

- Oggi: ultima lezione

- " a fine lezione test

collegamento video e audio
domande

- Aggiornato sito moodle

- Istruzioni e pianificazione lab

- Iscrizione test simulazione esame - mercoledì 12:15
- venerdì 9-10

- Compilate valutazione

Entropie

Valabili di stato sono grandezze finché G

$$\Delta G \text{ in un ciclo} = 0$$

$$\Delta G = 0 \text{ in un ciclo}$$

$\left\{ \begin{array}{l} P, V, T, n, U, S \\ Q, W \end{array} \right.$

Sono Var. di stato

NO

$$dS \equiv \frac{\delta Q}{T}$$

↑
differenziale esatto

scambiata
REVERSIBILMENTE

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} \quad \star$$

Unità SI $\frac{\text{J}}{\text{K}}$

In un ciclo $\Delta S = 0$ $\star\star$

(
: correggere
errore segno
libro 19.16
 $\frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_1}{T} = 0$
)

★ + ★★

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = 0$$

↑
in un ciclo

In generale per un ciclo non reversibile

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

Disuguaglianza di
Clausius

\leq solo cicli reversibili

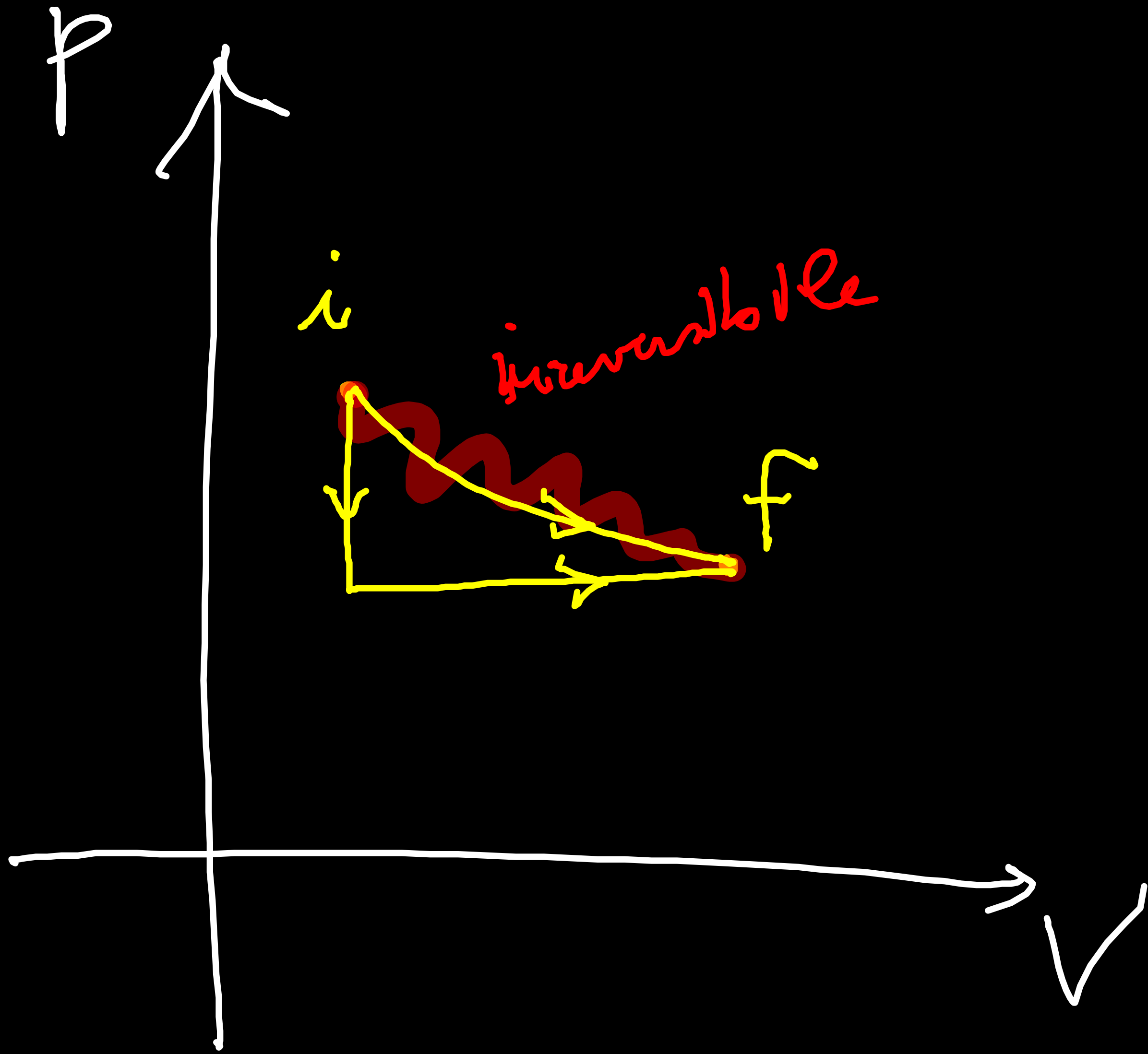
$<$ " " irreversibili

È quindi corretto dire: se un sistema TD
è in uno stato di equilibrio TD i
possiede S_i

possiede S_f

i 1 2 1 2 2 f

Per calc. $\Delta S = S_f - S_i$ posso considerare
un trans. reversibile che connette $i \rightarrow f$



