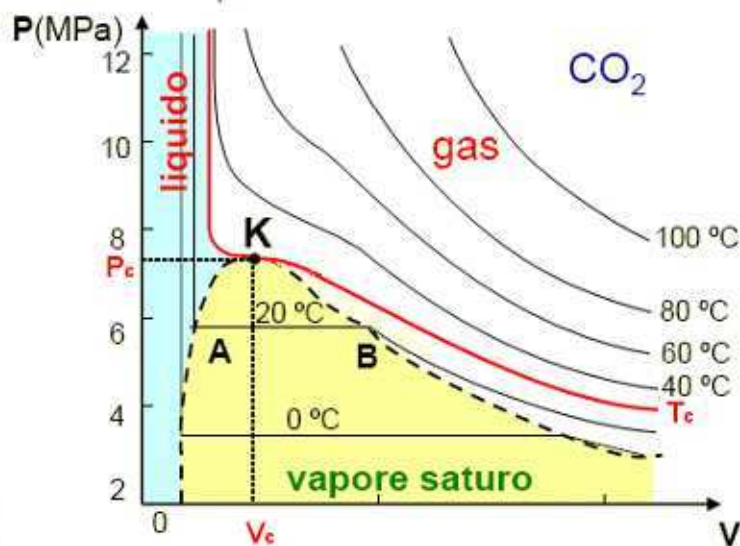
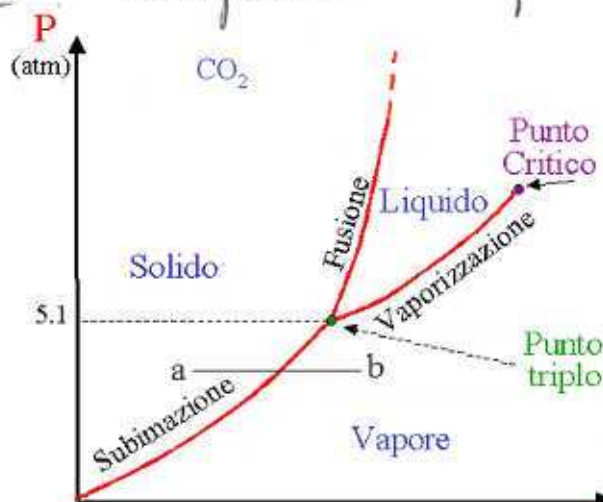


Termodinamica

Studio dell'energia interna (o energia) di un sistema e conversione di energia meccanica in calore (o viceversa), transizioni di fase.

es diagrammi di fase dell'acqua



Misura della temperatura

Materia che dipende dalla temperatura: ex: resistenza, Volume... e si calibra con 'termometro'.

Temperatura misurata in gradi Celsius, Kelvin o Fahrenheit Fahrenheit... $1^\circ C = 1 K$

$$\text{Conversione: } T_C = T_K - 273.15^\circ$$

punto di riferimento per la temperatura: punto triplo dell'acqua (coesistenza ghiaccio, acqua liquida e vapore)

$$T(K) = 273.16 K \quad e \quad P = 611 \text{ Pa}$$

Legge "0" della termodinamica: "se due corpi A & B si trovano in equilibrio termico con un terzo corpo T, allora essi sono in reciproco equilibrio termico."

Teoria cinetica dei gas

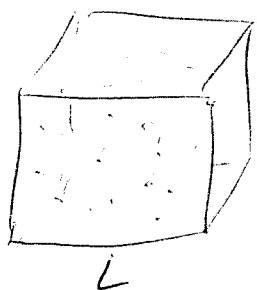
Modello microscopico per ottenere i parametri microscopici
pressione P e Temperatura T .

Consideriamo un gas di N atomi (particelle puntuali)
di volume V (cubo di lato L).

- il numero di moli è definito come $n = \frac{N}{N_A}$

$$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ numero di Avogadro}$$

$$\text{Massa molare } M = \frac{m}{n} \quad \rho = m_{\text{molecola}} \cdot N_A$$



Scatola volume V lato L mantenuta
a temperatura T

particelle puntuali, senza interazione = modello
di gas ideale (perfetto).

La pressione sulla parete è data dalle collisioni
delle molecole contro le pareti.

