

# Sommario

$$\Delta U = m c_v \Delta T \quad \forall \text{ TRASF}$$

$$Q = m c_v \Delta T \quad \text{Se } V = \text{cost}$$

$$Q = m c_p \Delta T \quad \text{Se } p = \text{coste}$$

## STUDIO DI TRASF. NEI GAS

TR. ADIABATICHE  $\Delta Q = 0$

$\Rightarrow$  NESSUNO SCAMBIO DI CALORE

$$W_{AB} = -\Delta U = -m c_v (T_B - T_A)$$

$$= -\frac{c_v}{R} (m R T_B - m R T_A) = -\frac{c_v}{R} (p_B V_B - p_A V_A)$$

$$= \frac{1}{\gamma - 1} (p_A V_A - p_B V_B)$$

$$\frac{c_v}{R} = \frac{c_v}{c_p - c_v} = \frac{1}{\frac{c_p}{c_v} - 1} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

Espressione adiabatica:  $W_{AB} > 0 \quad \Delta U < 0$   
 $T_B < T_A$  la temperatura diminuisce

esemp! FRIGORIFERO

compressore ADIABATICO

$\gamma > 1 \Rightarrow$

$\Delta U < 0$

temperatura costante e espansione  
 di volume  
 Molecole polatomiche

TRASFORMAZIONE ADIABATICA REVERSIBILE

$$dQ = dU + dW = 0$$

$$dW = p dV$$

$$\Rightarrow n C_V dT + p dV = 0 \quad p = \frac{nRT}{V}$$

Segue

$$n C_V dT + \frac{nRT}{V} dV = 0$$

$$\frac{C_V}{R} \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V}$$

$$\frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V}$$

$$(\gamma - 1) \frac{dV}{V} = - \frac{dT}{T} \Rightarrow \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma - 1} = \ln \frac{T_A}{T_B}$$

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

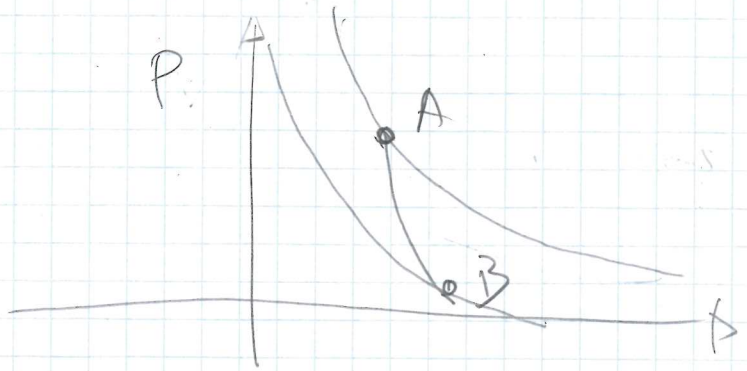
$$\left. \begin{aligned} TV^{\gamma - 1} &= \text{cost} \\ PV^{\gamma} &= \text{cost} \\ TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} &= \text{cost} \end{aligned} \right\} \Rightarrow TV^{\gamma - 1} = \text{cost} \quad T_2 p V$$

$$\Rightarrow V = T^{\frac{1}{1-\gamma}} \Rightarrow$$

$$\gamma > 1$$

Confronto

Isotone  $PV = cRT$   
 Adiabatiche  $PV^\gamma = cRT$



TRASFORMAZIONI ISOTERMICHE  $(\Delta U = 0)$

$$\Delta U = 0$$

$$Q = W$$

$$P_A V_A = P_B V_B$$

ESPANSIONE

$$W > 0$$

$$Q > 0$$

Gas compie lavoro e assorbe calore

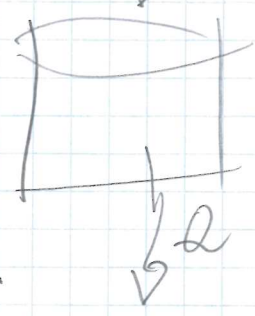


COMPRESSIONE

$$W < 0$$

$$Q < 0$$

Gas riceve calore e l'ambiente fa lavoro  $\downarrow W$



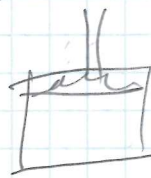
ISTERNA REVERSIBILI

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$
$$= nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

TRASFORMAZIONE ISOCONTE  
 $W = 0$

$$Q = \Delta U = n C_V (T_B - T_A)$$

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{T_A}{T_B}$$



$\Rightarrow$  se si sale colore temperatura e pressione aumentano

$\Rightarrow$  se si scende colore temperatura e pressione diminuiscono

Esempio: temperatura e pressione

In questa tip. di trasformazione, la pressione  
costante  $\Delta U, W, Q$

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{T_A}{T_B}$$

Il sistema può scambiare calore  
che calori

$$Q = m c_p (T_B - T_A) \quad W = P(V_B - V_A)$$

$$= m R (T_B - T_A)$$

$\Rightarrow$  Se si cede calore, temperatura,  
e volume diminuiscono e il sistema  
compie lavoro

$\Rightarrow$  Se si assorbe calore, temperatura  
e volume aumentano e il sistema  
compie lavoro sul sistema

# ENTALPIA

A parte l'energia interna  
significa anche un'alta

posizione  
funzione di

$$H = U + PV$$

ENTALPIA

→ dato che  $U$  dipende solo da  $T$   
anche  $H(T)$  [essendo  $PV = nRT$ ]

⇒ Abbiamo

$$dH = dU + d(PV) = m c_V dT$$

$$+ nR dT = [m c_V + m (c_p - c_v)] dT$$

$$= m c_p dT$$

$$dH = m c_p dT$$

$$\Delta H = \int c_p dT$$

$$c_p = \text{cost}$$

$$\Delta H = m c_p (T_B - T_A)$$

Se TRASF. ISOBARA

$$Q = \Delta H$$

Calore  $\uparrow$  fra  $\downarrow$   
in volume

Se TRASF. ISOCORA

$$Q = \Delta U$$

Calore  $\uparrow$  fra  $\downarrow$   
in lunghezza

Segn. pos.

$$C_V = \frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial T}$$

$$C_P = \frac{1}{m} \frac{\partial H}{\partial T}$$

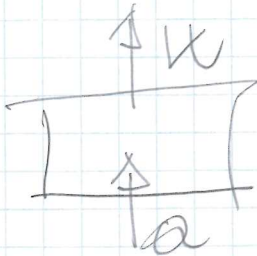
TRASFORMAZIONI CICLICHE

STATO FINALE = STATO INIZIALE

$$\Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = W \leftarrow$$

MACCHINA TERMICA

• Se  $Q, W > 0$



MACCHINA

LA MACCHINA

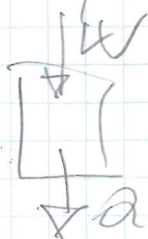
ASSORBE CALORE

TRASFORMA IN

LAVORO MECCANICO

FRIGORIFERA

• Se  $Q, W < 0$



LA MACCHINA

CEDE CALORE

MA VIENE RICHIESTA

LAVORO ESTERNO

Intichien con  $Q$  il calore totale scambiato e  $W$  il lavoro totale eseguito

$$Q = Q_A + Q_C \quad \rightarrow \text{ASSORBITO}$$

$$W = W_F + W_G \quad \rightarrow \text{CIBUTO}$$

$$Q = W$$

RENDIMENTO DI UNA MACCHINA TERMICA  $\eta$

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = \frac{Q_A + Q_C}{Q_A} = 1 + \frac{Q_C}{Q_A}$$

$$= 1 - \frac{|Q_D|}{Q_A} \quad Q_C < 0$$

$\Rightarrow$  Intuitivamente  $\eta \Rightarrow$  Frazione del calore assorbito trasformata in LAVORO