Esempio 19.7

n moli gas perfetto

Cercasi S in funzione delle altre variabili di stato

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ rev}$$

$$dS = \frac{m C_v dT}{T} + \frac{m R dV}{V}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta Q = dU + \delta W \quad 1^{\circ} \text{ prin} \\ dU = m C_v dT \\ \delta W = p dV = \frac{m R T}{V} dV \end{array} \right.$$

La integrale $S = m C_v \ln T + m R \ln V + \text{cost}$

Calcoli entropia x transf. irreversibili

Esempio 19.9 Cambiamento di fase

blocco di ghiaccio $m = 0.120 \text{ kg}$ $T = 0.00^\circ\text{C}$

immerso in acqua liquida $T = 0.00^\circ\text{C}$

Saputo fintanto che il sistema m sia sciolto.

$\Delta S_m \rightarrow$ processo irreversibile

Immagino proc. rev. cede calore lentissimamente
Sopra T infinitesimalmente superiore $T = 0.00^\circ\text{C}$

$$Q = m L_f = (0.120 \text{ kg})(0.335 \text{ MJ/kg}) = 40.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = S_{\text{liq}} - S_{\text{solida}} = \int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T_{\text{rev}}} \right) = \frac{1}{T} \underbrace{\int_i^f \delta Q}_Q$$
$$= \frac{Q}{T} = \frac{40.2 \text{ kJ}}{273 \text{ K}} = 147 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Esempio 19.10

1.0 kg H₂O

10° → 95°C

press.
atmos.



