

Introduzione

Due tipologie di problemi associati
al 2° principio della T.D.

1) - Calcolo di rendimento

su cicli termodinamici

→ c'è suff. acquisizione di informazioni
con il calcolo delle funzioni
termodin., T.D.

isocora

$$W=0$$

$$\Delta U = Q = n C_V \Delta T$$

isobara

$$Q = n C_p \Delta T \quad W = n R \Delta T$$

$$\Delta U = n C_V \Delta T$$

isot.

$$W = Q = n R \ln(V_B/V_A) \quad \text{rev.}$$

Adiab.

$$Q=0$$

$$W = \Delta U = n C_V \Delta T$$

Isolette

$$pV = nRT$$

$$\text{e } pV^\gamma = \text{cost se adiab.}$$

2) Calcolo delle variazioni di entropia
associate alle transf. term.

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{stst}} + \Delta S_{\text{amb.}}$$

→ In un ciclo $\Delta S_{\text{stst}} = 0$ ma solo $\Delta S_{\text{amb.}}$

→ impariamo il calcolo delle variazioni di
entropia con esempi / problemi specifici

Compendio. I problemi associati al secondo principio sono, in generale, di due tipi:

1) Problemi che richiedono il calcolo del lavoro e del rendimento di un ciclo: Si dovrà in generale calcolare il calore assorbito e ceduto durante il ciclo e ricavare: $\eta = W/Q_A$ o $\xi = Q_F/|W|$ con $W = Q_C + Q_A$ e Q_F calore assorbito dalla sorgente più fredda nel frigorifero. Per il calcolo del calore scambiato nelle singole trasformazioni si fa riferimento al 1° principio della termodinamica e alle relazioni per Q , W e ΔU per le singole trasformazioni. Si ricordi che Q_A e Q_C sono definiti come somma del calore scambiato con sorgenti con cui lo scambio netto di calore in un ciclo è globalmente positivo o globalmente negativo. Per macchine reversibili a due sorgenti: $\eta = 1 - T_1/T_2$ e $\xi = T_F/\Delta T$.

2) Problemi che richiedono il calcolo della variazione di entropia in una sequenza di trasformazioni: Secondo definizione, si dovrà calcolare l'integrale di Clausius lungo una trasformazione reversibile che connette lo stato finale e lo stato iniziale del sistema. Alcune regole generali sono:

a) Trasformazioni adiabatiche reversibili:

$$\Delta S = 0$$

b) Trasformazioni isoterme: La variazione di entropia è calcolabile lungo una trasformazione reversibile a $T = \text{cost.}$, che connette lo stato finale a quello iniziale. Affinché gli stati siano i medesimi, la quantità di calore Q scambiata nella trasformazione reversibile deve coincidere con la quantità di calore scambiata nella trasformazione in esame. Dunque: $\Delta S = Q/T$. Sono trasformazioni a T costante:

- Scambio termico con una sorgente o pozzo di calore: $\Delta S = Q/T$
- Trasformazione di fase ($Q = \lambda m$): $\Delta S = \lambda m/T$
- Isoterma di un gas ideale ($\Delta U = 0$, $Q = W = nRT \ln(V_B/V_A)$): $\Delta S = nR \ln(V_B/V_A)$

c) Trasformazioni isocore: Poiché $W = 0$, in una trasformazione reversibile che connette lo stato iniziale e finale si ha $dQ = dU$. Dunque, la variazione di entropia è calcolabile dalla relazione:

$$\Delta S = \int_A^B (dU/T).$$

- Scambi di calore con corpi incompressibili: ($dU = dQ = C_T dT$): $\Delta S = C_T \ln(T_B/T_A)$
- Isocora di un gas ideale: $\Delta S = nC_V \ln(T_B/T_A)$

d) Trasformazione generica di un gas ideale: Per ogni trasformazione reversibile vale, in virtù del primo principio della termodinamica, $dQ/T = (dU + p dV)/T$. Dunque la variazione di entropia è:

$$\Delta S = nC_V \ln(T_B/T_A) + nR \ln(V_B/V_A)$$

e) Variazione di entropia dell'universo in un ciclo: $\Delta S_U = \Delta S_{\text{Sist.}} + \Delta S_{\text{Amb.}}$

