Termodinamica

Integrale di Clausius

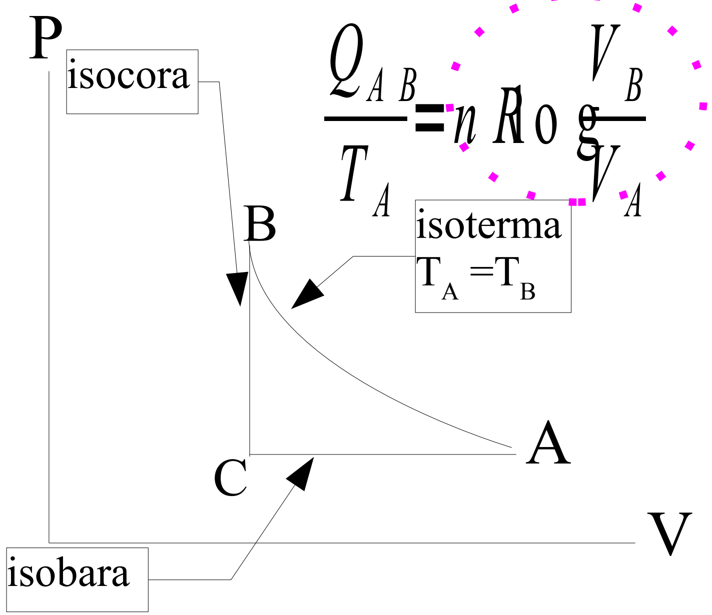
$$\frac{Q_4}{Q_2} \leqslant -\frac{T_4}{T_2} \quad ovvero \quad \frac{Q_4}{T_4} + \frac{Q_2}{T_2} \leqslant 0$$

isocora
Isobara

$$\int_A^C \frac{dQ}{T} = \int_{T_A}^{T_C} n c_v \frac{dT}{T} = n c_v \log \frac{T_C}{T_A}$$

$$\int_C^B \frac{dQ}{T} = \int_{T_C}^{T_B} n c_p \frac{dT}{T} = n(c_v + R) \log \frac{T_B}{T_C}$$

$$\frac{Q_{AB}}{T_A} = nR\log\frac{V_B}{V_A}$$



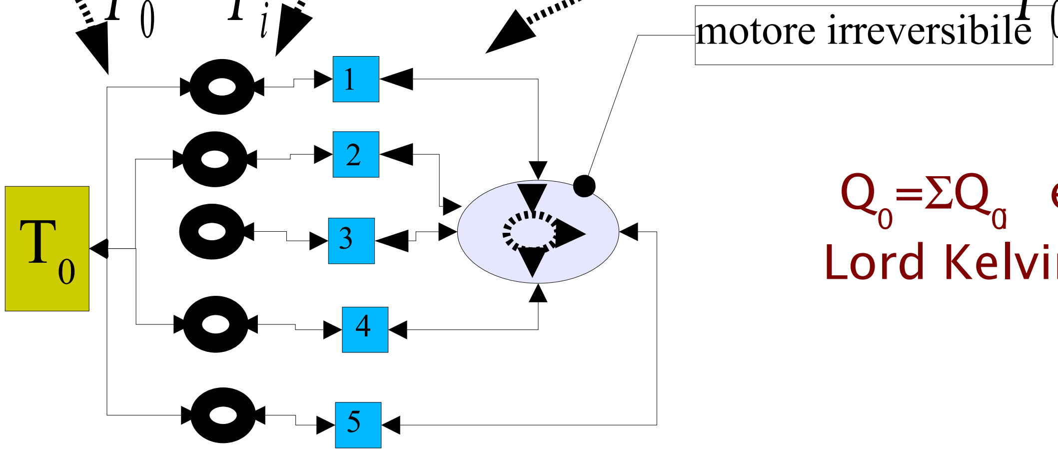
$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} = n c_v (\log T_C - \log T_A + \log T_B - \log T_C) + nR(\log T_B - \log T_C) = nR\log\frac{V_B}{V_A}$$

Non dipende dal cammino!!!

