

Formulazione quantitativa
del secondo principio della termodinamica:

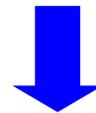
TEOREMA DI CARNOT

R macchina di Carnot

che lavora tra due sorgenti a temperature T_1 e T_2

X macchina termica

che lavora tra le stesse sorgenti



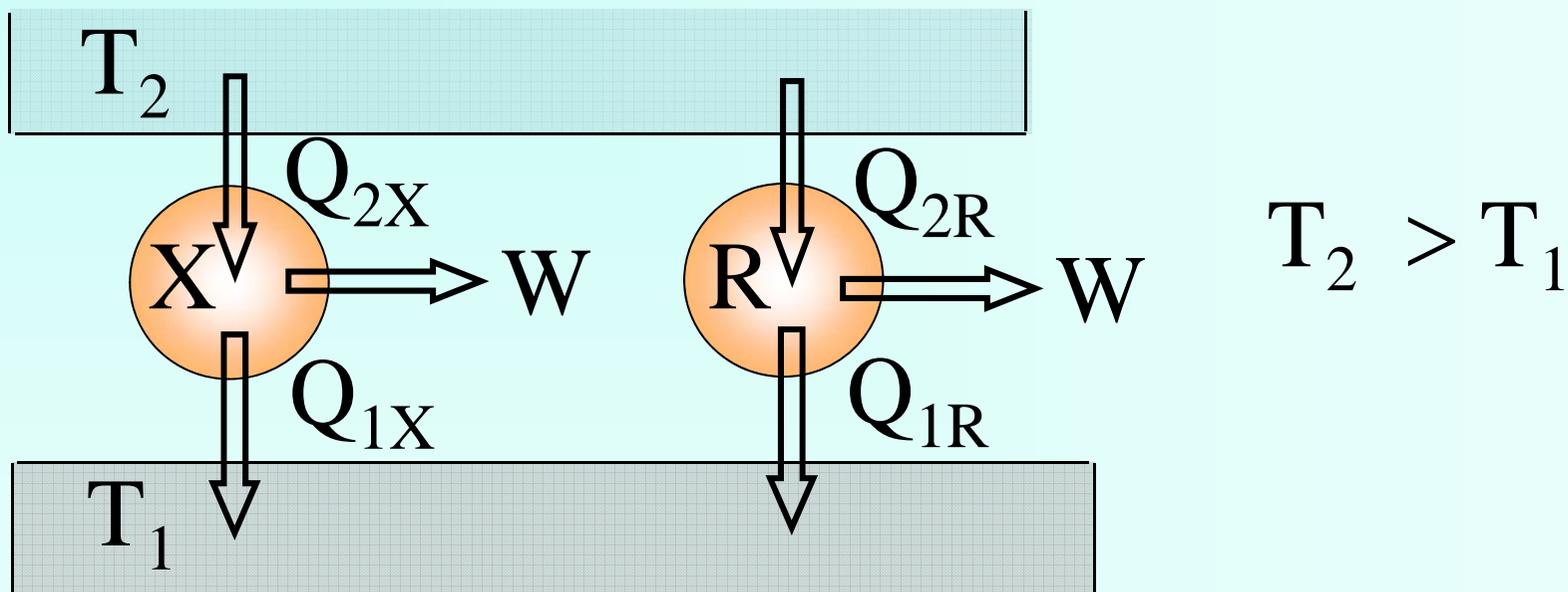
$$\eta_R \geq \eta_X$$

Dimostrazione

Per ipotesi $W_R = W_X = W$

$$\eta_X = \frac{W}{Q_{2X}}$$

$$\eta_R = \frac{W}{Q_{2R}}$$



Per il I principio

$$Q_{1R} + Q_{2R} = W = Q_{1X} + Q_{2X}$$

Dimostriamo il teorema per assurdo, supponendo

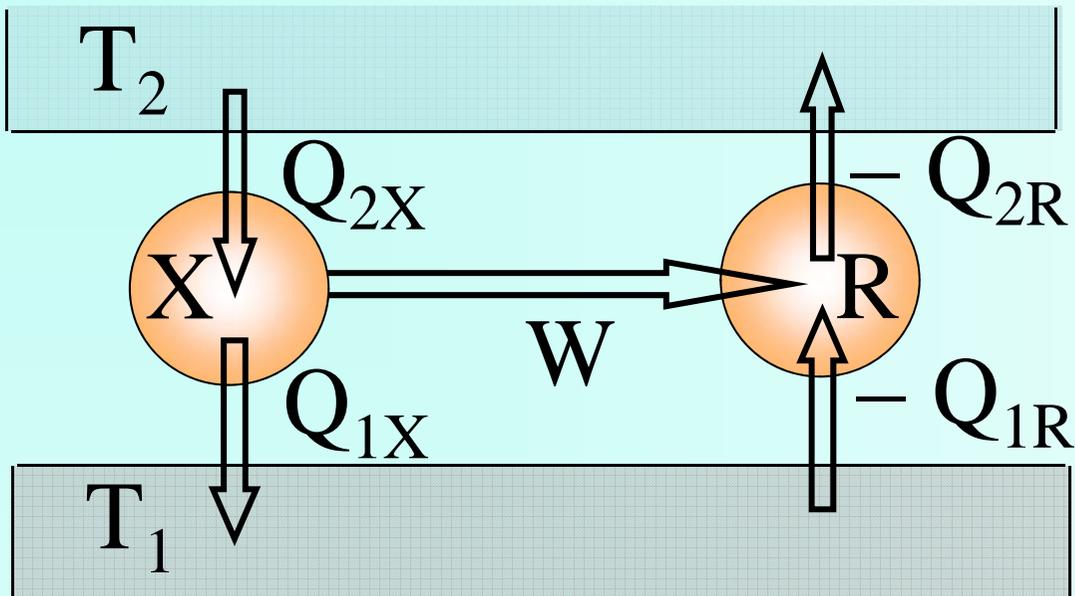
$$\eta_X > \eta_R \Leftrightarrow \frac{W}{Q_{2X}} > \frac{W}{Q_{2R}} \Rightarrow Q_{2X} < Q_{2R}$$

$$Q_{2X} - Q_{2R} < 0$$

$$Q_{1X} - Q_{1R} = Q_{2R} - Q_{2X} > 0$$

R reversibile:

utilizziamo il lavoro W prodotto da X
per far funzionare **R** come **frigorifero**



Macchina compressiva $X + R$:

- 1) assorbe $Q_{1X} - Q_{1R} > 0$ a temperatura T_1
- 2) cede $Q_{2X} - Q_{2R} < 0$ a temperatura T_2
- 3) non scambia lavoro con l'esterno

$X + R$ viola l' enunciato di Clausius

quindi deve essere necessariamente

$$\eta_R \geq \eta_X$$

Se **X reversibile**,

scambiando il ruolo di R e X \Rightarrow

$$\eta_X \geq \eta_R$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_X \leq \eta_R \\ \eta_X \geq \eta_R \end{array} \right.$$

sono compatibili solo se

$$\eta_X = \eta_R$$

Temperatura assoluta

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

Dal Teorema di Carnot si deduce che per un ciclo reversibile il rendimento è funzione solo delle temperature delle sorgenti, indipendentemente dal sistema che lavora

