile, espansione libera
<u>necessariamente</u> $\Delta S = nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

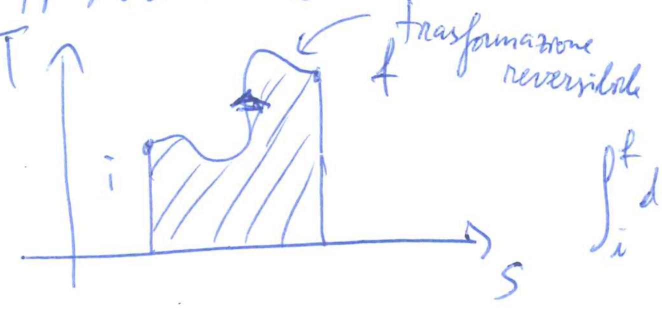
Adiabatica reversibile $\Delta S = 0$

Isoterma reversibile $\Delta S = nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

<u>Diagrammi entropici</u>

$\delta Q_{rev} = TdS$ suggerisce di usare diagramma T-S per rappresentare scambi termici reversibili

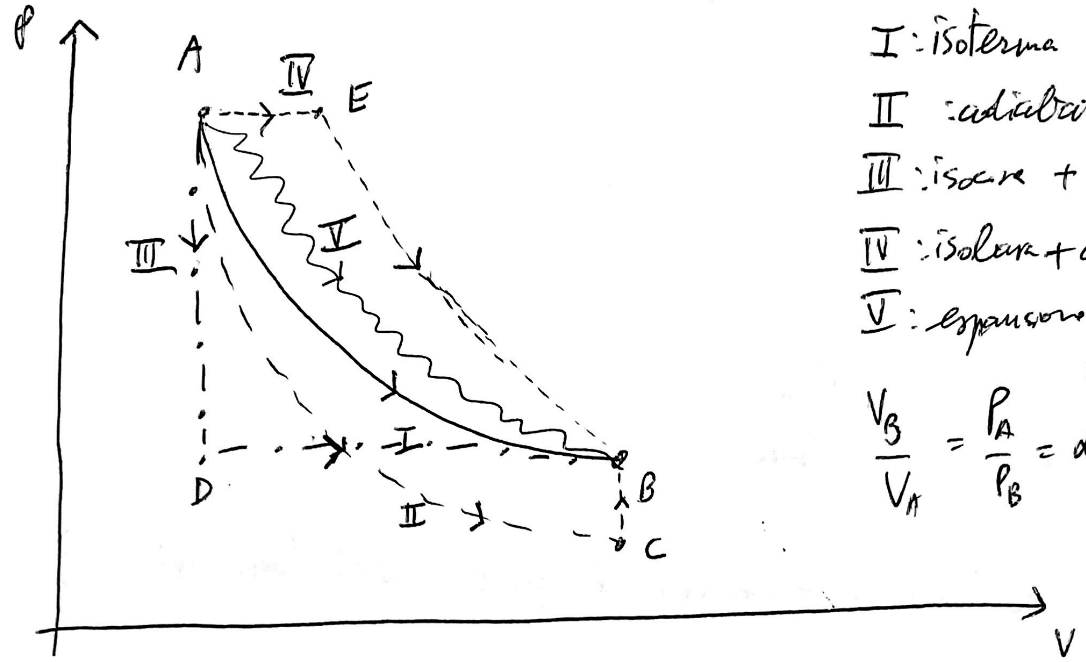
→ o coordinate simili al posto di T



$$\int_i^f dS\, T = Q^{rev}$$

↳ area sottesa dal ramo T-S: totale Q scambiato reversibilmente

Calcolo di ΔS in 5 modi diversi



I: isoterma
II: adiabatica + isocora
III: isocora + isobara
IV: isobara + adiabatica
V: espansione libera adiabatica

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{P_A}{P_B} = \alpha$$

I: isoterma

$$dS = nc_v \cancel{\frac{dT}{T}}^{\,dT=0} + nR\frac{dV}{V} = nR\frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_A^B dS = nR\int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = \boxed{nR\ln\alpha}$$

II: adiabatica + isocora

adiabatica $\Delta S = 0$ perchè $\delta Q_{rev} = 0$

isocora $\quad dS = nc_v\frac{dT}{T} + nR\cancel{\frac{dV}{V}}^{\,dV=0} = nc_v\frac{dT}{T}$

$$\Delta S = \int_C^B dS = nc_v\int_{T_C}^{T_B} \frac{dT}{T} = nc_v \ln\left(\frac{T_B}{T_C}\right)$$