Termodinamica

Generalizzazione di Clausius

$$\frac{Q_{0\,i}}{T_0}+\frac{Q_{c\,i}}{T_i}=0 \quad ma \quad Q_i-Q_{c\,i}=0 \quad segue \quad \frac{Q_{0\,i}}{T_0}=\frac{Q_i}{T_i}$$



$Q_0=\Sigma Q_\alpha$ e per il postulato di Lord Kelvin deve essere $Q_0 \leq 0$.

$$da \quad \sum_i \frac{Q_{0\,i}}{T_0}=\sum \frac{Q_i}{T_i} \quad segue \quad \sum_i \frac{Q_i}{T_i}=\frac{Q_0}{T_0} \quad segue \quad \sum_i \frac{Q_i}{T_0} \leqslant 0$$

Termodinamica

Generalizzazione di Clausius

$$\sum_{1}^{n}\frac{Q_i}{T_0}\leqslant 0 \quad \text{che per } n \text{ tendente a } \infty \quad \oint\frac{\delta Q}{T}\leqslant 0$$

Le temperature si riferiscono a quelle delle sorgenti,
solo nel caso di una macchina M completamente reversibile
coincidono con quelle del sistema macchina.

Esprime quantitativamente il secondo principio.

Termodinamica

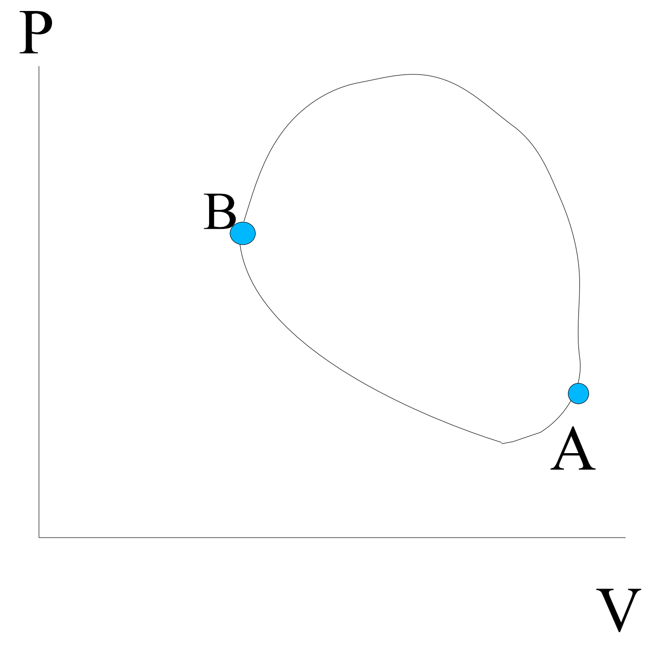
L'entropia

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0 \qquad =0 \text{ se rversibile}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_1 + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_2 = 0$$

ovvero

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_1 = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_2$$