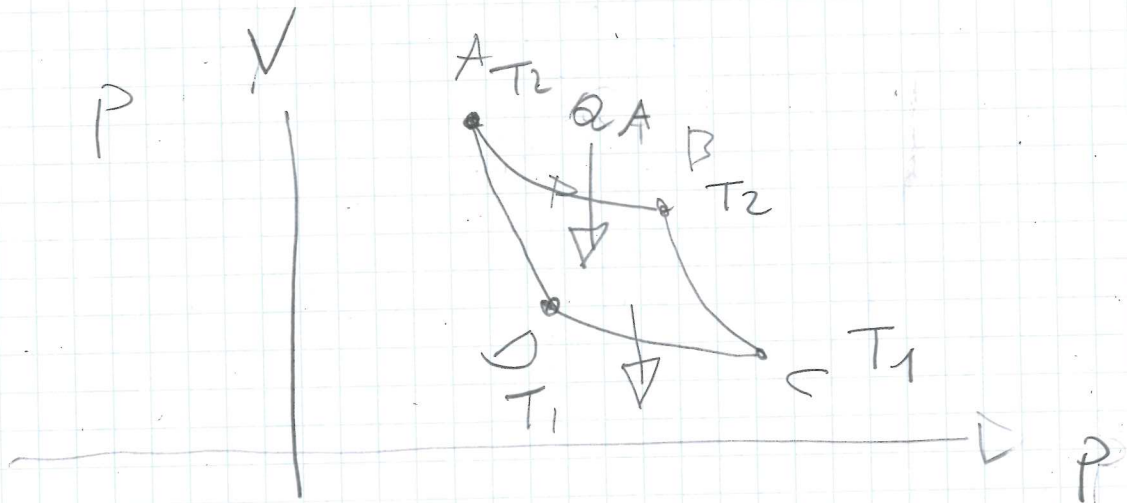
SPERIMENTALMENTE SI TROVA

$$0 \leq \eta < 1 \quad \Rightarrow \quad W < Q, \quad |Q_C| < Q_A$$

$$Q_C \neq 0$$

CICLO DI CARNOT

È un ciclo di TRASFORMAZIONI REVERSIBILI  
 DI UN GAS IDEALE



(AB) ESPANSIONE ISOTERMA  $T=T_2$   
 (IL SISTEMA ASSORBE CALORE  $Q_A$ )

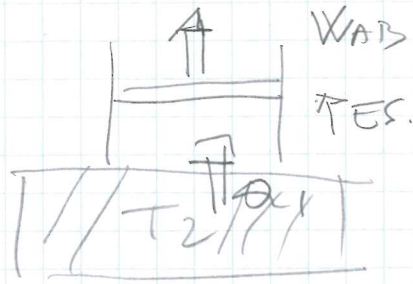
(BC) ESPANSIONE ADIABATICA  
 Temperature finale  $T_1 < T_2$

(CD) COMPRESIONE ISOTERMA  $T=T_1$   
 (IL SISTEMA Cede IL CALORE  
 $Q_C$ )

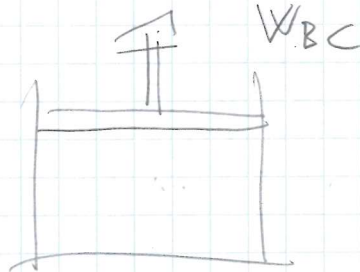
(DA) COMPRESIONE ADIABATICA  
 Temperature finale  $T_2$

REALIZATION PRACTICE

AB

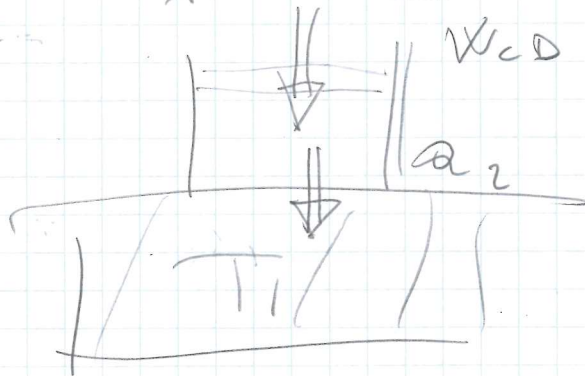


BC

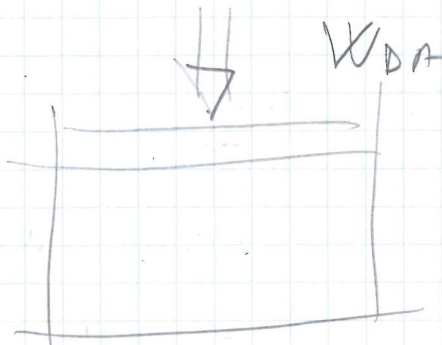


$T_2 \rightarrow T_1$

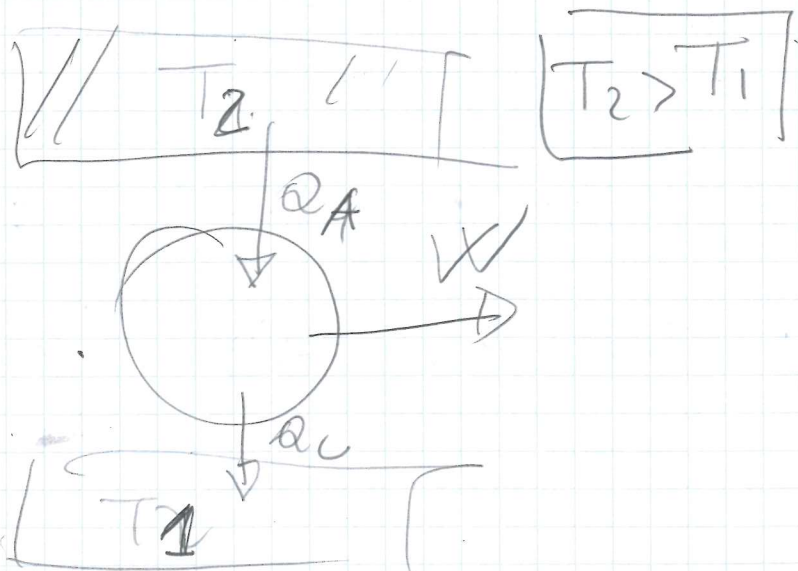
CD



DA



GLOBALMENT



La macchina assorbe la  
 quantità di calore  $Q_A$  da  
 un serbatoio  $T_2$  e  
 $\Rightarrow$  la quantità di calore  $Q_C$   
 ed un serbatoio  $T_1 < T_2$   
 ed espone un lavoro  $W$

(a) Nell'espansione isoterma (AB) otteniamo

$$Q_A = W_{AB} = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

(b) Nell'espansione adiabatica (BC)  
 non c'è scambio di calore  
 il lavoro fatto dal gas

$$\begin{aligned}
 e \quad W_{BC} &= -\Delta U_{BC} = nC_V (T_2 - T_1) \\
 W_{BC} &> 0 \quad \boxed{T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}}
 \end{aligned}$$