Collisioni elastiche: $v_i = v_f$



$$\Delta \vec{p} = \vec{p}_f - \vec{p}_i = m_0(\vec{v}_f - \vec{v}_i)$$

$$\Delta p = -2m_0 v_x \quad \text{= q.tà di moto trasferita alla parete}$$

fra 2 collisioni, la molecola attraversa
la scatola e rimbalza di nuovo dopo il

$$\text{tempo } \Delta t = \frac{2L}{v_x}$$

→ forza esercitata sulla parete $\vec{F} = \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t}$

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2m_0 v_x}{2L/v_x} = \frac{m v_x^2}{L}$$

$$\text{pressione } P = \frac{F}{L^2} = \frac{1}{L^2} \sum_N \frac{m v_{xN}^2}{L} = \frac{m}{L^3} \left(\sum_N v_{xN}^2 \right)$$

$$N = n dA$$

$$\left(\sum_N v_{xN}^2 \right) = n dA \overline{v_x^2}$$

↳ Velocità quadrata media lungo x

$$P = \frac{n m dA}{L^3} \overline{v_x^2} = \frac{n \Gamma}{V} \overline{v_x^2}$$

per ogni molecola: $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

$$P = \frac{n \Gamma \overline{v^2}}{3V}$$

$\overline{v^2}$ velocità quadrata media
($\equiv \overline{v_{qm}^2}$)

Si scrive anche: $P = \frac{2}{3} \frac{n dA}{V} \underbrace{\frac{1}{2} m_{mol} \overline{v^2}}_{\text{energia cinetica media di traslazione}}$

Definizione della temperatura T

T è direttamente legata all'agitazione termica.

La temperatura termodinamica (o assoluta) si definisce

come: $\frac{1}{2} m_{mol} \overline{v_{qm}^2} = \frac{3}{2} kT$

T è proporzionale all'energia cinetica di traslazione, ~~la~~ costante di Boltzmann è la costante di proporzionalità.

* in un gas le velocità sono distribuite statisticamente secondo una distribuzione di Maxwell:

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

di cui si calcola la velocità quadrata media

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$k = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R = k dA = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Parliamo a P:

$$PV = \frac{n \pi \overline{v^2}}{3} = \frac{n \alpha_A}{3} \times 3 kT$$

→ $\boxed{PV = nRT}$ | equazione di stato di un gas perfetto

Nota: Modello che ^{non} tiene conto di interazione fra particelle: approssimazione migliore a bassa pressione!

Energia interna di un gas perfetto monoatomico: ci sono solo 3 gradi di libertà (traslazionali) per particella → $U_{int} = 3 \times \frac{1}{2} kT \times n \times \alpha_A$

$$\boxed{U_{int} = \frac{3}{2} nRT}$$

• Evoluzione di un sistema termodinamico (trasformazioni)

dallo stato iniziale (P_i, V_i, T_i) → allo finale (P_f, V_f, T_f)

- trasformazione isoterma: T che
- isocora: V che
- isobara: P che
- adiabatica: $Q = 0$ che

* Si distingue:
- trasf. reversibile $\equiv$ quasi statica, P, V, T sempre definiti

- trasf. irreversibile: Trasf. brusca - stato transitorio fuori equilibrio.

• Coefficienti termoelastici dei fluidi.

• coef. di dilatazione isobara:

$$P_0, T_0, V_0 \rightarrow P_0, T_f, V_f \equiv P_0, T_i + \Delta T, V_i + \Delta V$$

→ si cerca $\frac{\Delta V}{V_0}$ per un ΔT

$$\rightarrow \frac{1}{V_0} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)$$

nel limite di piccole variazioni

$$\rightarrow \boxed{\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}$$

$\frac{1}{V_0} \left(\frac{dV}{dT} \right)$ a pressione costante

α in K^{-1}

- Coef. di compressione isocora :

$$\frac{1}{P} \left(\frac{\Delta P}{\Delta T} \right)_V \rightarrow \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \beta \text{ in } K^{-1}$$

- coef di compressibilità isoterma :

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta P} \right)_T \rightarrow \chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \chi \text{ in } Pa^{-1}$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha &\approx \beta \approx 3 \cdot 10^{-3} K^{-1} \\ \chi &\approx 10^{-5} Pa^{-1} \end{aligned} \right) \text{ per un gas perfetto}$$

Calore

calore $\neq$ temperatura.

L'energia interna (unità Joule) $\rightarrow$ è l'energia trasferita per equilibrare la temperatura di 2 corpi.

Quanto vale l'energia termica per fare passare un corpo di massa m da T_i a T_f ?

$$Q = m C_p (T_f - T_i)$$

(si definisce anche il calore specifico molare).
Calore specifico

C cambia con le condizioni di riscaldamento (o raffreddamento), la temperatura e la struttura del corpo.

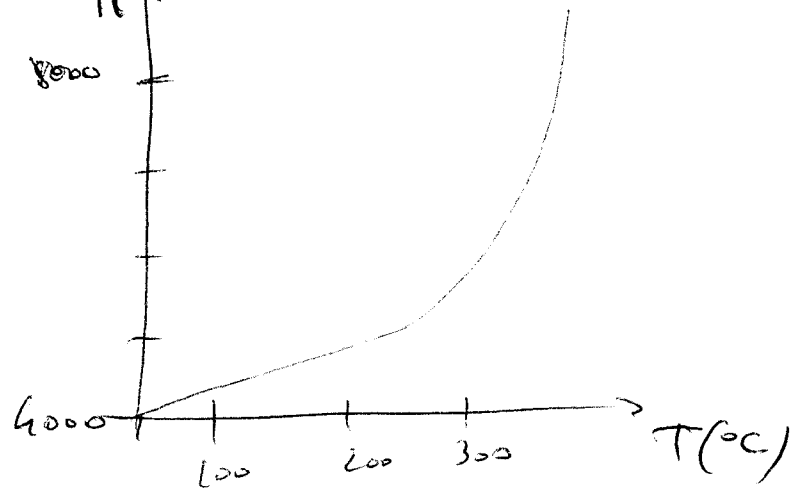
Si definisce C_p : Calore specifico a pressione costante

C_v : a volume costante

per liquidi e solidi C_p e C_v differiscono solo di qualche percento.