Scaldate
sul fuoco

→ irreversibile

Cercai ΔS

Immagino di

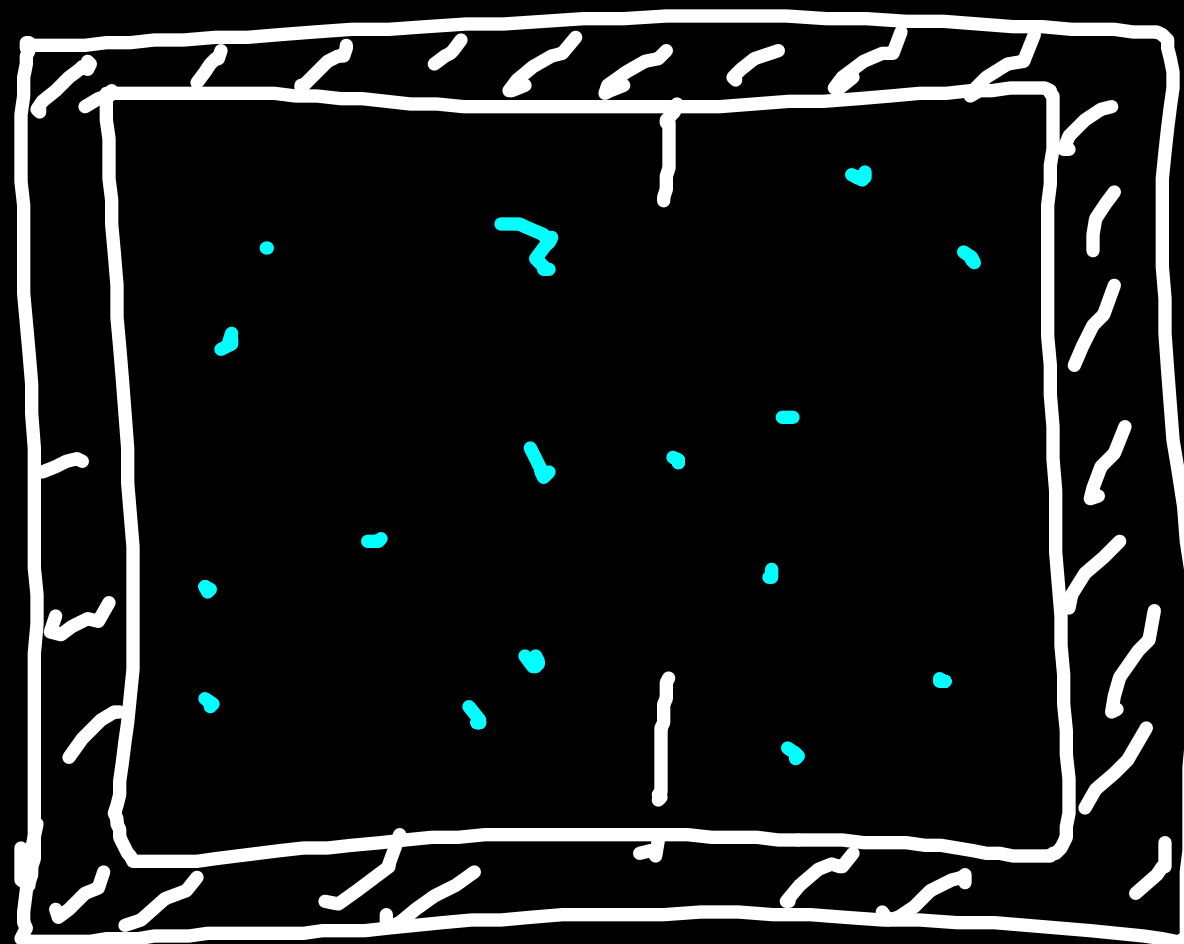