(c) Nelle compressioni isoterme (CD)  
 otteniamo il lavoro  $Q \rightarrow$

$$\begin{aligned}
 Q_C &= nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} = W_{CD} \\
 \text{lavoro } W_{CD} &< 0 \quad (V_D < V_C)
 \end{aligned}$$

(d) Nella trasformazione adiabatica

DA

$$W_{DA} = -\Delta U_{DA} = nC_V (T_1 - T_2) = -W_{BC}$$

$$T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1}$$

Già tutti i caratteri

$$\begin{aligned} Q &= Q_A + Q_C = W = W_{AD} + W_{BC} + W_{CD} + \underline{W_{DA}} \\ &= W_{AB} + W_{CD} \end{aligned}$$

$$\eta = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 + \frac{nRT_1 \ln(V_D/V_C)}{nRT_2 \ln(V_B/V_A)}$$

Dividendo le relazioni per le

trasformazioni adiabatiche otteniamo

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

$$\Rightarrow \left[ \eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \right]$$

Il rendimento del ciclo di

CARNOT dipende solo dalle

Temperature e in avvenire gli scambi  
di calore

Il p.A.M. cogliendo calore  
calore:  $Q_A + Q_C > 0$

e produce lavoro  $W = Q_A + Q_C > 0$

## UNIVERSALITÀ

ESEMPIO motore a scoppio

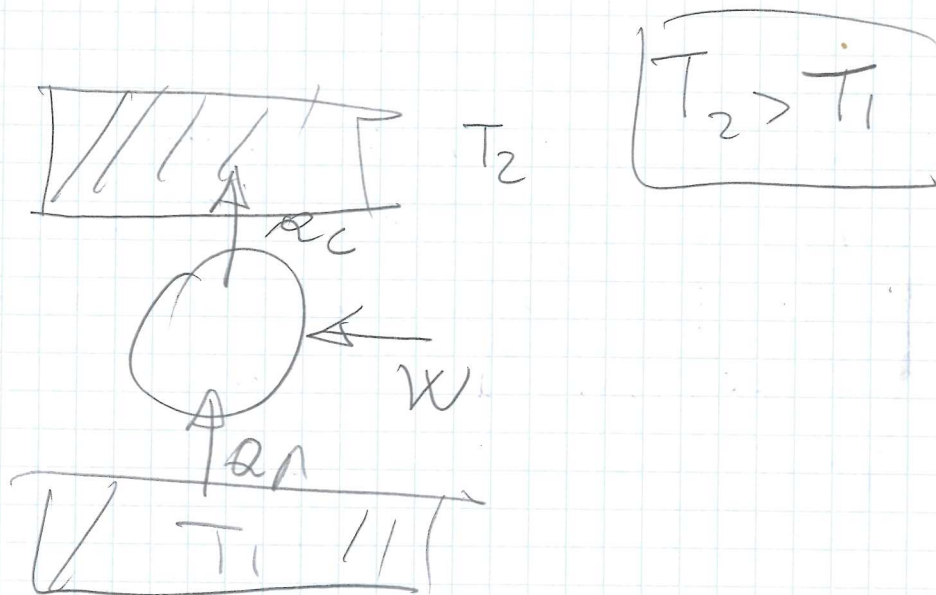
$Q_A \Rightarrow$  calore prelevato dallo  
scoppio del combustibile (energia chimica)

$Q_B \Rightarrow$  calore ceduto al  
radiatore dell'auto

$W \Rightarrow$  lavoro disponibile  
all'asse motore

CICLO

FRIGORIFERO



La macchina preleva una quantità di calore dal termoriscaldatore FREDDO ( $T_1$ ) e lo trasmette su quello CALDO  $T_2$  ASSORBENDO DALL'AMBIENTE UN LAVORO  $W$

Inversione della direzione naturale del flusso di calore

EFFICIENZA (Coefficiente di prestazione)

$$\xi = \frac{Q_A}{|W|}$$

$$W = Q_A + Q_C$$

$$|W| < Q_A$$

$$\xi > 1$$

$$\xi = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

# CENNI DI TEORIA CINETICA

Le proprietà MACROSCOPICHE  
TERMODINAMICHE possono essere  
spiegate a partire dalla struttura  
MICROSCOPICA del gas come  
costituito da un mezzo  
molto più denso di molecole  
che si muovono in modo  
DISORDINATO (AGITAZIONI

TERMICHE  $T \neq 0$ )

1. GAS costituito da  $N \gg 1$  di  
molecole uguali in modo disordinato
2. Gli urti fra le molecole sono  
elastici.
3. Non ci sono forze intermolecolari,  
se non durante gli urti.
4. Le dimensioni delle molecole  
sono <sup>molto</sup> piccole rispetto alle  
dimensioni del sistema

2. Dinamica

$$P = \frac{N m}{V} \frac{\bar{v}^2}{3}$$

$$PV = \frac{1}{3} N m \bar{v}^2 =$$

$$\bar{v}^2 = \frac{1}{N} \sum_n (v_{xn}^2 + v_{yn}^2 + v_{zn}^2)$$

Velocità quadratiche medie delle  
Molecole

$$\bar{E}_K = \frac{1}{2} m N \bar{v}^2$$

$$PV = \frac{2}{3} N \bar{E}_K$$

⇒ CONFRONTANO CON  $PV = nRT$

$$\bar{E}_K = \frac{3}{2} \frac{M}{N} RT = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

$\frac{R}{N_A} = k_B$  costante di Boltzmann

$$\boxed{\bar{E}_K = \frac{3}{2} k_B T}$$

Interpretazione microscopica della  
temperatura: Energia  
cinetica media delle  
molecole

ESEMPIO

ESPANSIONE ADIABATICA GAS MONOATOMICO

2 moli di Gas Monoatomico &  
effondono  $V_B = 3 V_A$ , ADIABATICAMENTE,  $T_A = 400 \text{ K}$   
Determinare il lavoro eseguito dal  
gas

1. calcolare volume finale temperatura

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \quad \gamma = \frac{5}{3}$$
$$\frac{T_A}{T_B} = \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = (3)^{\gamma-1} = (3)^{\frac{2}{3}}$$

$$T_B = 192,3 \text{ K}$$

$$W = -\Delta U = n C_V (T_A - T_B) = n \frac{3}{2} R (T_A - T_B)$$
$$= 5180 \text{ J}$$

# SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

① Il primo principio della termodinamica  
non pone limiti alla trasformazione  
di calore in lavoro:

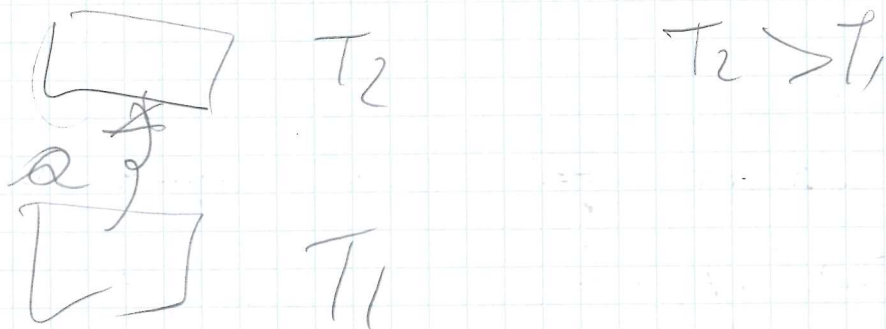
L'energia disordinata  $Q$   $\rightarrow$   $W$

Energia Meccanica INTEGRALMENTE  
ORDINATA

$$\eta = \frac{W}{Q} = 1$$

② Moto perpetuo: sistema meccanico  
che funziona per sempre SENZA  
DISSIPARE energia meccanica in  
calore

③ Il primo principio NON PROIBISCE  
il PASSAGGIO di calore da  
un corpo più freddo ad  
un corpo più caldo



Un Mondo in cui quasi  
 fosse possibile sarebbe il paese  
 delle meraviglie: Nessun problema  
 ambientale, Nessun bisogno di  
 preparativi o di bruciare combustibili  
 fossili etc.