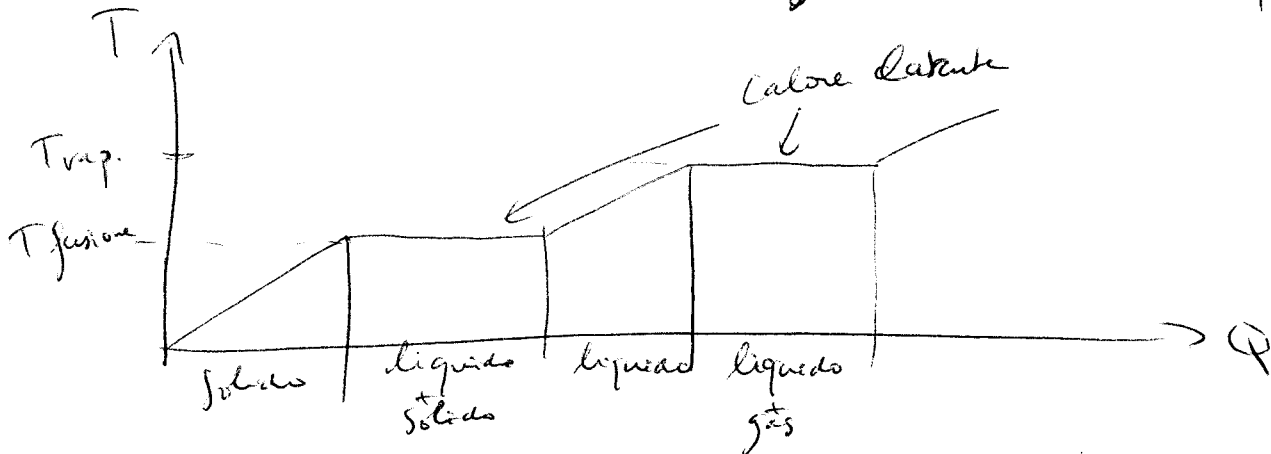
Ma non sono indipendenti di T !

Esempio dell'acqua: $C_p (J/kg/K)$



Calore latente, transizione di fase

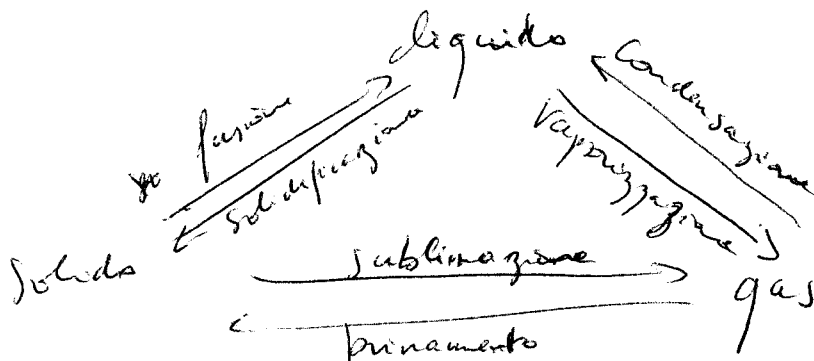
durante un cambiamento di fase: il corpo assorbe o rilascia calore senza cambiare temperatura.



Calore latente di fusione L_F in J/kg
 Vapourizzazione: L_V
 Sublimazione: L_S

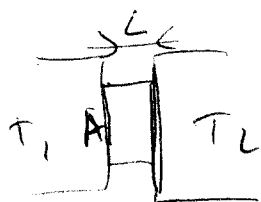
$$Q_v = m L_v$$

$$Q_{condensazione} = -m L_{vapourizzazione}$$



Trasmissione del calore

- Conduzione: propagazione del calore attraverso i materiali. Si definisce la conducibilità termica k in $W m^{-1} K^{-1}$



A: area di contatto

T_1, T_2

$$P_c = \frac{Q}{t} = k A \frac{(T_1 - T_2)}{L}$$

potenza = q_{ta} di calore

che attraversa il materiale

per unità di tempo

- Convezione: calore trasportato tramite un fluido a contatto con un corpo caldo. Il fluido si riscalda, cambia densità e per via della legge di Archimede sale verso l'alto.