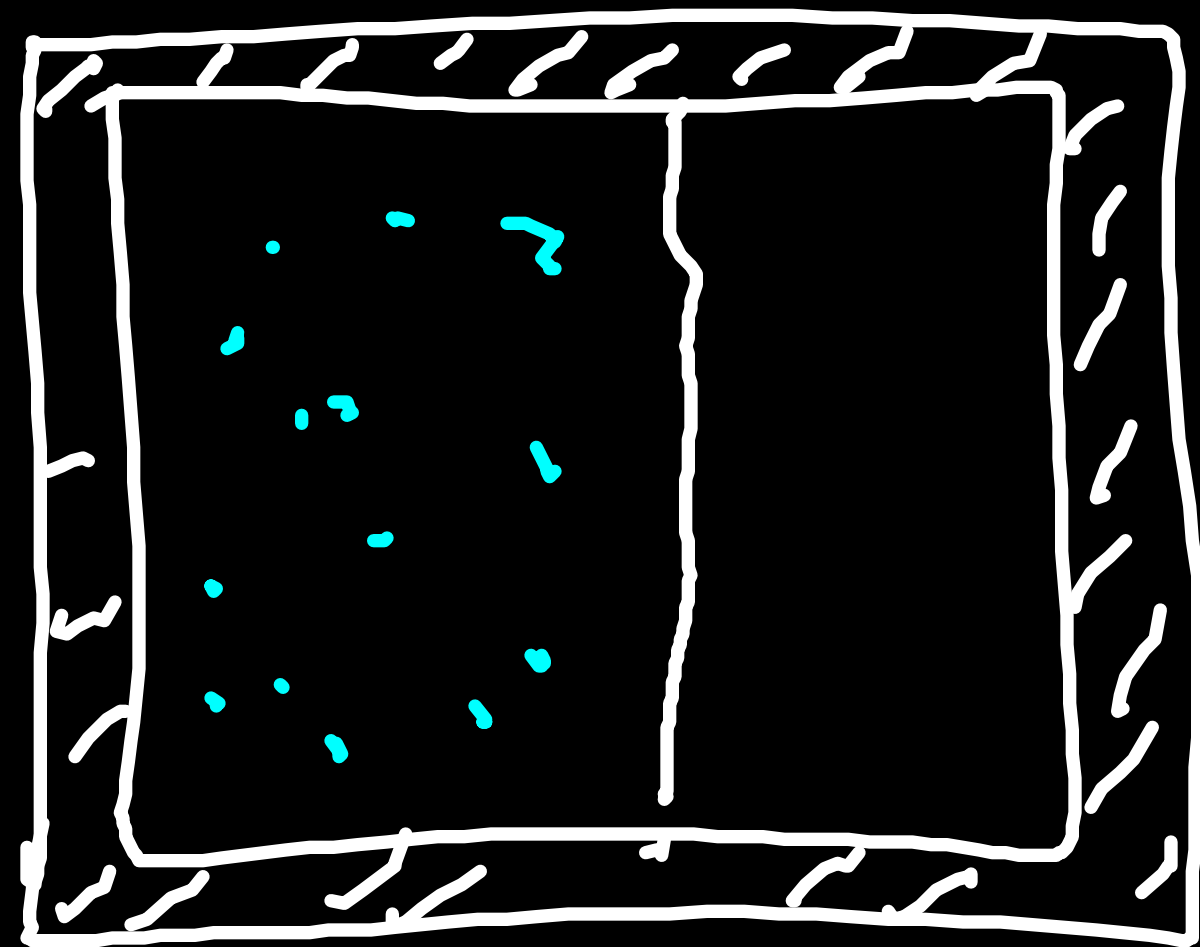
$$\delta Q = m c_p dT$$