REALTÀ DEL MONDO, EVIDENZE SPERIMENTALI  
 CI DICE

Questo non è possibile

① L'energia tende a deperdersi  
 PASSA IN ALTRA NATURA  
 FORME ORDINATE → DISORDINATE  
 EN. MECC. CALORE

② Flusso del calore avviene  
 in una SOLA DIREZIONE



③ I SISTEMI FISICI  
 NATURALMENTE EVOLVONO DA UNA FASE  
 ORDINATA → DISORDINATA

ERECIA - TEMPO RACE  
 t → t ROTTURA

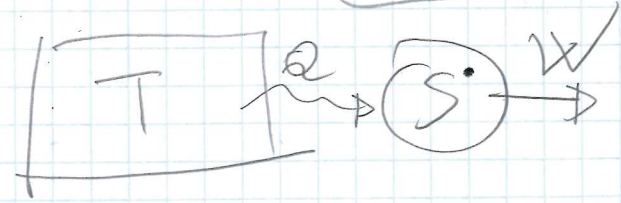
IL SECONDO PRINCIPIO DELLA  
 TERMODINAMICA (FORMALIZZA LA QUESTIONE DELLA  
 IMPOSSIBILITÀ)

Due enunciati

1. Kelvin-Planck

È impossibile realizzare un processo  
 fisico il cui unico risultato  
 sia quello di trasformare  
 un lavoro MECCANICO in calore  
 fornito da una sorgente unipolare

2. Clausius

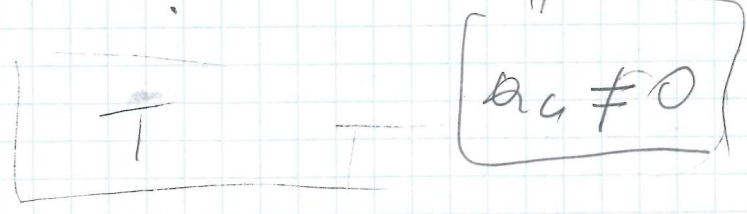


È impossibile realizzare un processo  
 in cui il risultato  
 sia quello di trasferire calore  
 da un corpo più freddo  
 ad un più caldo



⇒ Nella versione ①  
 ipotizz.  $Q_C \neq 0$

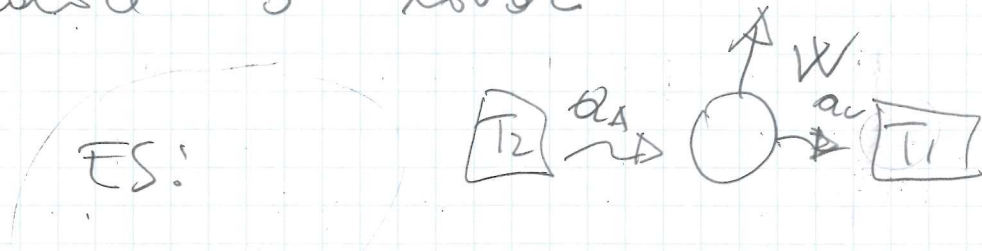
⇒  $\eta < 1$   
 $\eta = 1 - \frac{Q_C}{Q_A}$



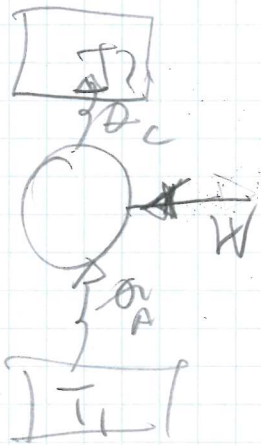
⇒ righe di VMCU  $\neq$

Posizione polifera 1. 0 2.

misura altre sorgenti di  
colore o laser



Analogo per altri tipi



⇒ la parte mostrata che le due  
formule sono equivalenti.  
(DIM PER ASSURDO)

# Reversibilità e irreversibilità

⇒ Il secondo principio è legato alla nozione di irreversibilità

⇒ Abbiamo visto che una trasformazione reversibile può sempre essere

percorso in senso opposto  
abbiamo cioè Simmetria per  
inversione temporale  
 $t \rightarrow -t$

⇒ Le leggi della Meccanica sono completamente reversibili

ES.: 2<sup>a</sup> legge di Newton

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\nabla \phi$$

$t \rightarrow -t$  invariato

Ea d'ora

$$-\frac{1}{m} \frac{d^2 u}{dt^2} + \frac{\partial u}{\partial x^2} = 0$$

NESSUNA

FRECCIA  
TEMPORALE

NON

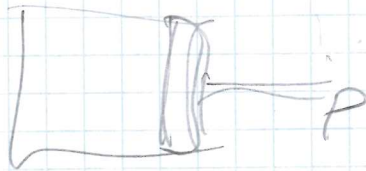
Le trasformazioni reversibili  
possono essere anche.

## REVERSIBILI

⇒ Le possono essere percorse in  
direzione inversa SENZA MODIFICHE  
ALL' AMBIENTE ESTERNO

ES: compressione adiabatica

libero  $\sigma$  in gas



NB: Nelle transf.  
REV:  $t \rightarrow -t$   
 $Q \rightarrow -Q$   
 $W \rightarrow -W$

## IRREVERSIBILI

⇒ [ L'ambiente esterno viene  
MODIFICATO ]

⇒ Freni meccanici in presenza di  
attrito ⇒ parte dell'energia meccanica  
viene trasformata in calore ⇒  
Non è possibile ritrasformare il

calore in energia meccanica  
DISPERSIONE CALORE MECCANICA NELL'AMBIENTE

⇒ Espansione libera  $\sigma$  in GAS

⇒ [ L'AMBIENTE ESTERNO ]

NEVE USARE LAVORO PER  
RICOMPRIERE

➔ PASSAGGIO DI CALORE DA UN  
CORPO AD UN ALTRO CON  $T_2 > T_1$   
⇒ PER INVERTIRE IL PROCESSO  
BISOGNA CHE L'AMBIENTE USI  
LAVORO (FRIGORIFERO)

### TEOREMA DI CARNOT

- Tutte le MACCHINE REVERSIBILI CHE  
LAVORANO tra due sorgenti  $T_2 > T_1$   
HANNO LO STESSO RENDIMENTO

$$\eta_R = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

- Tutte le altre MACCHINE IRREVERSIBILI  
HANNO RENDIMENTO

$$\eta_I < \eta_R$$

$\eta_R \Rightarrow$  RENDIMENTO MAX

- Il rendimento non dipende dalle  
particolari MACCHINA CHE  
ESEGUÈ IL CICLO

⇒ La macchina reversibile fornisce il lavoro MAX a parità di calore ass.

$$\eta = \frac{W}{Q_A} \Rightarrow W = \eta Q_A$$

$$\eta_{MAX} \Rightarrow W_{MAX}$$

⇒ MENTRE A PARITÀ DI LAVORO EFFICAZIA

$$Q_A = \frac{W}{\eta}$$

$Q_A^{MIN} \rightarrow$  MINIMO CALORE ASS.

$$\text{Se } \eta = \eta_{MAX}$$

è dimostrato che il rendimento del ciclo di CARNOT

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

è il rendimento MAX di tutte le macchine reversibili.