- Irraggiamento: radiazione elettromagnetica (infrarosso)

$$P_r = \sigma \epsilon A T^4$$

A superficie

σ costante di Stefan Boltzmann

ϵ : emittanza

Primo principio della termodinamica

Scambio di energia fra un sistema e l'esterno tramite:

- lavoro delle forze che si esercitano sul sistema W
- calore (scambio di energia sotto la forma di calore) Q

Convezione: $W > 0$, $Q > 0$ se il sistema riceve calore o lavoro
 $W < 0$, $Q < 0$ se il sistema cede calore o lavoro.

Si può definire per un sistema 2 tipi di energia:

- U_{esterna} : energia estera (potenziale gravitazionale, ...) dipende dal moto macroscopico, d'insieme.

- U_{int} : energia interna : energia cinetica e potenziale delle molecole.

Primo principio : per ogni sistema si può definire una funzione di stato U che è l'energia interna.

Durante una trasformazione, la variazione di energia interna è uguale all'energia scambiata con l'esterno sotto

$$\boxed{\Delta U = W + Q}$$

la forma di lavoro e calore.

$W = W_{\text{ext.}} \equiv$ lavoro delle forze compiute sul sistema.
($= -$ lavoro compiuto dal sistema).

W e Q dipendono dal percorso seguito (le forze che lavorano non sono necessariamente conservative) ma

ΔU non ne dipende, perché U è una funzione di stato, ΔU dipende solo dallo stato iniziale e finale.

U, P, V, T sono funzione (o variabili) che dipendono solo dallo stato del sistema.

• differenziale esatto:

$f(x, y)$ funzione di 2 variabili

$$df \text{ differenziale esatto} \Leftrightarrow df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

relazione con la termodinamica:

$U(P, V, T)$ è una funzione di stato $\Leftrightarrow dU$ è un differenziale esatto.

3 variabili $P, V, T \rightarrow$ 2 indipendenti:

$$(P, T), (P, V) \text{ o } (T, V).$$

dU si scrive per esempio:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

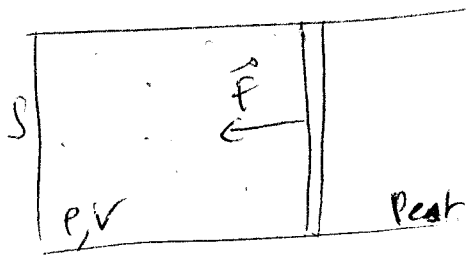
• Calcolo di W e Q nel caso del gas.

Lavoro

Lavoro di una forza: $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{r}$

$$W_{AB} = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

per un gas contenuto in un cilindro: solo le forze di pressione lavorano (e non sono conservative)



$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{r} = -F dx$$

$$P_{\text{ext}} = \frac{F}{S}$$

$$dV = S dx$$

$$\underline{\delta W = -P_{\text{ext}} dV}$$

→ si considera la pressione esterna per il calcolo della lavoro delle forze che agiscono sul sistema.

Se la transizione è reversibile, allora $P_{\text{gas}} = P = P_{\text{ext}}$.

Se la transizione è irreversibile, allora P_{gas} non è definita ma P_{ext} lo è → si può calcolare $W_{\text{ext}} = W$.

Nota: $dV < 0 \rightarrow V_2 < V_1$ = compressione del gas → $\delta W > 0$ il gas rende lavoro.

transf. reversibile: $\delta W = -P dV$
 irreversibile: $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$

transizione isocora: $\delta W = 0$ ($dV = 0$) reversibile o irreversibile.

es.: espansione spontanea irreversibile:

$$\begin{array}{|l} P_A \\ V_A \\ T_A \end{array} \quad P_{ext}$$

$P_A > P_{ext}$

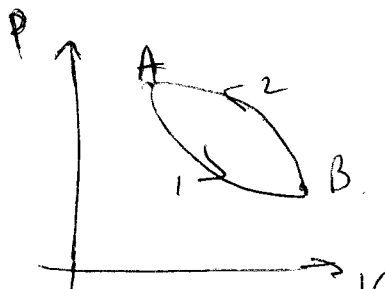
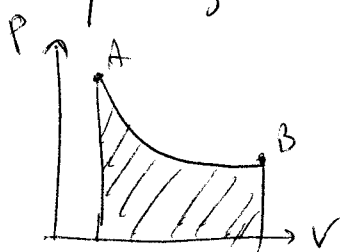
$$\longrightarrow \begin{array}{|l} P_B \\ V_B \\ T_B \end{array} \quad P_{ext}$$

$P_B = P_{ext}$

$$W_{AB} = - \int_A^B P_{ext.} dV = - P_{ext.} \int_A^B dV = - P_{ext.} (V_B - V_A)$$

$$W_{AB} < 0$$

Graficamente: in un diagramma di Clapeyron (P, V) il lavoro è $-A$ = area sotto la curva che descrive la trasformazione.



$$Z_1 < 0$$

$$Z_2 > 0$$

per un ciclo: $\Delta U = 0 (= U_A - U_B = U_A - U_A)$

$$W = Z_1 + Z_2 > 0$$

→ per un ciclo percorso nel senso antiorario da un diagramma (P, V): $W > 0$ - il sistema assorbe lavoro.