quindi

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(t_1, t_2)$$

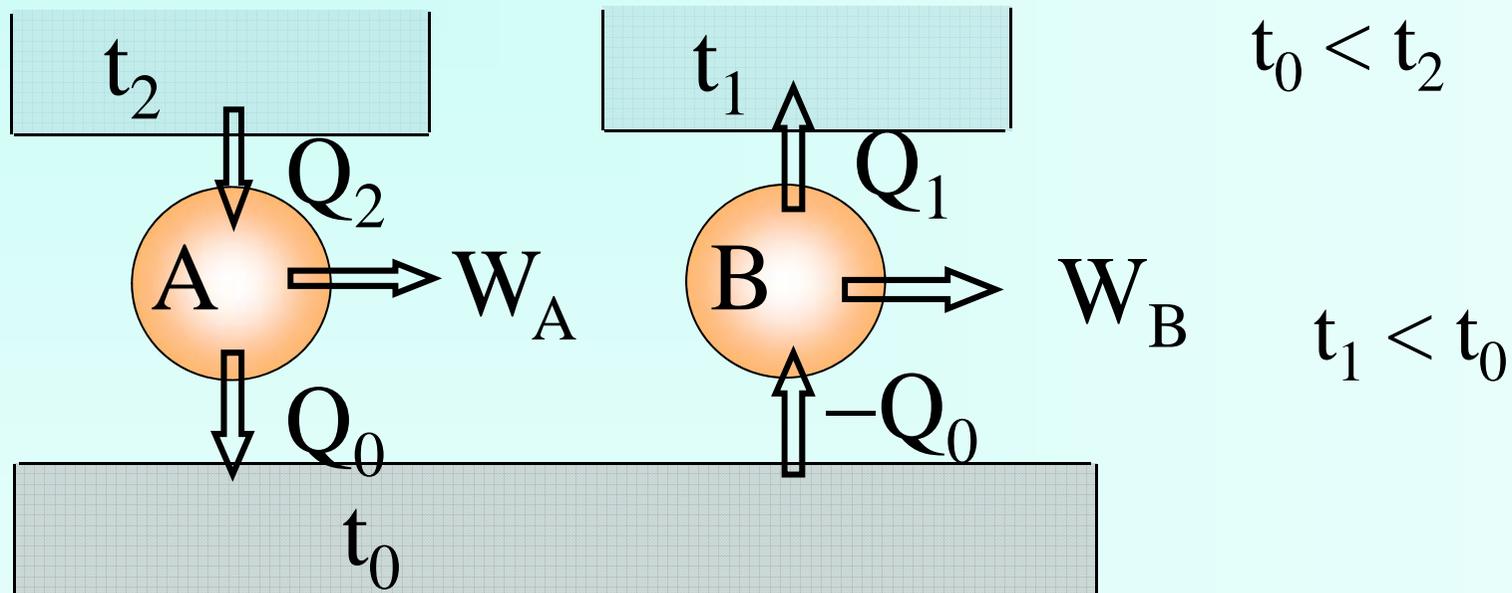
A macchina reversibile che lavora tra t_0 e t_2

$$\frac{|Q_2|}{|Q_0|} = f(t_0, t_2)$$

$$t_0 < t_2$$

B macchina reversibile che lavora tra t_0 e t_1

$$\frac{|Q_1|}{|Q_0|} = f(t_0, t_1)$$



Macchina compressiva **A + B**:

non scambia calore con la sorgente
a temperatura t_0

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(t_1, t_2)$$

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{|Q_2|}{|Q_0|} \frac{|Q_0|}{|Q_1|}$$

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(t_1, t_2) = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)} = \frac{g(t_2)}{g(t_1)}$$

$g(t)$ temperatura termodinamica assoluta

Definizione della scala Kelvin

Macchina reversibile che lavora tra $g(t)$ e $g(t_{PT})$
 $g(t_{PT})$ temperatura del punto triplo dell'acqua

$$\frac{|Q|}{|Q_{PT}|} = \frac{g(t)}{g(t_{PT})} = \frac{g(t)}{273.16}$$

$$g(t) = 273.16 \frac{|Q|}{|Q_{PT}|}$$

Caratteristica termometrica = modulo del calore scambiato lungo un'isoterma di una macchina di Carnot alla temperatura $g(t)$