RENDIMENTO PIÙ ALTO

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Per massima  $\eta$   $T_1 \ll T_2$

due possibilità

①  $T_2 \approx T_{AMB}$   $T_1 \ll T_{AMB}$

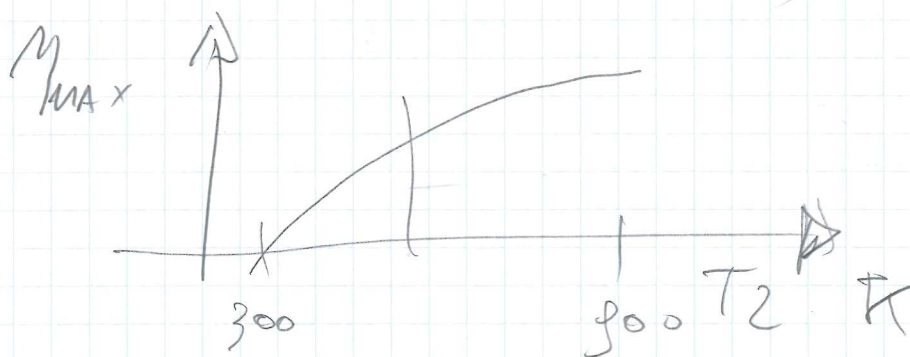
NON VA BENE  $\Rightarrow$  RICHIEDE MACCHINE FRIGORIFERE

②  $T_1 \approx T_{AMB}$   $T_2 \gg T_{AMB}$

Situazione desiderabile e' usata

(Combustibili possibili)

$$T_1 = T_{AMB}$$



CONVIENE  $T_2$  NON ALTISSIMO

CURVO SI OPPORTUNO

# TEOREMA DI CLAUSIUS

Legge i calore scambiato alle temperature delle sorgenti

⇒ dal teorema di CARNOT

$$\eta \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

⇒ Dalla definizione di  $\eta$

$$1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

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

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

Sottrarre se MACCHINA REVERSIBILE

⇒ Può essere generalizzato a  
MACCHINE OPERANTI CON PIÙ  
Sorgenti di calore

FIG. 13.2

$$\sum_{k=1}^M \left( \frac{Q_{2k}}{T_{2k}} + \frac{Q_{1k}}{T_{1k}} \right) \leq 0$$

$$N = 2M$$

$$\sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{T_k} \leq 0$$

• Per scambi di calore reversibili

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

MACCHINE REVERSIBILI

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

MACCHINE IRREVERSIBILI

TEOREMA DI CLAUSIUS

# ENTROPIA

⇒ Il rapporto  $\frac{dq}{T}$

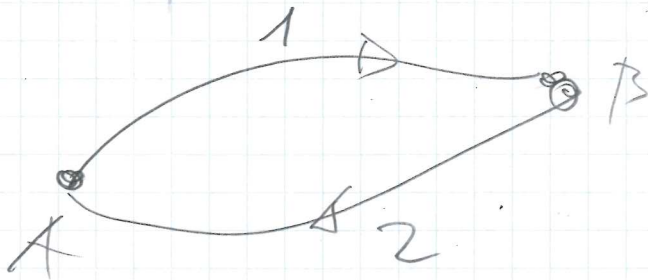


Ha un significato molto IMPORTANTE nelle trasformazioni termodinamiche:

ci dice che negli scambi di CALORE

CONTA MOLTO la temperatura a cui questi scambi avvengono

⇒ considero un processo reversibile  $A \rightarrow B$



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

$$\Rightarrow \int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right)_{REV}$$

NON DIPENDE  
DAL CAMMINO

MA SOLO DAGLI STATI

A, B  $\Rightarrow$  VARIABILE DI  
STATO

CHE CHIAMIAMO ENTROPIA S

$$dS = \left( \frac{dQ}{T} \right)_{REV}$$

$$S_B - S_A = \int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right)_{REV}$$

**[NB]** ENTROPIA DELLO STATO B

definito a meno di una  
costante arbitraria  
(STATO DI RIFERIMENTO  $S_0$ )

SOLO VARIAZIONI DI ENTROPIA  
HANNO SENSO FISICO

$$S_P = S_0 + \int_0^P \left( \frac{dQ}{T} \right)_R$$

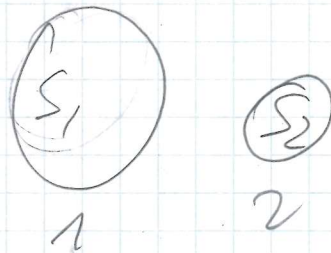
$ds \Rightarrow$  differenziale ESATTO

ola non è un differenziale  
essendo ma lo è  $\frac{da}{T}$

$\Rightarrow$  Entropia è ADDITIVA  
GRANDEZZA ESTENSIVA

(Perché se sei i colli scaldi)