→ per un ciclo percorso nel senso orario: $W < 0$
il sistema produce lavoro.

Calore

(6)

Il calore come il lavoro dipende dal percorso $\rightarrow \delta Q$.
Il calore non si sa calcolare nel caso di una trasformazione irreversibile.

Per una trasformazione reversibile infinitesimale, δQ si può scrivere in funzione $(P, T) \circ (P, V) \circ (V, T)$

$$\begin{cases} \delta Q = n(C_v dT + P dV) \\ \delta Q = n(C_p dT + h dP) \\ \delta Q = n(\mu dP + \lambda dV) \end{cases}$$

$C_p, C_v, \ell, h, \mu, \lambda$:

Coefficienti termici
molari

per $V = \text{cte}$ tras. isocora:

$C_v = \frac{\delta Q}{dT}$ Calore specifico a volume costante

$P = \text{cte} \rightarrow C_p = \frac{\delta Q}{dT}$

Calore specifico a pressione costante.

: quantità di calore scambiata con l'esterno per un ΔT di 1K a pressione costante.

ℓ : calore latente di dilatazione isoterma

h : calore latente di compressione isoterma

λ : _____ di dilatazione isobara

μ : _____ di compressione isocora

per un gas perfetto, si dimostra che $\ell = \frac{P}{n}$ e $h = -\frac{V}{n}$

$$\begin{cases} \delta Q = nC_v dT + P dV \\ \delta Q = nC_p dT - V dP \end{cases}$$

Per un gas perfetto monoatomico:

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

$$dU = \frac{3}{2} nR dT$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$= nC_v dT + P dV - P dV = nC_v dT$$

prima legge di Joule

$$\boxed{dU = nC_v dT}$$

$$\text{e } \boxed{C_v = \frac{3}{2} R}$$

Conclusioni: - per un gas perfetto, l'energia interna
dipende solo da T

- per un gas perfetto monoatomico: $C_v = \frac{3}{2} R$

in una trasformazione isobara: $dp=0$

$$dU = nC_p dT - V dp - p dV = \frac{3}{2} nR dT$$

$$pV = nRT \rightarrow p dV + V dp = nR dT$$

$$\rightarrow nC_p dT - nR dT = \frac{3}{2} nR dT$$

$$\rightarrow C_p = \frac{5}{2} R$$

per un gas perfetto
monoatomico

$$\rightarrow \boxed{C_p - C_v = R}$$

relazione di Mayer

valida per un gas perfetto mono e
poliatomico.

si definisce $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

esempio di calcolo di Q.

isocore reversibile: $V = \text{cte}$

$$dQ = nC_v dT + n l dV = nC_v dT$$

$$Q_{AB} = nC_v \int_A^B dT = nC_v (T_B - T_A)$$

isoterma reversibile per un gas perfetto:

$$dQ = nC_v dT + p dV$$

$\downarrow$
 $pV = nRT_0$

$$Q_{AB} = \int_A^B p dV = nRT_0 \int_A^B \frac{dV}{V}$$

$$Q_{AB} = nRT_0 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

• trasformazione | adiabatica per un gas perfetto
reversibile

$$\delta Q = 0 = n C_v dT + P dV$$

$$\delta Q = 0 = n C_p dT - V dP$$

$$\rightarrow \frac{C_v}{C_p} = -\frac{P}{V} \frac{dV}{dP} = \frac{1}{\gamma} \rightarrow \frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

$$\rightarrow \ln P = -\ln V^\gamma + C \rightarrow \ln(PV^\gamma) = C$$

$PV^\gamma = \text{costante}$ | legge di Laplace per
una trasformazione adiabatica reversibile.

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$$

$$\rightarrow \frac{nRT}{V} \times V^\gamma = C \rightarrow \boxed{TV^{\gamma-1} = C}$$

$$\rightarrow P \times \left(\frac{nRT}{P}\right)^\gamma = C \rightarrow \boxed{P^{1-\gamma} T^\gamma = C}$$

• Applicazione del primo principio

• sistema isolato: $W=0$, $Q=0 \rightarrow \Delta U = U_B - U_A = 0$

• trasformazione isocora: $\Delta U = W + Q \rightarrow \underline{\Delta U = Q}$

• trasformazione isobara: $\Delta U = W + Q$
 $P_1 = P_2$ $= \int_{V_1}^{V_2} P dV + Q$

$$\Delta U = -P_1 (V_2 - V_1) + Q = U_2 - U_1$$

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 + Q$$

si definisce la funzione entalpia $H = U + PV$

$$\Delta H = Q$$

durante una trasformazione isobara, il calore scambiato è uguale alla variazione di entalpia

$$Q = \Delta H \quad (P \text{ costante})$$

L'entalpia è una funzione di stato.

per un ciclo : $\Delta H = \Delta U = 0$

Legge di Joule : per un gas perfetto

1/ $dU = nC_v dT$: U dipende solo da T

2/ $H = U + \underbrace{PV}_{nRT}$

$$dH = dU + nR dT = nC_v dT + nR dT = nC_p dT$$

$$dH = nC_p dT : H \text{ dipende solo da } T.$$

Reciproca : un gas che segue le due leggi di Joule è perfetto.