A seconda del ciclo, potrà essere conveniente usare uno di questi due metodi (equivalenti):

1. In un ciclo $\Delta S_{\text{Sist.}} = 0$ (l'entropia è una funzione di stato), dunque $\Delta S_U = \Delta S_{\text{Amb.}}$, dove $\Delta S_{\text{Amb.}}$ è la somma delle variazioni di entropia dell'ambiente di tutte le trasformazioni del ciclo.
2. In ogni trasformazione reversibile $\Delta S_U^{\text{rev}} = 0$, dunque $\Delta S_U = \Delta S_{\text{Sist.}}^{\text{irr}} + \Delta S_{\text{Amb.}}^{\text{irr.}}$, cioè è sufficiente calcolare la variazione di entropia del sistema e dell'ambiente delle sole trasformazioni irreversibili

Problema 1 :



$T_2 \text{ e } T_1 = \text{cost}$
(sono sorgenti o pozzi)

- Variazione di entropia di ciascuno e dell'univ. Termodin.

$$\Delta S_u = \Delta S_2 + \Delta S_1$$

- Processo iner., ma proc. rev. equiv.,
scambio di calore $Q = \int dQ_{\text{rev}}$ 2 $T = \text{cost}$

$$\Delta S_i = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T_i} = \frac{1}{T_i} \int (dQ_{\text{rev}})$$

dove connettere gli stessi
stati - quindi t.c. $\int dQ_{\text{rev}} = Q$
scambiato -

$$\Rightarrow Q_1 = Q \quad \text{calore assorbito da } T_1 < T_2$$

$$Q_2 = -Q \quad \text{calore ceduto da } T_2 > T_1$$

$$\Delta S_u = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) > 0$$

La variazione di entropia $\Delta S_u > 0$ per il
passaggio spontaneo di calore da temp. T_2 a T_1

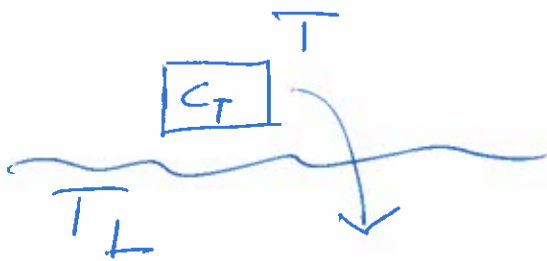
Nota : Kubry singolare che

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{irr}}}{T}$$

ma si noti che $Q_{\text{irr}} = Q_{\text{rev}}$
se $T = \text{cost}$ - (le box a $T = \text{cost}$)

Problema / Esempio 2

Equilibrio termico e variazioni di entropia dell'universo ~~tra~~ un corpo C di temperatura T e capacità termica $C_T = c_s m$ e un pozzo di calore a temp. costante T_L (esempio corpo gettato in un lago) -



$T_{eq} = T_L$ - temp. di equilibrio coincide con la temp. del pozzo di calore $T_L = \text{cost}$

Durante la transf. il corpo C scambia la quantità di calore

$$Q_c = C_T (T_L - T)$$

con $Q_c > 0$ (assorbito) se $T_L > T$

e $Q_c < 0$ (ceduto) se $T_L < T$

Problema 4

* Variazioni di entropia nell'esp. ^(adiabatica) libera
di un gas
PROCESSO SPONT.



$$V_f = 2V_i$$
$$T_f = T_i$$

$dQ = 0$
ma la transf. è
irreversibile -

devi calcolare l'entropia su una transf.
quasi che connette gli stessi stati

* È una isoterma - ma vediamo il prob.
generale -

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + p dV}{T}$$

$$= nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} = \int_{T_A}^{T_B} nC_V \frac{dT}{T} + \int_{V_A}^{V_B} nR \frac{dV}{V}$$

$$= nC_V \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

→
Espansione
libera

$$T_f = T_i$$

isoterma ; $\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$

isocora $\Delta S = nC_V \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right)$

isobara $\Delta S = nC_P \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right)$ dim.