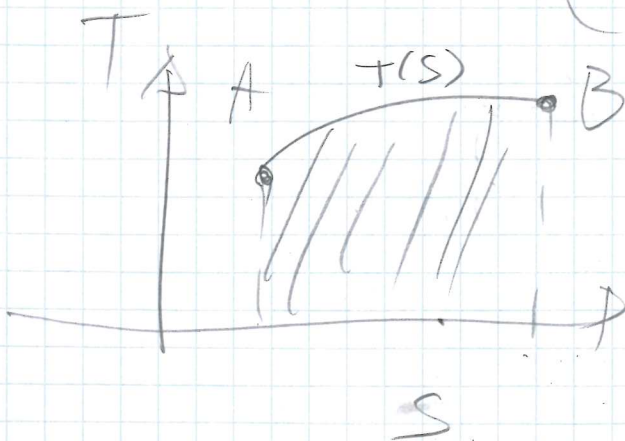
$$S_T = S_1 + S_2$$



## DIAGRAMMI TS

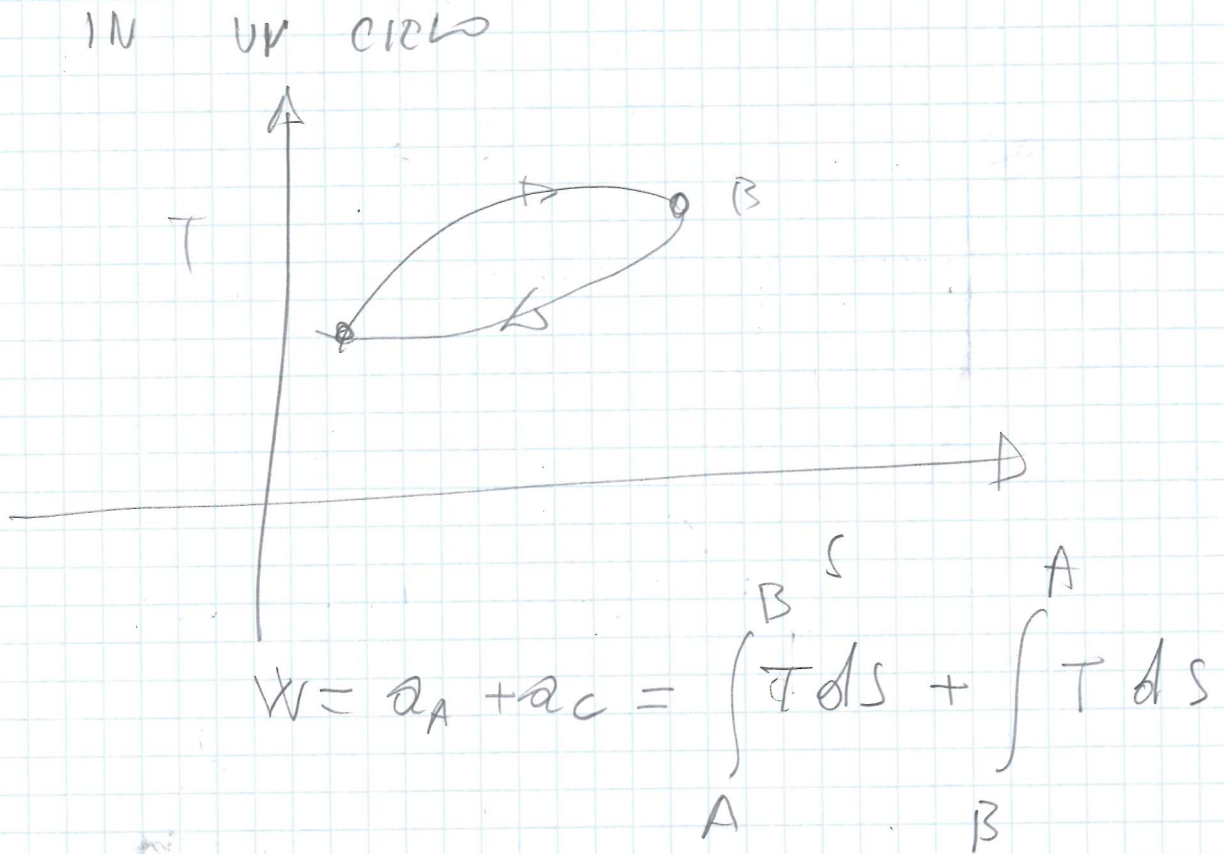
$\Rightarrow$  Essendo una funzione di stato  $S$   
può essere usata come variabile termodinamica

$\Rightarrow$  scelte nello spazio e contorni  
e usate  $(T, S)$



$$Q_A = \int T ds$$

AREA



- Nel  $(T, S)$  una trasformazione.
  - ISOTERMA  $\Rightarrow$  segmenti ORIZZONTALI
  - ADIABATICA  $=$  // VERTICALI
  - $\Downarrow$   $dh = 0 \Rightarrow ds = 0$

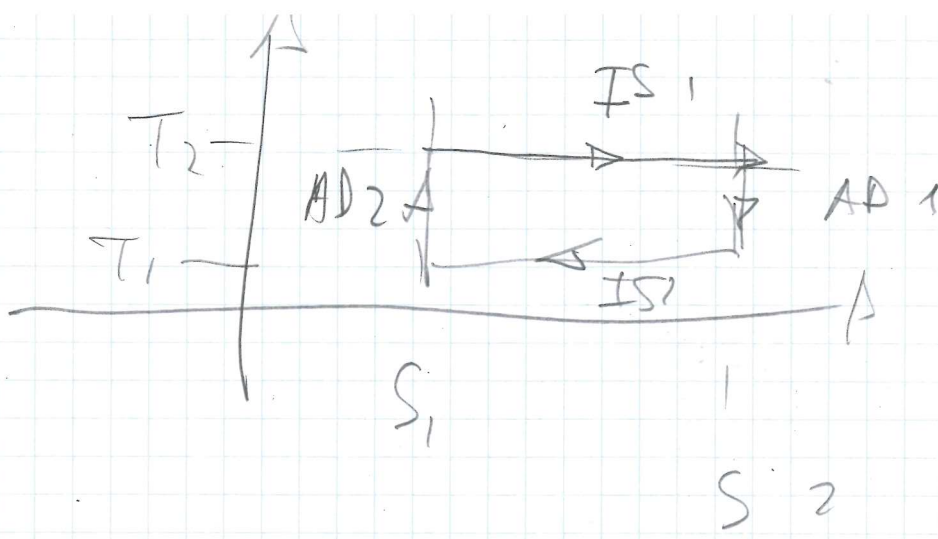
CICLO CARNO È UN RETTANGOLO

Isoterma 1  $q_A = \int_{S_1}^{S_2} T dS = T_2 (S_2 - S_1)$

Isoterma 2  $q_C = \int_{S_2}^{S_1} T_1 dS = T_1 (S_1 - S_2)$

Adiabatica 1  $T_2 \rightarrow T_1$  ( $S_1$ )

Adiabatica 2  $T_1 \rightarrow T_2$  ( $S_2$ )



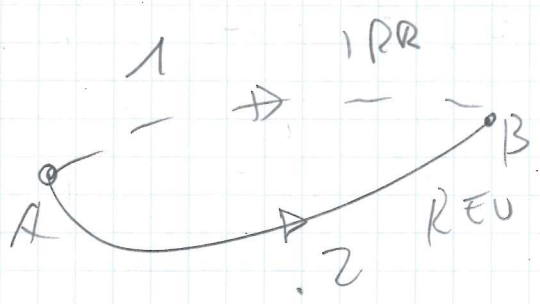
$$W = Q = Q_A + Q_C = (T_2 - T_1) (S_2 - S_1) \quad \text{AREA RET}$$

NB  $\Delta S = 0$  Dughi ciclo  
REVERSIBILI

PRINCIPIO AUMENTO DELL'ENTROPIA

⇒ L'entropia può essere creata per due  
 una funzione diversa <sup>ma esplicita</sup> al secondo  
 principio della termodinamica

consideriamo le trasformazioni cicliche



ESSENDO IRR.

$$\oint \frac{dq}{T} < 0$$

$$\begin{aligned} \oint \frac{dq}{T} &= \int_A^B \left( \frac{dq}{T} \right)_1 + \int_B^A \left( \frac{dq}{T} \right)_2 \\ &= \int_A^B \left( \frac{dq}{T} \right)_{IRR} - \int_A^B \left( \frac{dq}{T} \right)_{RE} < 0 \end{aligned}$$

$\Downarrow$

$$S_B - S_A = \int_A^B \left( \frac{dq}{T} \right)_R > \int_A^B \left( \frac{dq}{T} \right)_{IRR}$$

NB: le variazioni di entropia  
non essere definite solo  
per trasformazioni REVERSIBILI

TRAMITE INTEGRALE

$$\int_A^B \left( \frac{dq}{T} \right)_{IRR} \text{ NON È } S_B - S_A$$

Per trasformazioni irreversibili

$$dS = \left( \frac{dq}{T} \right)_R > \left( \frac{dq}{T} \right)_{IRR}$$

se il sistema è isolato  
 $da = 0$



$$S_B - S_A = \int_A^B \left( \frac{da}{T} \right)_R > 0$$

$$S_B \geq S_A$$

L'entropia di un sistema isolato  
NON PUÒ MAI DIMINUIRE ANCHE  
SEMPRE PER UNO TRASFERIMENTO  
IRREVERSIBILE o di lente  
o a costante per i sistemi  
Reversibili

$$ds \geq 0 \quad \text{sistema isolato}$$

DAI CHE TUTTI I PROCESSI  
CHE AVVENGONO IN UNO STATO NATURALE  
SONO IRREVERSIBILI!