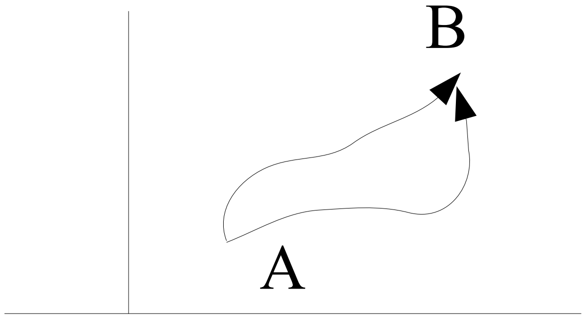


$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} = S(B) - S(A)$$

Termodinamica

L'entropia

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} = S(B) - S(A)$$



Nota: l'entropia e' una funzione additiva

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}$$

==> e' un differenziale esatto
δQ non e' esatto

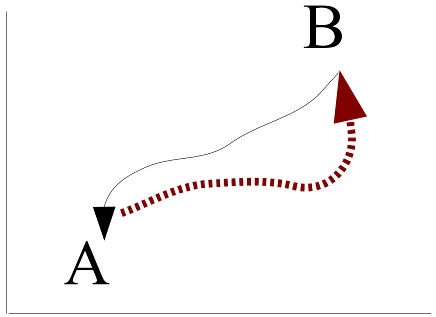
l cacolo della variazione dell'entropia tra uno stato A ed uno B, indipendentemente dalla trasformazione reale avvenuta, dovra' calcolarsi comunque e sempre immaginando una trasformazione reversibile che collega i due stati.

Termodinamica

L'entropia nei sistemi isolati

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0$$

integrale di Clausius
su di un ciclo

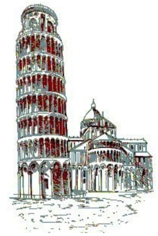


$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irrev} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irrev} + S(A) - S(B) < 0$$

$$ovvero$$

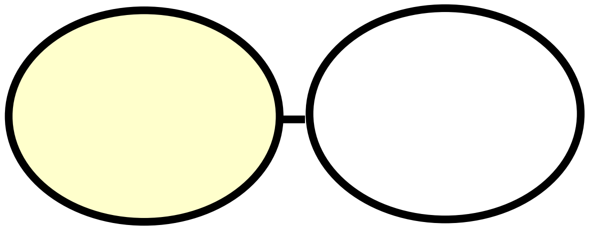
$$S(B) - S(A) > \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irrev}$$

se sistema isolato Q=0 => $\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irrev} = 0$ ==> $S(B) - S(A) > 0$



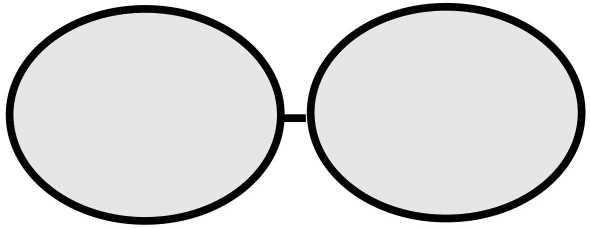
Joule

A Prima



$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irrev} = 0$$

B Dopo



$$\Delta S = S(B) - S(A) = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta U}{T} - \frac{L}{T}$$

Isoterma

$$\Delta S = -\frac{L}{T} = n R \log \frac{V_f}{V_i}$$

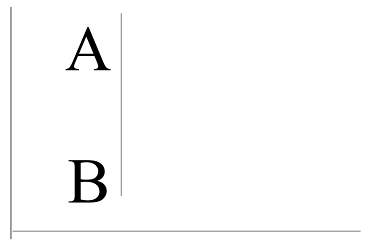
Indietro non si torna!!!!!!!!

Termodinamica

L'entropia

$$\Delta S=\int_A^B n c_v \frac{dT}{T}=n c_v \log\frac{T_B}{T_A}$$

Isocora

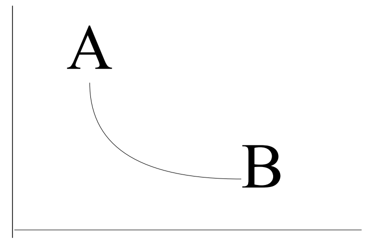


$$\Delta S=\int_A^B n c_p \frac{dT}{T}=n c_p \log\frac{T_B}{T_A}$$

Isobara

$$\Delta S=$$

Adiabatica



T_0

C= capacita' della sorgente che supponiamo inizialmente finita!