adiab. rev. $dq = 0$ $\Delta S = 0$

Esp. libera $\Delta S_u = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$

La condition $\Delta S_u \geq 0$ comporta

che $V_B \geq V_A$ — non ci può essere
una compressione
spontanea di un gas
(sarebbe incompatibile con il II principio
della Termodinamica)

Il pozzo di calore a $T_L = \text{cost}$ assorbe o cede il calore:

$$Q_L = -Q_C$$

La variazione di entropia dell'universo è

$$\Delta S_u = \Delta S_c + \Delta S_L$$

$$\Delta S_c = \int_T^{T_L} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} = C_T \int_T^{T_L} \frac{dT}{T} = C_T \ln \left(\frac{T_L}{T} \right)$$

trasf. isocora ($W=0$) rev. che
connette gli stati iniziale e finale

$$\Delta S_L = \frac{Q_L}{T_L} = - \frac{C_T (T_L - T)}{T_L}$$

trasf. isoterma a temp. $T_L = \text{cost}$

$$\Delta S_u = C_T \left[\ln \left(\frac{T_L}{T} \right) - 1 + \frac{T}{T_L} \right]$$

$\Delta S_u = 0$ se $T = T_L$, cioè se il
corpo è in equilibrio già
nello stato iniziale.

Per $T \neq T_L$, studiamo il segno di ΔS_u .

Il modo più semplice è studiare la funzione $\Delta S_u(T) = C_T \left[\ln\left(\frac{T_L}{T}\right) - 1 + \frac{T}{T_L} \right]$ al variare di T .

Calcoliamo la derivata rispetto a T

$$\frac{d\Delta S_u}{dT} = -\frac{T}{T_L} \frac{T_L}{T^2} + \frac{1}{T_L} = \frac{1}{T_L} - \frac{1}{T} = \frac{T - T_L}{T_L T}$$

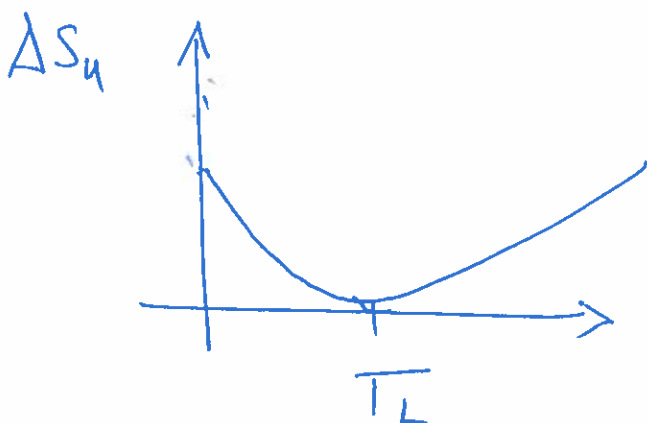
Poiché $T_L > 0$ e $T > 0$ (sono temp. nella scala ^{della derivata} assoluta), il segno dipende dal segno di $\Delta T = T - T_L$.

Derivata nulla per $T = T_L$

" positiva $T > T_L$ (funzione crescente)

" negativa $T < T_L$ " decrescente

$T = T_L$ è un minimo di $\Delta S_u(T)$



$\Delta S_u \geq 0$ per ogni valore di T iniziale

Esercizio numerico

Calcolare ΔS_u per i casi

$$M = 1.0 \text{ kg}$$

$$c_s = 5.0 \text{ kJ/(kg K)}$$

$$T_L = 300 \text{ K}$$

$$T_o = 280 \text{ K} \quad \text{e} \quad \bar{T}_o = 320 \text{ K}$$

== Nota:

Dimostrazione alternativa che $\Delta S_u \geq 0$:

- Per ogni trasf. infinitesima ad una variazione dT della temp. del corpo corrisponde un calore scambiato $dQ_c = C_T dT = -dQ_s$ e una variazione di entropia

$$dS_c = C_T \frac{dT}{T} \quad ; \quad dS_L = -C_T \frac{dT}{T_L}$$

- Segue che:

$$dS_u = C_T \left(\frac{T_L - T}{T T_L} \right) dT$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{se } T_L > T \Rightarrow dT > 0 \text{ temp. del corpo} \\ \text{cresce (assorbe calore)} \\ \text{se } T_L < T \Rightarrow dT < 0 \text{ temp. del corpo} \\ \text{diminuisce} \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S_u \geq 0$$