Entropia e secondo principio della termodinamica -

Entropia e 2^{da} legge: legge dell' "evoluzione": la legge che ci dice in quale direzione evolve un sistema: perché il calore non è trasferito da un corpo caldo verso un corpo freddo, perché un gas, dopo essersi espanso in un volume più grande, non si riconprime in un volume più piccolo, anche se non fosse vietato dal primo principio -

Teoria sviluppata con l'assemblamento delle macchine termiche.

Macchina termica: - trasforma calore in lavoro (meccanico) (motore)

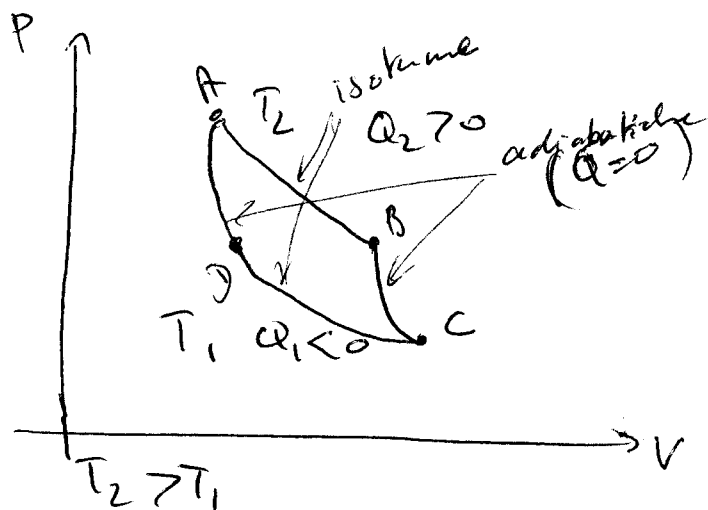
- Sposta calore da una sorgente fredda verso una sorgente calda assorbendo lavoro. (macchine frigorifere)

1) Contiene un fluido motore che subisce un ciclo di trasformazioni

es. frigorifero: il fluido ^(liquido) si espande attraverso una valvola piccola: T e P diminuiscono, il fluido è nello stato di coesistenza liquido-gas. Il fluido si vaporizza, assorbendo calore dalla sorgente fredda. Viene compresso da un compressore elettrico (assorbe lavoro), a contatto con la sorgente "calda" si raffredda e si ricondensa $\rightarrow P, T$ aumentano. Poi il ciclo ricomincia.

Ciclo di Carnot: è il ciclo di trasformazioni
 Subito dal fluido motore "ideale" = che darebbe il
 rendimento il più alto.

Le trasformazioni sono 2 adiabatiche e 2 isoterme
reversibili.



Motore termico:

$A \rightarrow B \rightarrow C$: il gas si
 espande; fornisce lavoro
 all'esterno

$C \rightarrow D \rightarrow A$: il gas è
 compresso, riceve lavoro.

Il lavoro complessivo è
 negativo → motore.

- Lavoro totale fornito: W (complessivo)
- Calore scambiato con sorgente 1: $Q_1 < 0$
- 2. $Q_2 > 0$

Ciclo: $\Delta U = 0 \rightarrow W = -Q_1 - Q_2$

Rendimento del motore: $\eta = -\frac{W}{Q_2}$ (segno - perché $W \leq 0$)

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

Calcolo di W e Q in funzione di T_1 e T_2 :

$$dU = \delta W + \delta Q = nC_v dT$$

$A \rightarrow B$ / isoterma: $dU = 0 \rightarrow \delta Q = -\delta W$
 $C \rightarrow D$)

$$Q_{AB} = Q_2 = \int P dV = nRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$Q_{CD} = Q_1 = nRT_1 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

$B \rightarrow C$: adiabatiche : $TV^{\gamma-1} = C$
 $D \rightarrow A$

$$T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}$$

$$\left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_C}{T_B} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$T_D V_D^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$$

$$\left(\frac{V_A}{V_D}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_D}{T_A} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\rightarrow \frac{V_B}{V_C} = \frac{V_A}{V_D} \quad \circ \quad \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{nRT_2 \ln(V_B/V_A)}{nRT_1 \ln(V_D/V_C)} = -\frac{T_2}{T_1}$$

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0}$$

Rendimento di Carnot : $\boxed{\rho = 1 - \frac{T_1}{T_2}}$

↓ dipende solo delle temperature

- è inferiore a 1 anche se il ciclo è ideale = le trasformazioni sono reversibili, senza dissipazioni.