far scambiare calore ∞ sorgenti, rev.
10° → 95°C

$$\Delta S = \int_i^f \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{m c_p dT}{T} = m c_p \ln \frac{T_f}{T_i} = 1.1 \cdot 10^3 \frac{J}{K}$$

Es. 19.11

Espansione libera gas perfetto



Attenzione
 $\Delta S \neq \frac{Q}{T}$

$\mu(V_i, T)$

$f(V_f, T)$

$$\Delta U \approx 0 \quad Q \approx 0 \quad W \approx 0 \quad \Delta S \neq 0$$

$\Delta T \approx 0$ posso immaginare una isoterma reversibile
 $\Delta U_{\text{isot}} \approx 0 \quad \delta Q = \delta W = p dV = nRT \frac{dV}{V} \quad V_i \rightarrow V_f$

$$\Delta S = \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{isot. rev}} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR \cancel{T} dV}{\cancel{T} V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0$$

l'entropia del sistema isolato aumenta

$$S_f > S_i$$

Fate Es. 19.12

entropia di mescolamento

In sistemi isolati U si conserva
mentre S non si conserva!
anzi peggio, aumenta!

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{systema}} + \Delta S_{\text{amb}}$$

Nuovo enunciato 2° principio $\Delta S_{\text{univ.}} \geq 0$

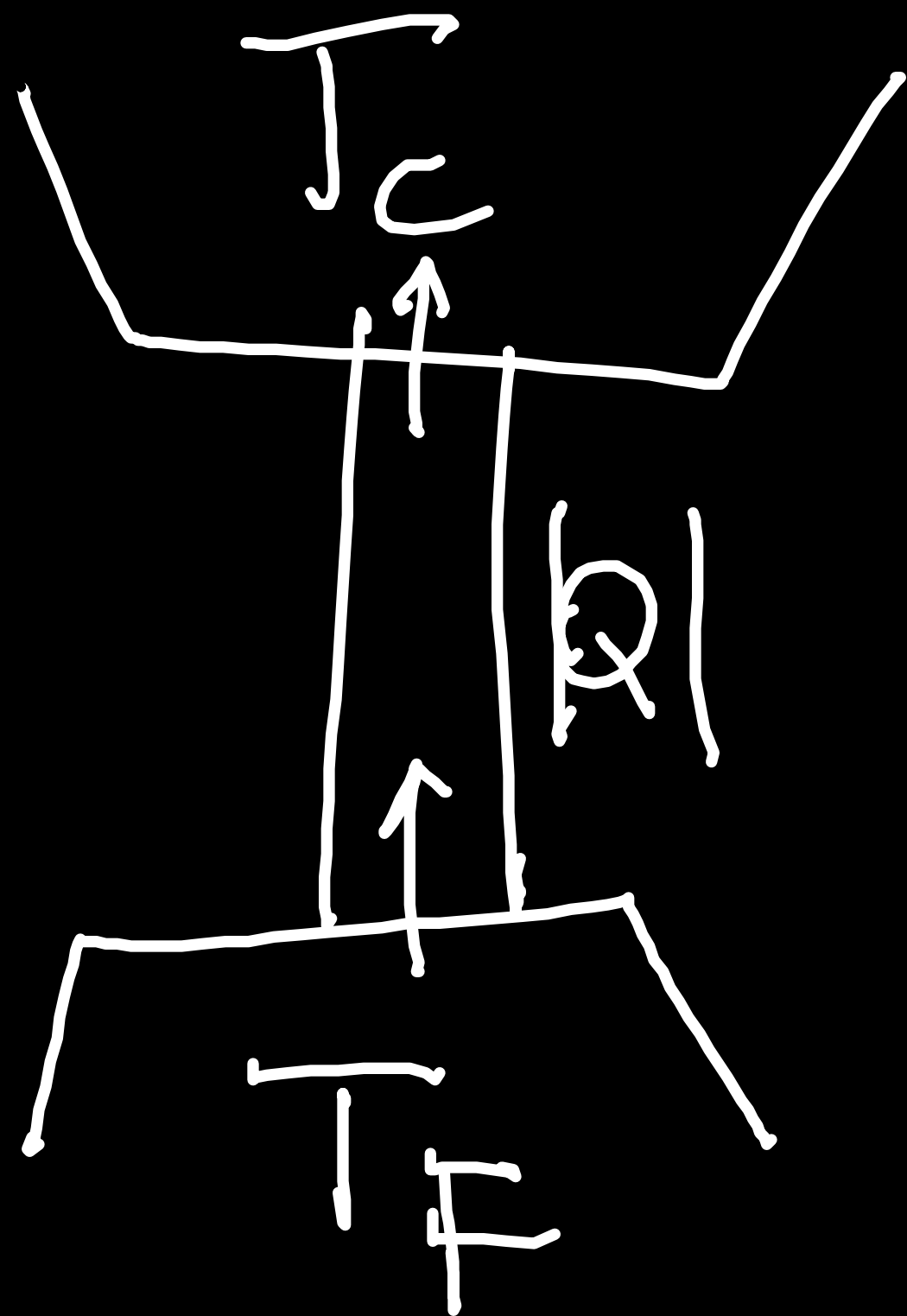
In una qq. transf. termodinamica

l'entropia dell'universo σ

aumenta (irreversibili) σ

rimane costante (reversibili)

↑ Sono ideali



$$\Delta S_F = \frac{-|Q|}{T_F}$$

$$\Delta S_C = \frac{|Q|}{T_C} > 0$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_F + \Delta S_C =$$

$$= -\frac{|Q|}{T_F} + \frac{|Q|}{T_C} = -|Q| \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right)$$

Se fosse possibile, allora $\Delta S_{\text{univ}} < 0$

1) Freccia del tempo va con aumento dell'entropia
dell'universo, potrebbe sempre a stati con entropia maggiore

2) Conseguenza ulteriore: il lavoro diventa meno
disponibile quando aumenta l'entropia

3) a livello microscopico descrizione statica
$$S = K \ln P$$

Probabilità configurazioni microscopiche
numero di stati possibili

\Rightarrow aumento entropia \equiv aumento del disordine