Essendo $A \to C$ adiabatica $\quad T_C V_C^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1} \xRightarrow[V_C = V_B]{} T_C V_B^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$

$$\xRightarrow[T_A = T_B]{} T_C V_B^{\gamma-1} = T_B V_A^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_B}{T_C} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \alpha^{\gamma-1}$$

$$\ln\left(\frac{T_B}{T_C}\right) = \ln\left(\alpha^{\gamma-1}\right) = (\gamma-1)\ln\alpha = \left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right)\ln\alpha = \left(\frac{c_p - c_v}{c_v}\right)\ln\alpha = \frac{R}{c_v}\ln\alpha$$

$$\Rightarrow nc_v \ln\left(\frac{T_B}{T_C}\right) = n\cancel{c_v}\frac{R}{\cancel{c_v}}\ln\alpha = \boxed{nR\ln\alpha}$$

III: isocora + isobara

isocora $A \to D$: $dS = nc_v \frac{dT}{T} + nR \cancel{\frac{dV}{V}}$ $dV=0$

isobara $D \to B$: $dS = nc_p \frac{dT}{T} - nR \cancel{\frac{dP}{P}}$ $dP=0$

$$\Delta S_{AD} = \int_A^D dS = nc_v \int_{T_A}^{T_D} \frac{dT}{T} = nc_v \ln\left(\frac{T_D}{T_A}\right)$$

$$\Delta S_{DB} = \int_D^D dS = nc_p \int_{T_D}^{T_B} \frac{dT}{T} = nc_p \ln\left(\frac{T_B}{T_D}\right)$$

$$\frac{T_D}{T_A} = \frac{P_D}{P_A} = \frac{P_B}{P_A} = \frac{1}{\alpha} \quad e \quad \frac{T_B}{T_D} = \frac{V_B}{V_D} = \frac{V_B}{V_A} = \alpha$$

$$\Rightarrow \Delta S = nc_v \ln\left(\frac{1}{\alpha}\right) + nc_p \ln\alpha = -nc_v \ln\alpha + nc_p \ln\alpha = n(c_p - c_v)\ln\alpha = \boxed{nR\ln\alpha}$$

IV: isobara + adiabatica

isobara $A \to E$: $dS = nc_p \frac{dT}{T} - nR \cancel{\frac{dP}{P}}$ $dP=0$

$$\Delta S_{AE} = \int_A^E dS = nc_p \int_{T_A}^{T_E} \frac{dT}{T} = nc_p \ln\left(\frac{T_E}{T_A}\right)$$

$$\begin{cases} P_A V_A = nRT_A \\ P_E V_E = P_A V_E = nRT_E \end{cases} \Rightarrow \frac{T_E}{T_A} = \frac{V_E}{V_A} \Rightarrow \Delta S_{AE} = nc_p \ln\left(\frac{V_E}{V_A}\right)$$

Essendo $E \to B$ adiabatica $P_A V_E^\gamma = P_E V_E^\gamma = P_B V_B^\gamma \Rightarrow P_A V_E^\gamma = P_B V_B^\gamma \overset{P_A V_A = P_B V_B}{=} \frac{P_A V_A}{V_B} V_B^\gamma \Rightarrow V_E^\gamma = V_A V_B^{\gamma-1}$

$$V_E^\gamma V_A^{-\gamma} = V_A V_A^{-\gamma} V_B^{\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{V_E}{V_A}\right)^\gamma = V_A^{1-\gamma} V_B^{\gamma-1} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_E}{V_A} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\Delta S_{AE} = nc_p \ln\left(\frac{V_E}{V_A}\right) = nc_p \frac{\gamma-1}{\gamma} \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \quad \text{ma} \quad \frac{\gamma-1}{\gamma} = \frac{\frac{c_p}{c_v} - 1}{\frac{c_p}{c_v}} = \frac{R}{c_v} \Big/ \frac{c_p}{c_v} = \frac{R}{c_p}$$