Teorema di Carnot : il rendimento di una macchina termica reversibile con 2 sorgenti di calore ($T_1 \neq T_2$) è $\rho = 1 - \frac{T_1}{T_2}$

per una macchina irreversibile : $\rho < 1 - \frac{T_1}{T_2}$

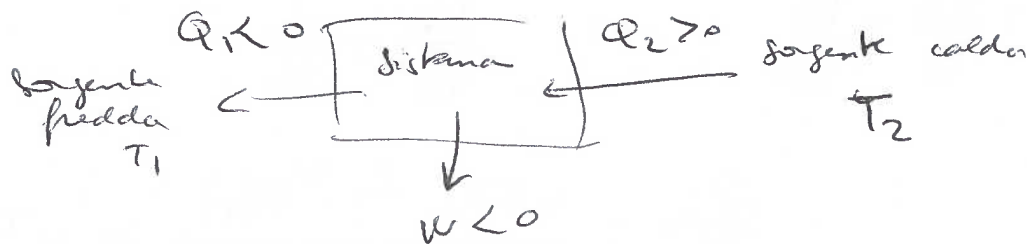
• Disuguaglianza di Clausius : $\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0}$

per N sorgenti a temperature $T_1, \dots, T_N$.

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_N}{T_N} \leq 0 \quad \circ \quad \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

per una sorgente a temperatura variabile : $\oint_{\text{(ciclo)}} \frac{\delta Q}{T_{\text{sorgente}}} \leq 0$

- Varie forme del secondo principio (la loro evoluzione: dalle macchine termiche a l'entropia).
- Sarnot (1824) : se un sistema fornisce lavoro durante un ciclo di trasformazioni, allora scambia necessariamente calore con almeno 2 sorgenti di calore a due temperature diverse.



- Clausius (1850) : non esiste un sistema che durante un ciclo di trasformazioni abbia per unica azione il trasferimento di calore da un corpo freddo a un corpo caldo.
 → non c'è trasferimento di calore spontaneo da un corpo freddo a un corpo caldo.

- Kelvin - Planck (1852) : non esiste un sistema che durante il ciclo di trasformazioni ($\Delta U = 0$) converta integralmente il calore ricevuto da una ^{sola} sorgente in lavoro.

In fine, si introduce la funzione entropia:

- per ogni sistema termodinamico si può definire una funzione di stato chiamata entropia S

- per una trasformazione reversibile: $\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$
 dove T è la temperatura del sistema

- per una trasformazione irreversibile: $\Delta S > \int \frac{\delta Q_{irrev}}{T_{sorgente}}$
 dove $T_{sorgente}$ è la temperatura della sorgente esterna.

per un ciclo, $\Delta S = 0$ (perché funzione di stato) (10)

trasf. rev.: $\int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$

inrev.: $\int \frac{\delta Q_{inrev}}{T_s} < 0 \rightarrow$ si ritrova la
dis- di Clausius,

per un sistema isolato e chiuso, non c'è scambio di
energia con l'esterno: $Q = 0$

se avviene una trasformazione reversibile: $\Delta S = 0$

inversibile: $\Delta S > 0$

l'entropia di un sistema isolato può ↙

solo aumentare $\rightarrow$ questa a dire in quale
direzione evolve un sistema isolato.

o trasf. irreversibile:
 $\Delta S > 0$

si può scrivere: $\Delta S = S_e + \sigma$

S_e = entropia di scambio

$$S_e = \int \frac{\delta Q_e}{T_{source}}$$

δQ_e = calore realmente

scambiato durante la
trasformazione

se $\delta Q_e = 0$, $S_e = 0$ ma $\sigma > 0$: entropia
creata perché la trasformazione è stata irreversibile.

$$\Delta S(\text{isolato}) \geq 0$$

l'entropia di ~~una~~ sistema isolato può solo aumentare.
Il suo valore è massimo all'equilibrio.

per un sistema non isolato:

$$\Delta S = S_e + \sigma \quad \sigma \geq 0 \quad \text{rev. o inv.}$$

ma $S_e > 0, < 0, 0 = 0$.

per una trasformazione reversibile

$$dU = \delta W + \delta Q$$

$$\delta Q = T dS$$

$$\delta W = -P dV$$

$$\rightarrow \boxed{dU = T dS - P dV}$$

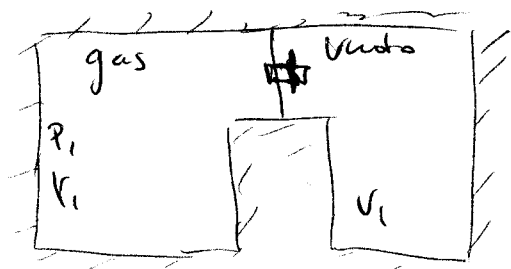
Equazione fondamentale
della termodinamica
perché riunisce i 2
principi.

$$S \text{ in } J \cdot K^{-1}$$

per calcolare ΔS per una trasformazione irreversibile - si
considera la trasformazione reversibile che porta dallo stesso
stato iniziale allo stesso stato finale. Perché S è una
funzione di stato, ΔS sarà lo stesso.

