

Clausius

per macchina reversibile tra T_1 e T_2 , $T_1 > T_2$

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

- macchina A generica che scambia $Q_1, \dots, Q_n$ con sorgenti a $T_1, \dots, T_n$
- n macchine B_i reversibili che ~~scambiano~~ lavorano tra T_i e T_0 scambiando $-Q_i$ a T_i e Q_{0i} a T_0
- $X = A + \sum_i B_i$ scambia $Q_i - Q_i = 0$ a T_i
 $Q_0 = \sum_i Q_{0i}$ a T_0
quindi $Q_0 = W_X \leq 0$ (l'insieme cede calore Q_0 a T_0)

- per ogni B_i $\frac{Q_{0i}}{T_0} + \left(-\frac{Q_i}{T_i} \right) = 0$

quindi $\sum_i \left(\frac{Q_{0i}}{T_0} - \frac{Q_i}{T_i} \right) = 0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = \frac{Q_0}{T_0} \leq 0$$

Se A è rev. facile: $X^{-1} = A^{-1} + \sum_i B_i^{-1}$

e con i passaggi v. sopra

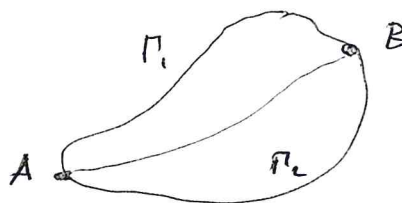
$$\sum_i -\frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

$\Rightarrow$ per cicli reversibili: $\boxed{\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0}$ Clausius

se irrev. $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$; in questo caso le T_i sono le temp. delle sorgenti; per trasp.
rev. ~~il~~ temp (sorg) = temp (sist)

per transf. che scambia $dQ(T)$ a temp T
la relazione di Clausius diviene

$$\oint_{\text{rev}} \frac{dQ}{T} = 0$$



ma questo equivale a

$$\int_{\Pi_1}^B \frac{dQ}{T} = - \int_{\Pi_2}^A \frac{dQ}{T} = \int_{A, \Pi_2}^B \frac{dQ}{T}$$

per tutte le transf.
 Π_1, Π_2 reversibili

quindi

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S(B) - S(A)$$

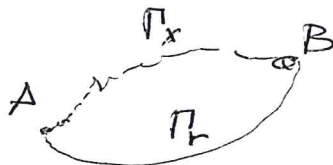
rev

S : funzione di stato: Entropia

definita a meno di costante

$$\int_{O, \text{rev}}^B \frac{dQ}{T} = \int_{O, \text{rev}}^O \frac{dQ}{T} + \int_{O, \text{rev}}^B \frac{dQ}{T}$$

se ho trasformazione $A \xrightarrow{\Pi_x} B$ irrev.



per Clausius: $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

$$\int_{A, \Pi_x}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B, \Pi_r}^A \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad \int_{A, \Pi_x}^B \frac{dQ}{T} \leq \int_{A, \Pi_r}^B \frac{dQ}{T}$$

$$\int_{A, \text{irrev}}^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$$

per sistema isolato $dQ = 0$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = 0 \leq S(B) - S(A)$$

$$\Rightarrow \boxed{S(B) \geq S(A)} \quad \text{per sistema isolato}$$

per transf. rev: $S(B) = S(A)$

$\Rightarrow$ Entropia è grandezza conservata per transf. reversibili di sistemi isolati

1° principio: E universo conservata

2° principio: S universo conservata per transf rev
(2e) $\Rightarrow S$ universo aumenta

- La (2e) è formulazione equivalente del 2° principio:

• 2° pr. $\Rightarrow$ (2e)

• ~~non~~ non 2° pr. $\Rightarrow$ non (2e)

non K-P

$$\begin{array}{|c|} \hline T \\ \hline \end{array} \xrightarrow[Q]{L} \quad \Delta S = -\frac{Q}{T}$$

o anche non-C

$$\begin{array}{|c|} \hline T_1 \\ \hline \end{array} \xrightarrow[Q]{T_2} \quad T_1 > T_2$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} < 0$$