LEGGE DI AUMENTO DELL'ENTROPIA  
Tutti i processi naturali avvengono  
nella direzione di AUMENTO  
DELL'ENTROPIA

# FRECCIA TEMPO



FRECCIA DI AUMENTO DELL'ENTROPIA

NB: Vale per un sistema isolato

- La legge esprime la tendenza naturale dell'energia a degradarsi

ENERGIA ORDINATA  $\rightarrow$  DISORDINATA

- NON ESISTENZA MORE PERPETUO
- MORTE TERMICA DELL'UNIVERSO
  - $\Rightarrow$  stato uniforme dell'universo allo stesso temperat.  $T$
- Sostenibilità di un modello di sviluppo da risorse combinate fossili
- RINNOVABILI NON SFUGGONO AL II PRINCIPIO in senso di tale corso spontaneo

⇒ Form 1 energia da ovunque  
fornisce calore alla Terra

- La legge dell'entropia vale  
per un sistema isolato

⇒ sistema non isolato. Per  
ovvero

$$\Delta S_s = S_B - S_A < 0$$

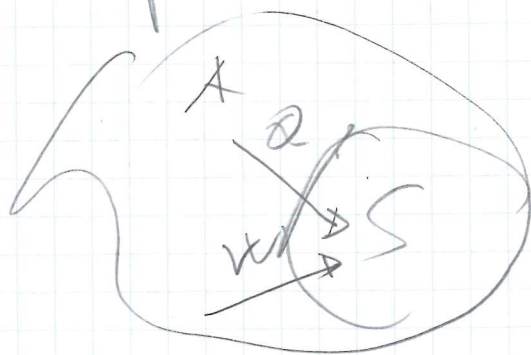
il calore però si aumenta dell  
entropia dell'ambiente

$$\Delta S_A > 0$$

tale da

$$\Delta S_s + \Delta S_A > 0$$

Entropia totale aumenta



Esempio: PROBLEMA ENERGETICO

• ECOSISTEMA

SCAMBI ENERGETICI  
ESSERI VIVENTI  
AMBIENTE

• Metabolismo degli esseri viventi

Flusso energetico AMBIENTE → SISTEMA

che abbassa entropia del sistema

In generale:

Produzione entropia MAGGIORE

Quanti maggiori in gl,

Scel. di CALORE  $\Delta Q$

CALCI DI VARIAZ d'ENTRPIA

• TRASFORMAZIONI ADIABATICHE

$$\Delta S_A = 0 \quad (\Delta S_{tot} = 0)$$

$$\Delta S_{SIST} \rightarrow 0$$

Tipicamente in questo caso l'entropia  
lavorata lavoro che viene  
trasportato in calore

NB: Nel caso di una adiabatica

IRREVERSIBILE

$S_B - S_A$  non può essere

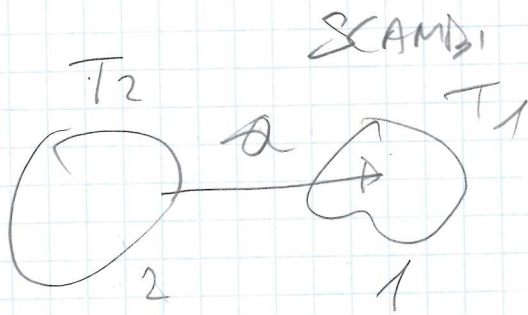
calcolato usando un adiabatica

REVERSIBILE che da  $\Delta S_{REV} = 0$

Ma una trasformazione REVERSIBILE

DIVERSA CHE CONNETTE

A - D R



di calore  $Q$  tra due corp

Assumo che il calore scambiato sia piccolo rispetto alla capacità termica

$$T_1 = \text{cost.}$$

$$T_2 = \text{cost.}$$

$$T_2 > T_1$$

$$\Delta S_1 = \int_A^B \frac{dQ}{T_1} = \frac{Q}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = \int_B^A \frac{dQ}{T_2} = -\frac{Q}{T_2}$$

$$\Delta S_T = Q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta S_T > 0 \quad \text{se } T_2 > T_1$$

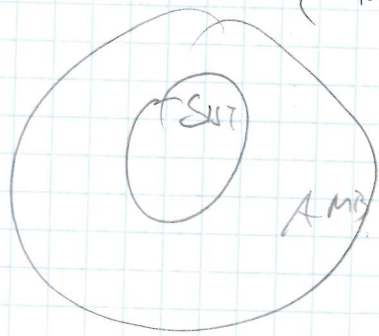
$$\Delta S_T < 0 \quad \text{se } T_1 > T_2 \Rightarrow \text{PROIBITO}$$

DA L

SECONDO

PRINCIPIO

FRENOATA DI UN'AUTOBILLO  
(RISCALDAMENTO PER ATTRIZIONE)



sistema iniziale  $T_S = T_i$   
 AMBIENTE  $T_{AMB}$

PRIMA FASE

sistema ESSEGUE LAVORO  $W < 0$  MA  $Q = 0$

$\Rightarrow$  Dal 1° Principio  $\Delta U = Q - W > 0$

$\rightarrow$  aumenta l'energia interna del sistema

SECONDA FASE

L'energia interna si trasforma in calore  $= Q = \Delta U$  CEDUTO.

POI ALL'AMBIENTE

sistema:  $T \rightarrow T_S$       AMBIENTE  $T \rightarrow T_{AMB}$

$\Delta S_{SIS} = 0$       torna allo stato iniziale

$$\Delta S_{AMB} = -\frac{Q}{T_{AMB}} = -\frac{W}{T_{AMB}} \gg 0$$

$$Q, W < 0$$

Frederick question l'ENTROPIA  
 DELL'UNIVERSO

TIPICO ECOLOGICO	ESEMPIO	DEL $\Delta S_{SIST} = 0$ $\Delta S_{AMB} > 0$	PROBLEMA
---------------------	---------	--	----------

GAS ENTROPIA GAS IDEALE  
 PASSA DA STATO  
 A  $(P_A, V_A, T_A)$  B  $(P_B, V_B, T_B)$

PRIMO PRINCIPIO

$$dQ = m c_v dT + dW$$

• Per il calcolo di  $S_B - S_A$   
 ci serve un processo reversibile  
 che da p-1-2 a p-2-1

$$dW = p dV$$

$$pV = mRT$$

$$\Rightarrow dW = mRT \frac{dV}{V}$$

$$S_B - S_A = \int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right) = \int_A^B m c_v \frac{dT}{T}$$

$$T \int_A^B m R \frac{dV}{V} = m c_v \ln \frac{T_B}{T_A} + m R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$C_p - C_v = R$$

$$\frac{T_B}{T_A} = \frac{P_B V_B}{P_A V_A}$$

$$S_B - S_A = m C_v \ln \frac{P_B V_B}{P_A V_A} + m R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$= m C_v \ln \frac{P_B}{P_A} + m (R + C_v) \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$= m C_v \ln \frac{P_B}{P_A} + m C_p \ln \frac{V_B}{V_A}$$

and

$$S_B - S_A = m C_p \ln \frac{T_B}{T_A} - m R \ln \frac{P_B}{P_A}$$

# ENTROPIA E PROBABILITÀ

Abbiamo visto che dal punto di vista macroscopico un sistema tendenzialmente caratterizzato da un minor numero di particelle o molecole ( $N$ ) con velocità distribuite in modo casuale e

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} k_B T$$

che significa macroscopicamente l'entropia e la legge del suo aumento??