Poi si può scomporre ΔS in S_e e S , considerando
il calore realmente scambiato.

Es. Espansione di Joule - Gay-Lussac



Sistema isolato, pareti adiabatiche
e rigide $\rightarrow W=0, Q=0$

$$\Delta U = 0$$

$$\text{gas perfetto: } \Delta U = n C_v dT$$

$\rightarrow dT = 0$: trasf. isoterma.

$\rightarrow$ si apre il rubinetto e
il gas si espande in
modo irreversibile.

adiabatica
irreversibile
isoterma

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ V_1 \\ T_1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} P_1/2 \\ 2V_1 \\ T_1 \end{pmatrix}$$

Variazione di entropia?

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

trasf. reversibile
equivalente.

$$\delta Q_{rev} = n C_v dT + P dV$$

$$\Delta S = \int_I^F n C_v \frac{dT}{T} + \int_I^F \frac{P}{T} dV = n C_v \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) + n R \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right)$$

per $U_F = 2U_I$, $T_F = T_I$

$$\rightarrow \Delta S = nR \ln 2 > 0$$

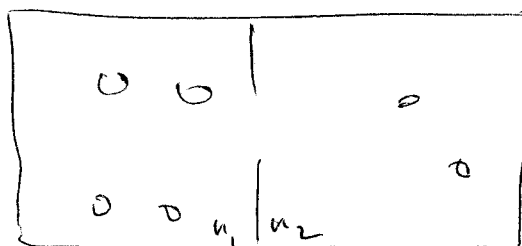
però il calore realmente scambiato $= 0$ perché la trasformazione è adiabatica $Se = 0$ per il percorso realmente seguito

$\rightarrow \Delta S = \sigma$: Variazione di entropia > 0 dovuta all'irreversibilità della transizione.

Approccio statistico

Mechanica statistica: descrive lo stato della materia al livello microscopico, conta tutte le configurazioni possibili (micro-stati) e fa la statistica.

Esempio: Scatola separata in 2 con 6 palline



	n_1	n_2	Numero di permutazioni = moltiplicità del microstato
I	6	0	$6! / 6! = 1$
II	5	1	$6! / (5! 1!) = 6$
III	4	2	$6! / (4! 2!) = 15$
IV	3	3	$6! / (3! 3!) = 20$
<u>Microstati</u>			

Tutti i microstati sono egualmente probabili, ma hanno molteplicità diversa! cioè la configurazione IV pesa più delle altre e ha più probabilità di essere realizzata.

→ definizione microscopica dell'entropia: se Ω è il numero totale di microstati possibili, si definisce

$$\boxed{S = k \ln \Omega}$$

k = costante di Boltzmann

Se il numero di microstati aumenta con il disordine, allora l'entropia aumenta con il disordine.

passaggio cristallo $\rightarrow$ liquido $\rightarrow$ gas : entropia aumenta!

terzo principio (di Nernst)

L'entropia di un corpo puro tende verso zero quando la temperatura tende verso lo zero assoluto.

$$S(T=0\text{K}) = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\rightarrow$ definisce l'entropia su una scala assoluta.

(a $T=0\text{K}$, non c'è più nessun movimento possibile :

$$S_{\text{c}} = 1, \quad S = 0)$$

NB. transf. isentropica : $\Delta S = 0$ = adiabatica reversibile.

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

$$0 = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \quad \rightarrow \quad \ln T = -\ln V^{R/C_V}$$

$$\text{con } C_V = \frac{R}{\gamma-1} \quad \rightarrow \quad \underline{TV^{(\gamma-1)} = C} \quad (\text{legge di Laplace})$$

passaggio cristallo $\rightarrow$ liquido $\rightarrow$ gas : entropia aumenta!

terzo principio (di Nernst)

L'entropia di un corpo puro tende verso zero quando la temperatura tende verso lo zero assoluto.

$$S(T=0\text{K}) = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\rightarrow$ definisce l'entropia su una scala assoluta.

(a $T=0\text{K}$, non c'è più nessun movimento possibile :

$$S_{\text{c}} = 1, \quad S = 0)$$

NB. transf. isentropica : $\Delta S = 0$ = adiabatica reversibile.

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

$$0 = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \quad \rightarrow \quad \ln T = -\ln V^{R/C_V}$$

$$\text{con } C_V = \frac{R}{\gamma-1} \quad \rightarrow \quad \underline{TV^{(\gamma-1)} = C} \quad (\text{legge di Laplace})$$