• Entropia per sistemi costituiti da più parti è additiva (se trascurabile entropia di interfaccia)

Espansione libera di Joule:

$$Q = 0 \quad T_{fin} = T_{in} = T$$

ma è non reversibile, per calcolo di variazione entropia deve usare transf. revers. da stato in a stato fin

$$\text{in: } V_{in} = V_A \quad T_{in} = T$$

$$\text{fin: } V_f = V_A + V_B \quad T_f = T$$

uso isoterma T tra V_{in} e V_f

$$\Delta S = \int_{\text{isoterma } V_{in} \rightarrow V_f} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_{in}}^{V_f} dQ = \frac{1}{T} \int_{V_{in}}^{V_f} dL$$

$$= \frac{1}{T} RT \ln \frac{V_f}{V_{in}} = \frac{L_{rev}}{T}$$

nota: $T\Delta S$ è il lavoro che "ho sprecato"

- Questo è vero anche per ciclo: $T_{min} \Delta S_{univ}$ è l' "energia inutilizzata"

macchina non rev: $T_1 > T_2$
 $Q_1 \quad Q_2 \quad (Q_2 < 0)$

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} < \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb.}$$

$$\Delta S_{sist} = 0 \quad (\text{ciclo})$$

$$\Delta S_{Amb} = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_2} \left(\frac{|Q_2|}{Q_1} - \frac{T_2}{T_1} \right) > 0$$

$$W_R - W = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) - Q_2 \left(1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \right)$$

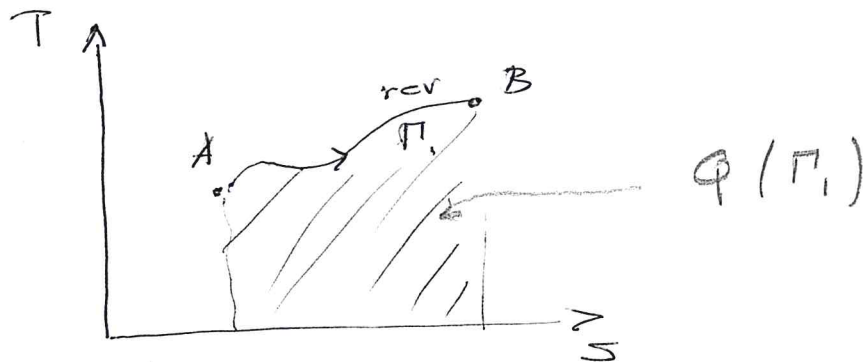
$$= |Q_2| - Q_1 \frac{T_2}{T_1} = T_2 \left(\frac{|Q_2|}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \right) = T_2 \Delta S_{\text{univ}}$$

Si dimostra vero anche per ciclo tra 2 sorgenti:
 $T_{\text{min}} \Delta S_{\text{univ}}$ è la diff. tra lavoro massimo
 (ciclo rev) e lavoro del ciclo specifico, a parità
 di Q assorbita