LAVORO INUTILIZZATO IN UN CICLO TERMICO A DUE SORGENTI

Problema 11 - di Ulteriori
Pb. sulla termodinamica

- Sia M una macchina che lavora tra le sorgenti T_2 e T_1 , ~~attraverso~~ assorbendo calore Q_2 da T_2 ($T_2 > T_1$)
- Sia R una macchina reversibile tra le medesime sorgenti, che ~~attraverso~~ assorbe Q_2 da T_2 -
- Nel ciclo reversibile $\Delta S_u = 0$
- Nella macchina generica $\Delta S_u = \Delta S_{amb} \geq 0$
(Si ricordi che $\Delta S_{sist} = 0$ in un ciclo)

Dimostrare che: $T_1 \Delta S_u = W_R - W_M$ (**)

La quantità ~~W_M~~ $T_1 \Delta S_u$ è detta lavoro inutilizzato nel ciclo e corrisponde alla quantità di calore ^{additional} che non viene convertita in lavoro dalla macchina M e viene trasferito alla sorgente fredda -

$$T_1 \Delta S_u = Q_1^R - Q_1^M > 0 \quad (Q_1^M > Q_1^R)$$

Dimostriamo (**):

$$\Delta S_u = - \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right)$$

con $Q_1 \leq 0$ calore ceduto alla sorg. $T_1 = \text{cost}$
dalla macchina M

$Q_2 \geq 0$ calore assorbito dalla sorg. $T_2 = \text{cost}$
dalla macchina N

il segno negativo compare perché i calori scambiati dall'ambiente hanno segno opposto a quelli scambiati dal sistema

Dunque $-Q_1 > 0$ per l'ambiente
 $-Q_2 < 0$ per l'ambiente

Possiamo manipolare l'espressione:

$$T_1 \Delta S_u = - \left(Q_1 + Q_2 \frac{T_1}{T_2} \right) = - \left(Q_1 + Q_2 - Q_2 + Q_2 \frac{T_1}{T_2} \right)$$

$$T_1 \Delta S_u = - (Q_1 + Q_2) + Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right)$$

$$T_1 \Delta S_u = - W^M + \cancel{Q_2} Q_2 \eta_R$$

$$T_1 \Delta S_u = W^R - W^M \quad \text{c.v.d.}$$

Problema 12

Calcolare ΔS_u per una compressione irrev. di un gas a contatto con una sorg. a tem. T_0

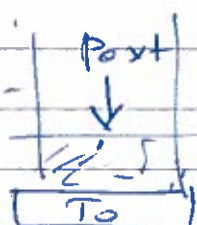
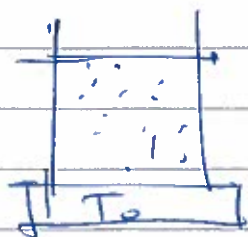
Stato iniziale

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$V = 22.4 \text{ l}$$

$$T_0 = 273 \text{ K}$$

Compressione sotto azione di $p_{\text{ext}} = 3 p_i = \text{cost}$



Soluzione:

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{srg}}$$

$$\Delta S_{\text{gas}} = nR \log \frac{V_f}{V_i} \quad - \text{all'equilibrio } T_f = T_0$$

$$= - 8.31 \text{ J/K} \ln(3) = - 9.12 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{srg}} = \frac{Q}{T} > 0$$

Q calore attribuito
alla sorgente

- Poichè per il gas $T_f = T_0 \Rightarrow \Delta U = 0$
sempre dal primo principio

