

TEOR. DI CARNOT (rendimento m. tecnica)

(13)

* Fissate le temp. T_1 e T_2 :

- Il rendimento di una qualunque macchina tecnica tra T_1 e T_2 è non superiore al rendimento della macchina di CARNOT
- Tutte le macchine reversibili tra T_1 e T_2 hanno rendimento massimo, pari alla macchina di CARNOT

Dim. Sia M una macchina qualunque tra T_1 e T_2 che scambia :

$$Q_2 = Q_{\text{assorb}}$$

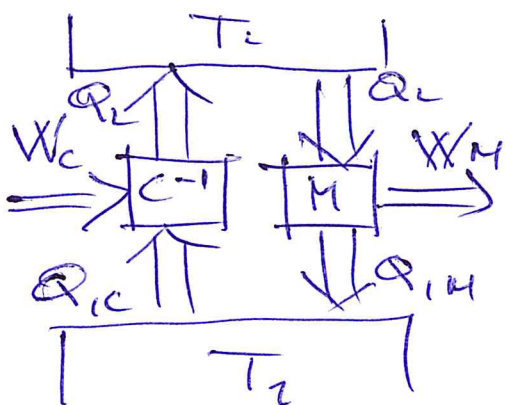
$$Q_1^M = Q_{\text{ceduto}}; W_M = Q_2 + Q_1^M$$

Dimensioniamo macchina di Carnot C f.c.

$$Q_2 = Q_{\text{assorb}} \quad (\text{identico al calore ass. da } M)$$

$$Q_1^C = Q_{\text{ceduto}} \quad W_C = Q_2 + Q_1^C$$

Poichè Carnot è reversibile costruiamo macchina $M + C^{-1}$



Q_2 macchina non ha scambiato netto di calore con T_2 .

Per postulato di Kelvin, il lavoro

$$W = W_M - W_C \leq 0$$

Donque $W_M \leq W_C$

$$\boxed{\eta_M = \frac{W_M}{Q_2} \leq \frac{W_C}{Q_2} = \eta_C}$$

→ generale macchina M tra T_1 e T_2
ha rendimento non superiore a CARNOT

Se anche M è macchina reversibile, si può realizzare la macchina $M^{-1} + C$:

Ripetendo il ragionamento $\Rightarrow \boxed{\eta_M \geq \eta_C}$

Confrontando ~~$\eta_M \geq \eta_C$~~ con il risultato con il precedente si conclude che per tutte le macchine ~~reversibili~~ tra T_1 e T_2

$$\eta_M \leq \eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

e il segno = si ha per le macchine reversibili

Temp. termodinamica assoluta

(15)

CARNOT \implies Stesso η ossia Q_1/Q_2 per tutte le macchine termiche tra T_1 e T_2 (indep. dal fluido)

$\frac{Q_1}{Q_2} = f(t_1, t_2)$ Buona proprietà termometrica super difficoltà di introduzione scala temp. (dip. della sostanza)

[$t \equiv$ temperatura empirica]

Siano t_0 temp. di rif e A e B due macchine reversibili che operano tra t_0 e t_1 e t_0 e t_2 risp.

- A: $Q_1/Q_0 = f(t_0, t_1)$

B: $Q_2/Q_0 = f(t_0, t_2)$

A+B⁻¹: $Q_1/Q_2 = \frac{Q_1/Q_0}{Q_0/Q_2} \implies f(t_1, t_2) = \frac{f(t_0, t_1)}{f(t_0, t_2)}$

\implies Fissato un riferimento, $f(t_1, t_2)$ è esprimibile come rapporto della caratt. termometrica:

$$f(t_1, t_2) = \frac{g(t_1)}{g(t_2)}$$

Definisco la caratt. termometrica $g(t)$

temperatura termodinamica assoluta

Scala:

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

→ calore scambiato
da macchina
reversibile

che opera tra t e t_{PT}
(se $t < t_{PT}$ macchina frigorifera)

D'altronde usando la temp. del termometro
a gas ideale sappiamo che

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Ne consegue che la temp. termodin. assoluta
e la temp. del termometro a gas perfetto
sono proporzionali

$$\frac{g(t_1)}{g(t_2)} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow g(t) = \theta T$$

Scelgo $\theta = 1 \Rightarrow$ temp. assoluta coincide
con temp. a gas perfetto

$$T_{PT} = 273,16 \text{ } ^\circ\text{K}$$

T_{zer} assoluto è temp. alla quale il calore
scambiato in una trasf. isoterma è nullo.
 $Q = nRT \ln(V_B/V_A) = 0$

TEOREMA DI CLAUSIUS

(16)