⇒ È facile capire che a un

stesso STATO TERMODINAMICO  
MACROSCOPICO MACROSTATO corrisponde un  
numero  $M$  molto grande di  
STATI DINAMICI MICROSCOPICI,  
MICROSTATI caratterizzati.

per esempio da posizione e  
velocità delle singole molecole

# Intuizione di BOLTZMANN

$$S = k_B \ln \Omega + \text{const}$$

$\Omega \Rightarrow$  Probabilità Termodinamica

• Presumo del logaritmo:  
se abbiamo un sistema composto

$$\textcircled{1} + \textcircled{2} = \textcircled{S}$$

Probabilità  $\hat{=}$  moltiplicazione  
Entropie  $\hat{=}$  somma

• Legge dell'aumento dell'entropia  
Sistemi tipici tendono ad  
evolvere in modo naturale  
in modo da MASSIMIZZARE  
la probabilità TERMODINAMICA

cioè Numero di MICROSTATI CHE  
COMPONGONO UN DATO MACROSTATO

• Usando il numero di MICROSTATI  
come una misura del DISORDINE

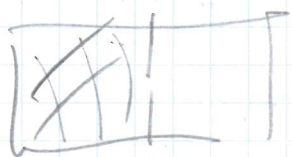
di un SISTEMA  $\Rightarrow$  I sistemi

hanno tendenza a MANIERA  
NATURALE A DIVENTARE  
SEMPRE PIÙ DISORDINATI

AUMENTO ENTROPIA  $\rightarrow$  AUMENTO  
DISORDINE

## ESEMPPI

- Espansione adiabatica (isoterma)  
di un gas che raddoppia il  
suo volume



①

$S_1$



②

$S_2$

$$S_2 > S_1$$

$\Rightarrow$  Entropia aumenta perché nel  
nello stato ② il numero  
di microstati:  $M_2 > M_1$

Se il sistema è isolato  
il processo non

(2)  $\rightarrow$  (1)

Non può avvenire, richiedere  
diminuzione dell'entropia

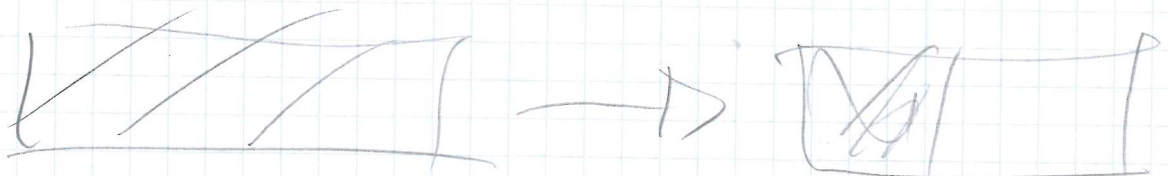
$\Rightarrow$  può avvenire solo se il  
lavoro esterno è

in questo caso l'entropia  
totale sistema + ambiente  
compie un ciclo

NB: La legge dell'entropia  
è una legge probabilistica

Non è impossibile che

le molecole del gas inizialmente  
diffuse in tutto il volume  
si raccolgano nell'angolo



è però ESTREMAMENTE  
IMPROBABILE

⇒ Configurazioni ORDINATE - son  
numerabili - come conseguenza

della defn. di prodotto  
 $N_{Co} \ll N_{Cp}$

$$P_{Co} = \frac{N_{Co}}{N_{Cp}}$$

→ ORD. → tutti i casi  
possibili

ANALOGIA

MATTIUNCINI LEGO CHE

COSTITUISCONO UNA CASA  
DENTRO UNA STANZA

MACROSTATO ⇒ N PEZZI

MICROSTATI: tutti le possibili  
posiz. di mettere  
nelle stanz.

$$N \gg 1$$

le configurazioni di mettere  
organizz. i pezzi casuali in

$$\text{CASA Probabile} = \frac{1}{N} \approx 0$$

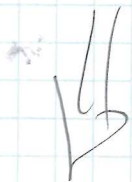
Direzione naturale  $\Rightarrow$  DISORDINATE  
Molteplici spore in tutto lo  
sistema

CONFIGURAZIONE ORDINATA

ESTREMAMENTE IMPROBABILE

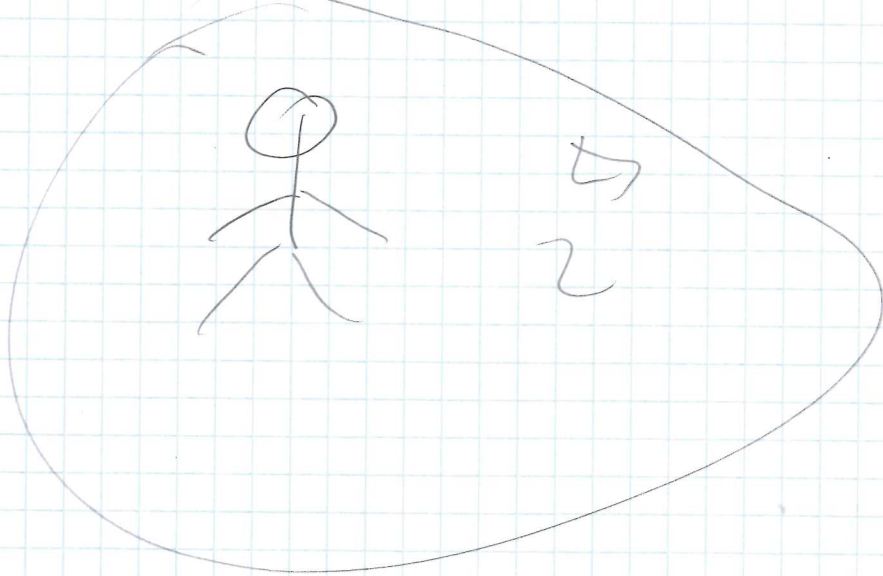
$\Rightarrow$  Richiede ENTRATA

NEGATIVA



LAVORO ESTERNO

BAMBINO CHE CAMMINA  
IN CASA



ENTRATA TOTALE

ACME-NTA

- Conseguenze del principio di  
entropia dell'entropia per i
- sistemi biologici ( Evoluzione  
ecologia )
- sistemi sociali

Il problema della sostenibilità  
è un problema

**ENTROPICO**

- Gli esseri umani per vivere  
hanno bisogno di entropia negativa  
ENTROPIA NEGATIVA
- Questo può avvenire solo a  
SPESA DELL'AMBIENTE
- L'entropia totale AUMENTA  
nella direzione di ENTROPIA  
MASSIMA (COSTANTE DISORDINE  
MORTE TERMICA)
- DIREZIONE DEL PROCESSO  
NON INVERTIBILE

## SOSTENIBILITÀ:

Individuare quei processi in  
cui l'entropia totale del  
sistema + ambiente

AUMENTI IL MENO

POSSIBILE