Immaginiamo che la sorgente vari la sua temperatura di ΔT

sviluppo in serie

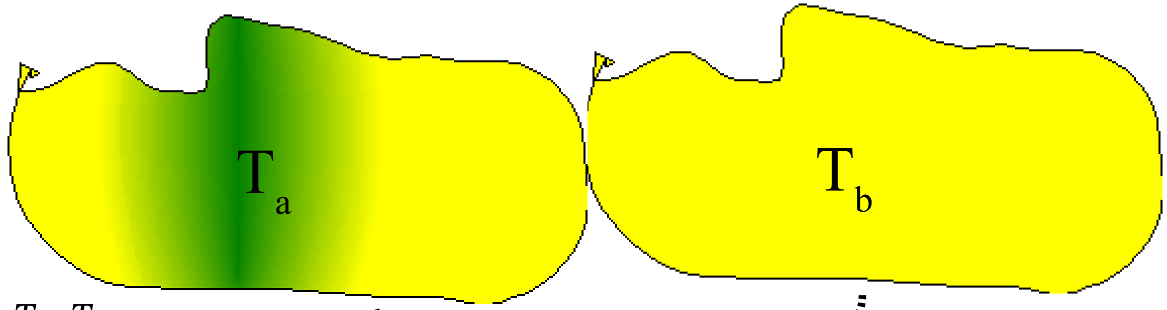
$$\Delta S = C \log \frac{(T+\Delta T)}{T} = C \log\left(1+\frac{\Delta T}{T}\right) = C \log\left(1+\frac{\Delta Q}{CT}\right) \rightarrow \frac{\Delta Q}{T} \quad con \quad C \rightarrow \infty$$

Per Q finito ==> $\Delta S = \dfrac{Q}{T}$

Termodinamica

Esercizio

massima entropia



$$\Delta S = C \log\frac{T_{af}}{T_a} + C \log\frac{T_{bf}}{T_b} = C \log\frac{T_{af} T_{bf}}{T_a T_b}$$

$$C(T_a + T_b) = C(T_{af} + T_{bf})$$

$$T_{af} = T_{bf} = T_f = \frac{T_a + T_b}{2}$$

$$==> T_{bf} = T_a + T_B - T_{af}$$

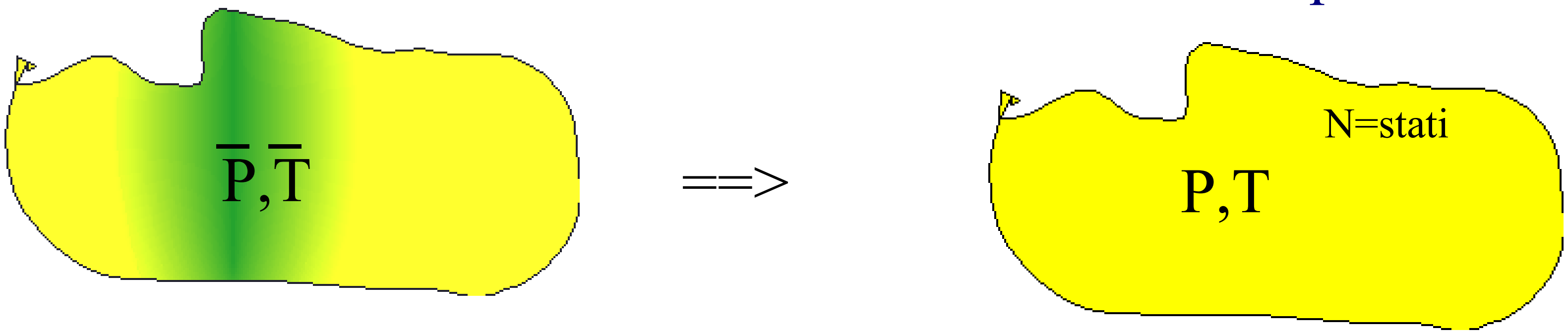
sostituisco in S *e derivo risp*

$$\Delta S = C \log\frac{(T_a + T_b)^2}{4 T_a T_b} > 0$$

Termodinamica

L'entropia e gli stati microscopici

Sistema isolato   Evolve verso uno stato di equilibrio



$$S = k \log N + costante..$$

Addittivita': $S = k \log N_1 N_2 = k \log N_1 + k \log N_2 = S_1 + S_2$