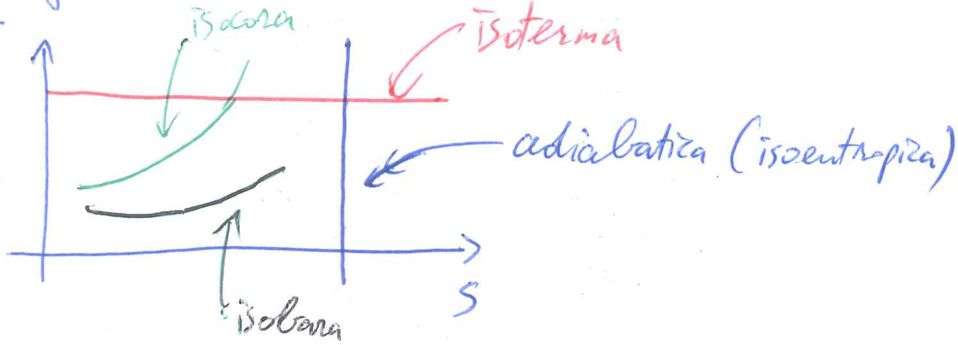
$$\Rightarrow \Delta S_{AE} = nc_p \frac{R}{c_p} \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = nR\ln\alpha$$

$$\Delta S = \Delta S_{AE} + \cancel{\Delta S_{EB}}^{=0} = \Delta S_{AE} = \boxed{nR\ln\alpha}$$

V: espansione libera adiabatica

DEVE essere $\Delta S = \boxed{nR\ln\alpha}$ per quanto visto negli altri 4 casi!

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

$c_p \geq c_V$

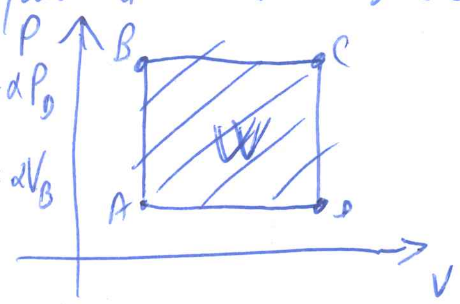
T aumenta di meno in un'isobara a parità di ΔS

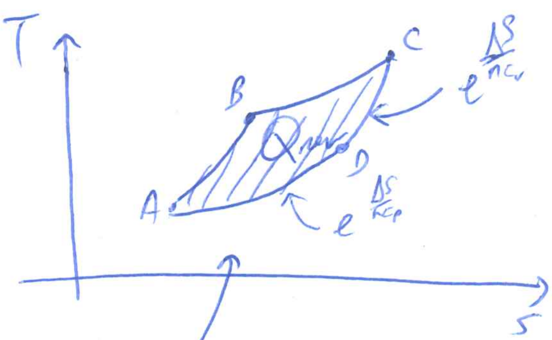
Esempio 1:

"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

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

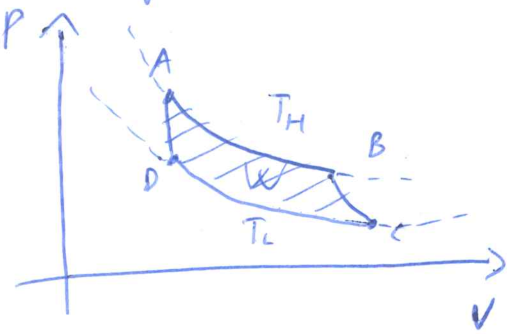
Esempio 2:

Ciclo di Carnot IT-AD-IT-AD

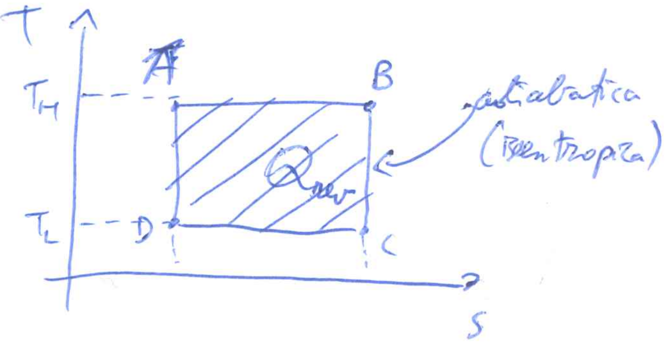
Ricordiamo da qualche lezione fa: $Q_{IN} = nRT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$ $Q_{OUT} = nRT_C \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$

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

verifichiamolo sul diagramma T-S!



$\Longrightarrow$



Giustamente $Q_{rev} = Q = \mathcal{W}$ 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→A reversibile, cambio segno dell'integrale

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

vale per <u>qualsiasi</u> trasformazione tra due stati generici A e B di un qualsiasi sistema