Per una macchina di Carnot

$$\frac{|Q|}{|Q_{PT}|} = \frac{T}{T_{PT}} = \frac{T}{273.16}$$

$$T = 273.16 \frac{|Q|}{|Q_{PT}|}$$

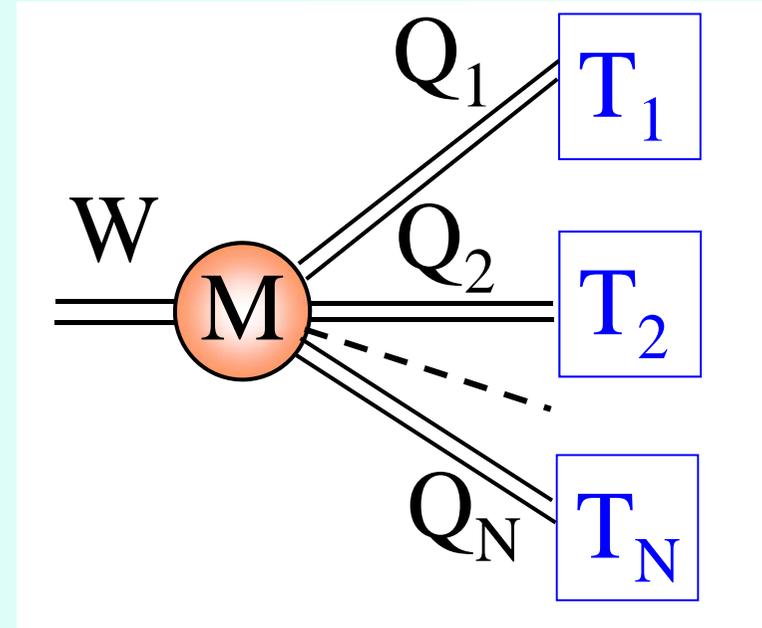
La temperatura assoluta è la temperatura misurata con il termometro a gas ideale

Zero assoluto è la temperatura a cui un sistema compie una trasformazione isoterma reversibile senza scambio di calore

TEOREMA DI CLAUSIUS

M macchina qualsiasi
che lavora con N sorgenti

W lavoro compiuto

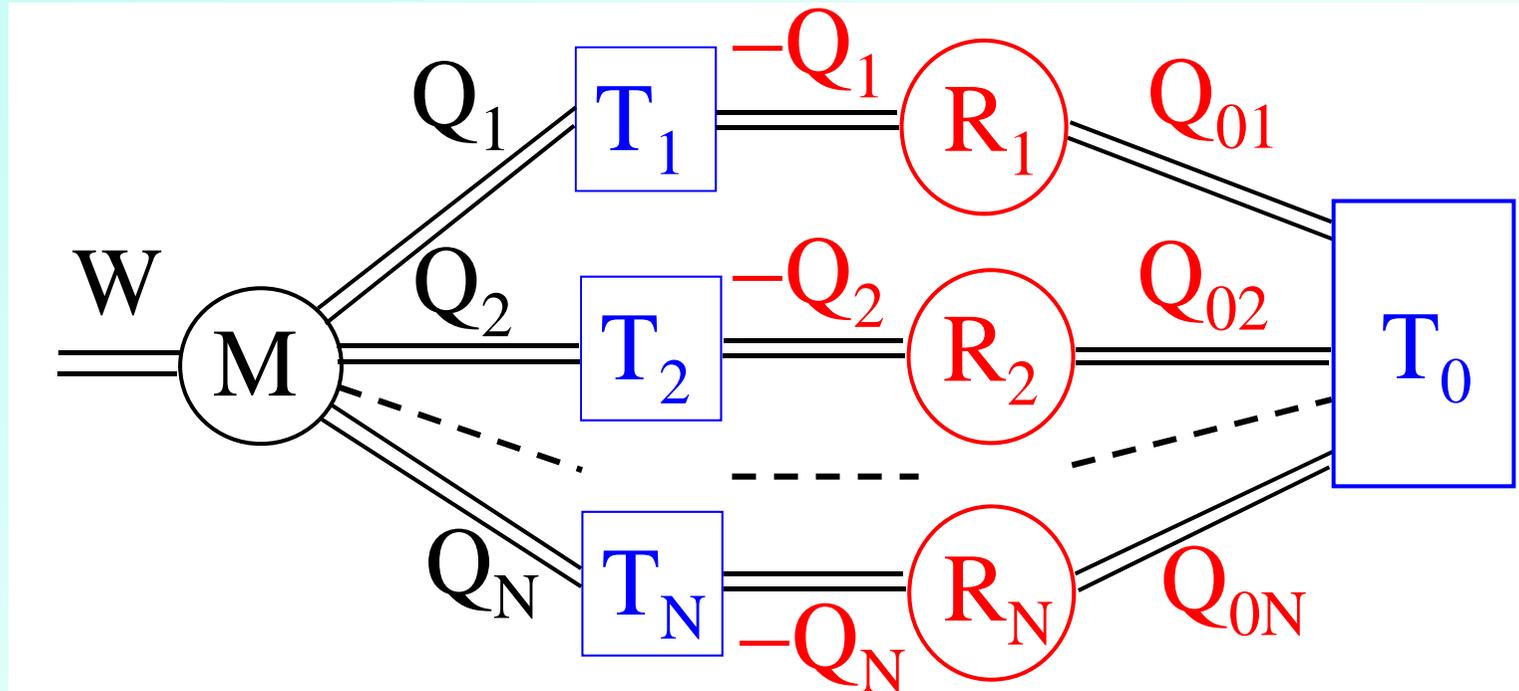


Q_1, Q_2, \dots, Q_N calori scambiati da M
con le sorgenti a temperature T_1, T_2, \dots, T_N