$T_{\text{min}} \Delta S_{\text{univ}} \rightarrow$ energia inutilizzata

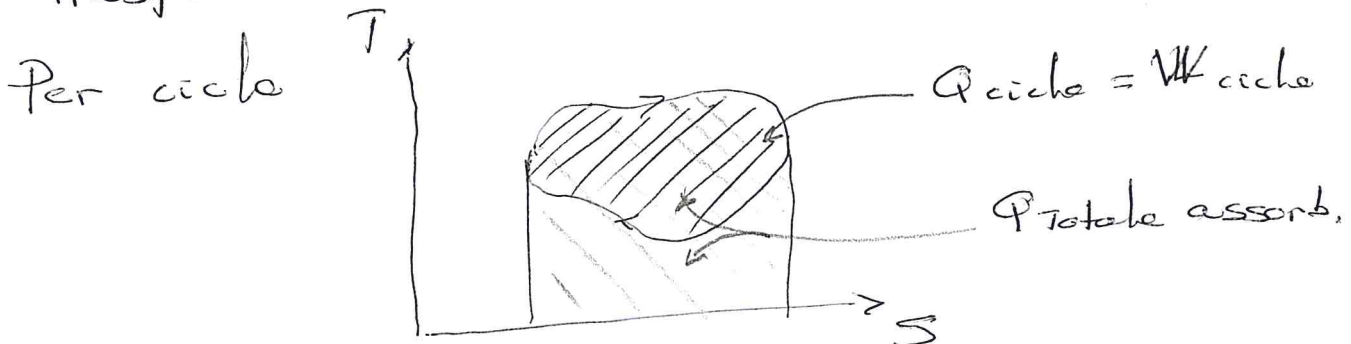
S è funzione di stato: posso utilizzarla in sostituzione di una delle variabili macroscopiche (attenzione: dato stato, S è definito ma non viceversa).

Sist. con eq. di stato $f(P, V, T) = 0$ possono essere rappres. in diagramma S, T

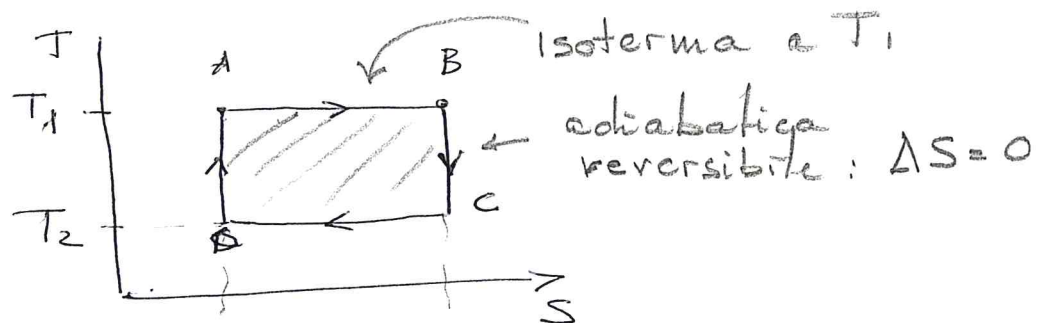


$$\int_{P_1^{A_{rev}}}^{P_1^B} T dS = \int_{P_1^{A_{rev}}}^{P_1^B} T \frac{dQ}{T} = Q(P_1)$$

no la Q scambiata nella particolare transf. rev.



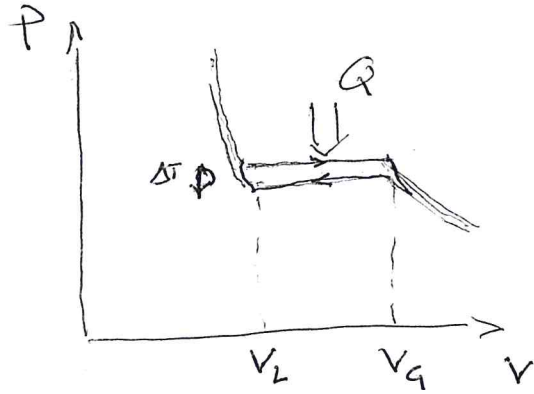
Carnot



$$Q_1 = T_1 (S(B) - S(A))$$

$$W = (T_1 - T_2) (S(B) - S(A))$$

Clapeyron (v. isoterme gas reali)



$$W = \Delta P \cdot \Delta V = \Delta P (V_G - V_L)$$

$$W = Q \Delta T / T \quad (\text{ciclo Carnot})$$

$$\Delta P (V_G - V_L) = Q \frac{\Delta T}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{Q}{T (V_G - V_L)} \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\lambda_v}{T (V_G - V_L)}$$