$Q_{\text{gas}} = +L$ il gas cede alla sorgente un

calore pari al lavoro compiuto dalla
pressione esterna

$$\Delta S_{\text{sys}} = - \frac{L}{T_0} = - \frac{p_{\text{ext}} \Delta V}{T_0}$$

$$= - 3 \frac{p_i (V_i/3 - V_i)}{T_0}$$

$$= 2 \frac{p_i V_i}{T_0} = 2R = 16.6 \text{ J/K}$$

poiché V_i = volume occupato da 1 mol
a temp T_0 , p_i è la p. atm.
quindi $\frac{p_i V_i}{T_0} = R$

$$\Delta S_u = (-9.12 + 16.6) \text{ J/K} = 7.5 \text{ J/K} > 0$$

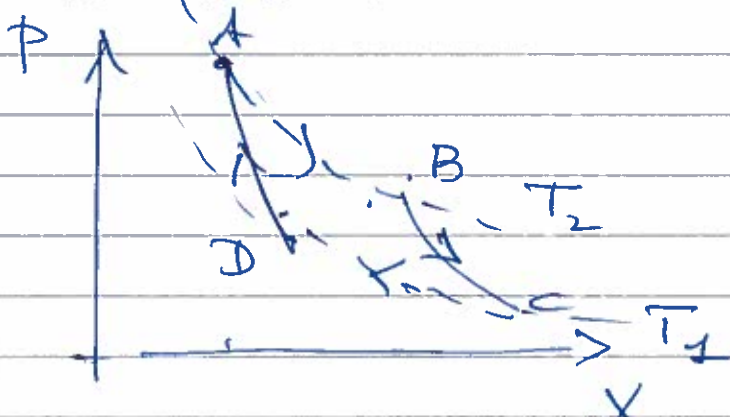
Problema 13 : (15,2 Meucciini)

* Rendimento di ciclo di Carnot rev.
tra $T_1 = 300\text{ K}$ e $T_2 = 800\text{ K}$

* Rendimento di ciclo di Carno irrev.,
tra $T_1 = 300\text{ K}$ e $T_2 = 800\text{ K}$

- con AB: isot. con p_{ext} bruscam. diminuita
- BC: adiab, revers.
- CD: isot con p_{ext} bruscam. raddopp
- DA: adiab reversibile

~~* Variabili di~~



- Adiab. $Q = 0$ non sono rilevanti
per il calcolo del rendimento.

- Isoterme: AB: $L_{AB} = Q_{AB} > 0$ assorbito

$$Q_A = L_{AB} = p_{\text{ext}} \Delta V = \frac{p_A}{2} (2V_A - V_A) \\ = \frac{1}{2} p_A V_A = \frac{1}{2} n R T_2$$



$$Q_{CD} = W_{CD} = 2p_c \left(\frac{V_c}{2} - V_c \right) \rightarrow$$

$$= -p_c V_c = -nRT_1$$

Efficiency: $\eta = 1 + \frac{Q_c}{Q_A} =$

$$= 1 - \frac{nRT_1}{\frac{2nRT_2}{2}} =$$

$$= 1 - \frac{2T_1}{T_2} = 1 - \frac{800K}{1600K} = 0.5$$

$$\eta_c = 1 - \frac{300}{900} = 1 - \frac{1}{3} \approx 0.667$$

Problema 14

- * Calcolare la variazione di entropia dell'universo per il ciclo del Pb - ~~8~~
 - assumendo scambi con sorg. a T_{calt} e T_{fria} e $\mu = 1 \text{ mol gas monoat.}$

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{stst}} + \Delta S_{\text{amb}}$$

$$\Delta S_{\text{stst}}^{\text{ciclo}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{CD}$$

poiché BC e DA sono adiabatiche reversibili e danno $\Delta S = 0$

$$\Delta S_{AB} = - \frac{Q_{AB}}{T_2} \quad \text{ceduto alla sorgente}$$

$$\Delta S_{CD} = \frac{Q_{CD}}{T_1} \quad \text{assorbito dalla sorg.}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_u &= \cancel{\frac{1}{2} R} + R = \frac{R}{2} = \frac{8.3}{2} \text{ J/K} \\ &= 4.15 \text{ J/K} > 0 \end{aligned}$$

— Per la macchina reversibile?

$\Delta S_u = 0$ si deve calcolare
 da $\left[R \ln(V_B/V_A) \right] \left[R \ln(V_D/V_C) \right]$ sono identici
 → Fai il ciclo nel piano (T, S)