Dimostriamo che

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Introduciamo R_1, R_2, \dots, R_N macchine reversibili che lavorano tra due sorgenti



Q_i calore scambiato da M con la sorgente a temperatura T_i

$-Q_i$ calore scambiato da R_i con la sorgente a temperatura T_i

Q_{0i} calore scambiato da R_i con la sorgente a temperatura T_0

Per le macchine

$$\boxed{R_1:} \quad -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_{01}}{T_0} = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{Q_{01}}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1}}$$

$$\boxed{R_2:} \quad -\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_{02}}{T_0} = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{Q_{02}}{T_0} = \frac{Q_2}{T_2}}$$

$$\boxed{R_N:} \quad -\frac{Q_N}{T_N} + \frac{Q_{0N}}{T_0} = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{Q_{0N}}{T_0} = \frac{Q_N}{T_N}}$$

Sommando sulle N macchine R_i

$$\frac{1}{T_0} \sum_{i=1}^N Q_{0i} = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i}$$

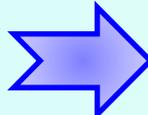
Consideriamo il sistema costituito
dalla macchina **M** e dalle **N macchine **R_i****

Dopo un ciclo il sistema non ha scambiato
complessivamente calore con le sorgenti
a temperatura T_1, T_2, \dots, T_N

Il sistema compie un ciclo **monotermo**
scambiando calore solo con la sorgente
a temperatura T_0

Per l'enunciato di Kelvin–Planck del II principio
deve essere

$$\sum_{i=1}^N Q_{0i} \leq 0$$

e quindi, essendo $T_0 > 0$ 

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (*)$$

Se M scambia calore con infinite sorgenti,
indicando con dQ il calore scambiato
con la generica sorgente a temperatura T , si ha

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

Se **M è reversibile**, invertendo i cicli risulta

$$\sum_{i=1}^N (-Q_{0i}) \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 \quad (**)$$

Le disuguaglianze (*) e (**) possono sussistere solo se

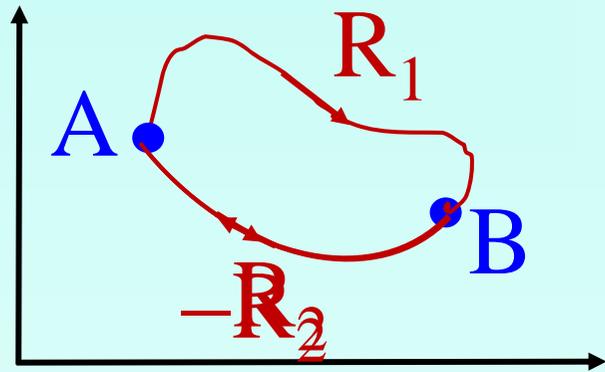
$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

oppure

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

ENTROPIA

A, B stati di un sistema termodinamico



R_1, R_2
trasformazioni reversibili

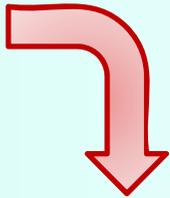
Percorriamo R_2 in senso inverso ($-R_2$)

$R_1 + (-R_2)$ **ciclo reversibile**

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \Leftrightarrow \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{R_1} + \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{-R_2} = 0$$

Percorrendo una trasformazione reversibile
in senso inverso

cambia il segno del calore scambiato dQ
e quindi possiamo scrivere

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{R_1} - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{R_2} = 0$$

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{R_1} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{R_2}$$