1. Ciclo reversibile a due sorgenti:

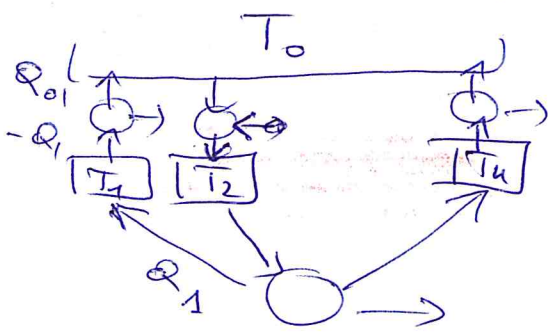
$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

2A. Macchina M a n sorgenti T_1, \dots, T_n
con scambi Q_1, \dots, Q_n

2B. N macchine reversibili R che lavorano tra
 T_0 (comune) e T_1, \dots, T_n con scambi

$$\begin{aligned} - Q_i & @ T_i \\ Q_{0i} & @ T_0 \end{aligned}$$

3. Macchina ^{ciclica} composita $M + \sum_i R_i$



- Calore netto scambiato a T_i
è nullo per ogni i

- Calore scambiato a T_0

$$W = Q_0 = \sum_i Q_{0i} \leq 0$$

per il postulato Klein (solo scambi netti con T_0)

4. Per ogni R_i $\frac{Q_{0i}}{T_0} - \frac{Q_i}{T_i} = 0$

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

Per cicli reversibili (macchine M reversibili)

→ $M^{-1} + \sum_i R_i^{-1}$ → Essi risultati ma con calori scambiati di segno

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

Combinando $\left[\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \right]$ se reversibili

⇒ $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$

per ogni R_{ref} .
 $e = 0$ solo per R_{ref} rev.

se irr. $T_i = T_{emp. ambiente}$

se rev. $T_i = \quad \quad \quad = T_{emp. sistema}$
(equilibrio)

→ ~~temperatura continua~~

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

Trasf. continuz reversibile

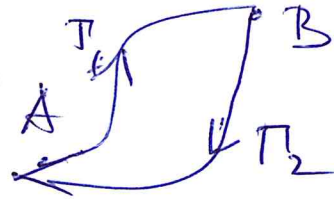
$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

clausius

(17)

A, B equl.

Sia $T_1 (A \rightarrow B)$ una trasf. reversibile
 posta realizzare un ciclo



con una trasf. da B ad A rev, lungo T_2 qualunque
 (purché reversibile). Poiché sul ciclo $\oint \frac{dQ}{T} = 0$
 si può scrivere:

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{T_1} + \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{T_2} = 0 \Rightarrow \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{T_1} = - \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{T_2}$$

- posso calcolare e invertire percorso $\equiv \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{T_2}$
 purché REVERSIBILE
- cambio sequenza di colori scambiati.

$\rightarrow \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_T$ è indep. da T (e non occorre spez.)

Non dip. dal percorso, ma solo da A e B

\Rightarrow FUNZIONE DI STATO

$$\int_{A, T_{rev}}^B \frac{dQ}{T} = S(B) - S(A) \quad \leftarrow \text{Funzione}$$

Definite a meno di una costante additiva

(Pono scegliere stato di rif. S_0 ecc. ecc.)

È ADDITIVA E ESTENSIVA

Attenzione

* Entropia e' funzione di stato perche' se compio una transf. da A a B, con A e B stati di equilibrio, la variazione di entropia e' definita $\Delta S = S(B) - S(A)$

* Tuttavia essa coincide con l'integrale di Clausius solo se la transf. e' reversibile

* Per transf. irreversibile.



$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_{T_I} + \int_B^A \left(\frac{dQ}{T}\right)_{T_R} < 0$$

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_{T_I} < \int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_{T_R} = \Delta S$$

l'integrale di Clausius e' < della variazione di entropia -

* Per calcolare la variazione di entropia ^{l'it. di Clausius} deve usare una transf. reversibile tra i due stati.

Per quanto detto, l'integrale di Clausius per una generica trasformazione e' sempre meno superiore alla variazione di entropia

$$\int_{A, \pi}^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A) \quad (\text{segno = nel caso di } \pi \text{ reversibile})$$

Se consideriamo un sistema isolato, senza scambi termici con l'ambiente, l'integrale di Clausius e' nullo (poiche' $dQ=0$)

Dunque per un ~~sistema isolato~~ generica trasform. di un sistema isolato

$$\left. \begin{aligned} S(B) - S(A) &\geq 0 \\ dS &\geq 0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{Formulazione} \\ &\text{matematica del} \\ &\text{II principio dell'I.D.} \end{aligned}$$

→ L'entropia di un sistema isolato ^{non diminuisce} ~~diminuisce~~ rimane costante se la trasform. e' reversibile

→ Ambiente + sistema = Universo termodinamico
Sono un sistema complessivamente isolato:
I° principio E universo si conserva
II° " S " non diminuisce
(il universo e' Ref. reversibile)