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

**indipendente dalla trasformazione,
dipende solo dagli stati iniziale e finale**

Possiamo quindi introdurre una funzione di stato
S “**ENTROPIA**” così definita

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

ENTROPIA DEL GAS IDEALE

n moli di un gas ideale compiono
una **trasformazione reversibile**
dallo stato A allo stato B

$$dQ = dU + dW \quad (\text{I principio})$$

Per una **trasformazione reversibile**

$$pV = nRT$$

$$dW = nRT \frac{dV}{V}$$

$$dQ = nc_V dT + nRT \frac{dV}{V}$$

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

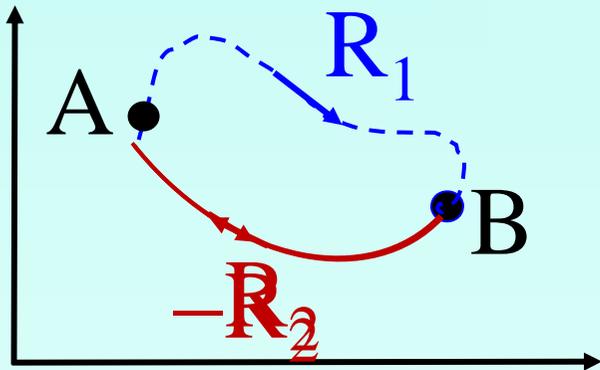
$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{REV}} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{nc_V dT}{T} + \int_{V_A}^{V_B} \frac{nR dV}{V} =$$

$$= nc_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (*)$$

Se si deve calcolare la variazione di entropia relativa ad una trasformazione **irreversibile** AB, si congiungono lo stato iniziale A e lo stato finale B mediante un percorso **reversibile** lungo il quale è possibile determinare la variazione di entropia, applicando la (*)

PRINCIPIO DI AUMENTO DELL'ENTROPIA

A, B stati di un sistema termodinamico



R_1 trasformazione irreversibile

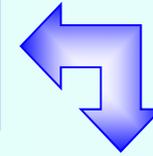
R_2 trasformazione reversibile

Percorriamo R_2 in senso inverso ($-R_2$)

$R_1 + (-R_2)$ **ciclo irreversibile**

Per il teorema di Clausius

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



$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{R_1} + \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{-R_2} \leq 0$$

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{R_1} \leq \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{R_2}$$



$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{irr}} \leq \Delta S$$

Per un sistema **isolato** $dq_{\text{irr}} = 0$

$$\Delta S \geq 0$$

Per una trasformazione **adiabatica**

$\Delta S = 0$ se **reversibile**

$\Delta S > 0$ se **irreversibile**

UNIVERSO = sistema + ambiente
– sistema isolato

$$\Delta S_U = \Delta S_{\text{SIST}} + \Delta S_{\text{AMB}} \geq 0$$

$$\Delta S_U = 0$$

se la trasformazione è **reversibile**

$$\Delta S_U > 0$$

se la trasformazione è **irreversibile**

Variazione di entropia dell'universo in un ciclo

$$\Delta S_{\text{UCICLO}} = \Delta S_{\text{CICLO}} + \Delta S_{\text{AMB}}$$

essendo

$$\Delta S_{\text{CICLO}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{UCICLO}} = \Delta S_{\text{AMB}}$$

Oppure per un ciclo ABCDA

$$\Delta S_{\text{UCICLO}} =$$

$$= \Delta S_{\text{AB}} + \Delta S_{\text{BC}} + \Delta S_{\text{CD}} + \Delta S_{\text{DA}} +$$

$$+ \Delta S_{\text{AMBAB}} + \Delta S_{\text{AMBBC}} +$$

$$+ \Delta S_{\text{AMBCD}} + \Delta S_{\text{AMBDA}}$$

Quindi

$$\Delta S_{\text{UCICLO}} =$$

$$\Delta S_{\text{UAB}} + \Delta S_{\text{UBC}} + \Delta S_{\text{UCD}} + \Delta S_{\text{UDA}}$$

$$\Delta S_{\text{UCICLO}} =$$

Somma delle variazioni di entropia dell'universo di ogni trasformazione del ciclo

$$\Delta S_{\text{UCICLO}} = 0$$

se il ciclo è **reversibile**

$$\Delta S_{\text{UCICLO}} > 0$$

se il ciclo è **irreversibile**