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{stst}}$$

(20)

Per trasf. reversibili $\Delta S_u = 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{amb}} = -\Delta S_{\text{stst}}$$

l'entropia non aumenta nei singoli
componenti, ~~(localmente)~~ ma aumenta globalmente
(localmente può diminuire)

Per trasformazioni irreversibili

$$\Delta S_u > 0 \quad \Delta S_{\text{amb}} \neq -\Delta S_{\text{stst}}$$

Per trasformazioni cicliche: $\Delta S_{\text{stst}} = 0$

reversibile $\Delta S_u = 0$ $\Delta S_{\text{amb}} = 0$

irreversibile $\Delta S_u > 0$ $\Delta S_{\text{amb}} > 0$

(continued)

Processi naturali tendono a svolgersi nel verso che
aumenta l'entropia del sistema.

Espansione libera di un gas (adiabatica) (21)

$$dQ = 0$$

$$V_i = V_A$$

$$V_f = V_A + V_B$$

$$T_i = T_f = T$$

Integrale di Clausius

$$\int_A^F \left(\frac{dQ}{T} \right)_{T_{irr}} = 0 \quad \leftarrow \text{sistema isolato}$$

Per calcolare la variazione di entropia, ricorriamo alla transf. reversibile di un gas da A, B

$\rightarrow T = \text{costante} \Rightarrow$ isoterma.

$$\Delta S = \int_{A, P_{istat}}^{F, P_{stat}} \frac{dQ}{T} = \int_{V_i, P_{istat}}^{V_f, P_{stat}} \frac{p dV}{T} = \frac{1}{T} nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$= \frac{1}{T} nRT \log\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \equiv \frac{L_{rev}}{T} > 0$$

Posso scrivere $L_{rev} = T \cdot \Delta S$ e q.s. quantità

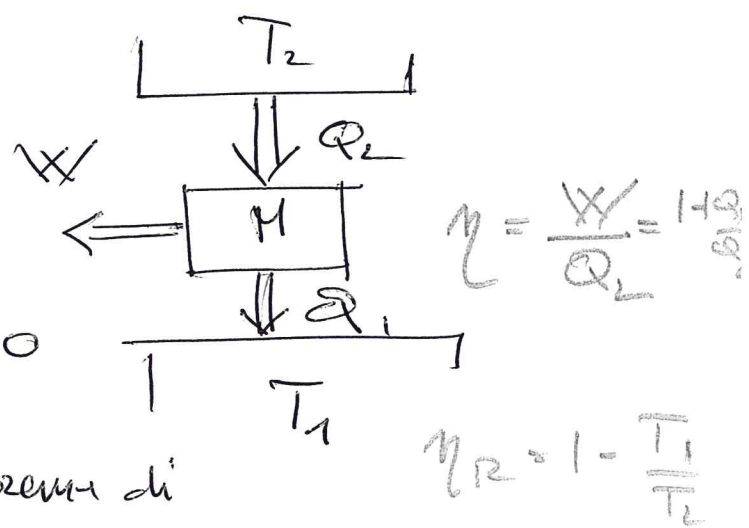
misura il "lavoro sprecato" nella transf. irrev.

cioè il lavoro che si potrebbe ricavare dal sistema se la trasformazione fosse avvenuta

lungo una transf. reversibile

• Energia inutilizzata da una macchina termica irreversibile

ciclo tra T_1 e T_2



$\Delta S_{sist} = 0$ (ciclo)
 $\Delta S_{amb} = - \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right) \geq 0$

Negativo perché considero calore assorbito e ceduto all'ambiente, che è uguale e opposto al calore Q_2 e Q_1 scambiato con il sistema. ≤ 0 per teorema di Clausius

Nota: T_1 e T_2 sono temp. di sorgenti di calore (termostati) e sono stabili (all'equil.) per def. di sorgente di calore. Poss. sempre trovare una macchina reversibile che scambia Q_2 con T_2 e Q_1 con T_1 .

Diff. di lavoro per macchina reversibile e macchina generica tra T_1 e T_2 , che assorbono Q_2 :

$\Delta W = W_{Rev} - W = Q_2 (\eta_R - \eta) = -Q_2 \left(\frac{T_1}{T_2} + \frac{Q_1}{Q_2} \right)$
 $= - \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right) T_1 = \Delta S_{amb} \cdot T_1$

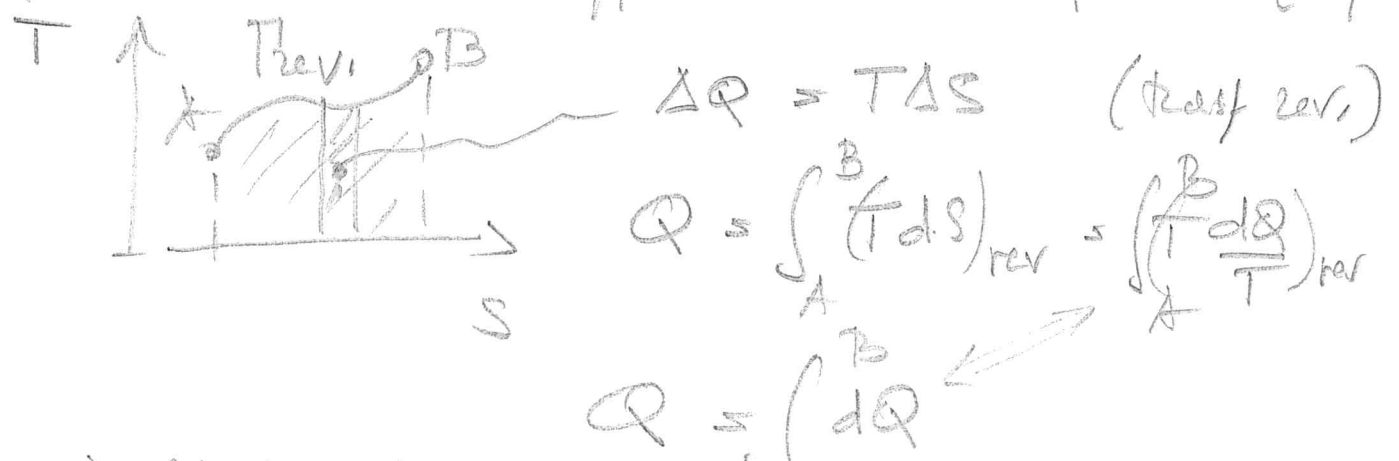
→ En. inutilizzata (spreca) nel ciclo irreversibile

$\Delta W = T_1 \Delta S_{amb} \equiv T_{min} \Delta S_{univ} =$ variazione entropia amb.
 $\times T_{min}$ della macchina

Usi pratici di S -

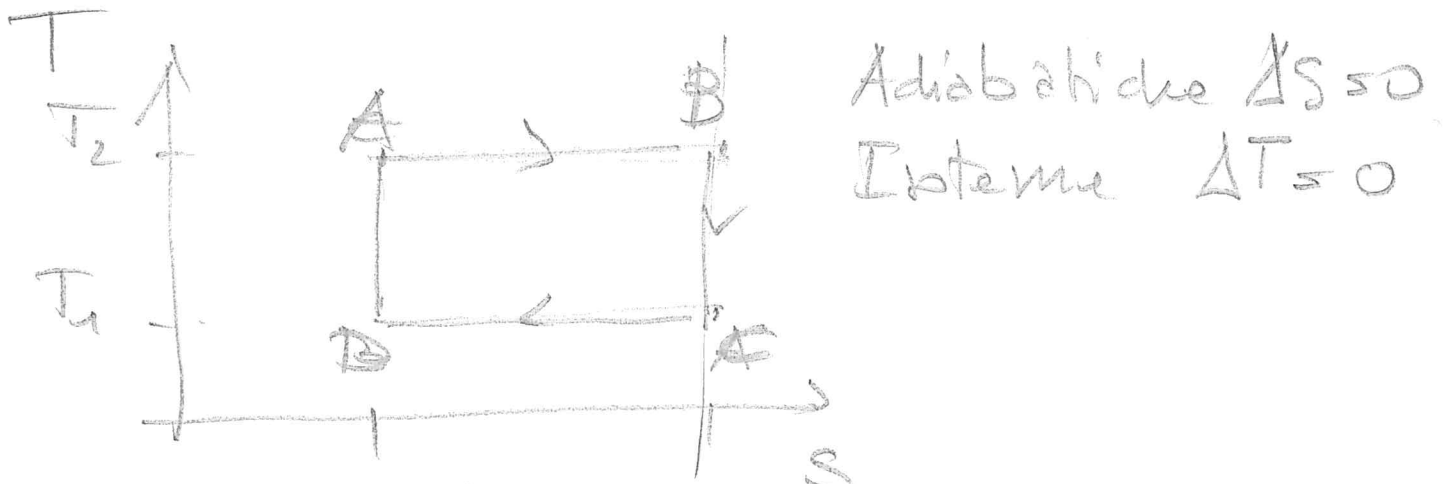
S è funzione di stato e può essere usata come variabile termodinamica macroscopica per calcolare variazioni di stato termodinamico

Stati di eq. lib. con eq. di stato $f(p, V, T) = 0$ possono essere rappresentati nel piano (S, T)



⇒ calcolo del calore area al di sopra

Esempio 1 ciclo di Carnot (Reversibile)



$$Q_2 = T_2 \cdot (S(B) - S(A)) > 0$$

$$W = (T_2 - T_1) (S(B) - S(A)) > 0 \quad \eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$