

Teorema di Carnot

- Conseguenza del 2° principio
- No ciclo monotermo con $Q \Rightarrow W$ (Kelvin)
- no Q da T_1 a T_2 ($T_1 < T_2$) senza immissione di lavoro (Clausius)
- Nel dimostrare l'equivalenza

ciclo di Carnot a 2 sorgenti

→ unica realt azione reversibile che sembra essere con 2 sde sorgenti

$$Q_2 = nRT_2 \log(V_B/V_A) > 0$$

$$Q_1 = nRT_1 \log(V_D/V_C) < 0$$

inoltre $\log(V_B/V_A) = -\log(V_D/V_C)$

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

$$\left[\text{oppure } \frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \right]$$

→ CARNOT A GAS IDEALE

ABBIAMO VISTO η indep. dal gas
(monoatomico/biatomico)

T. di CARNOT

- il rendim. di ~~qualsiasi~~ macchina termica M che operi tra T_1 e T_2 non è mai superiore a $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$
- Se M è reversibile il rendimento è $\eta_R = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ indep. dalla sostanza della macchina

— Dim. Sia M operante tra
 T_2 assorbe Q_2
 T_1 cede Q_1^M

$$W_M = Q_1^M + Q_2 \quad \leftarrow \text{somma del lavoro}$$

Sia C macchina di Carnot
REVERSIBILE operante tra

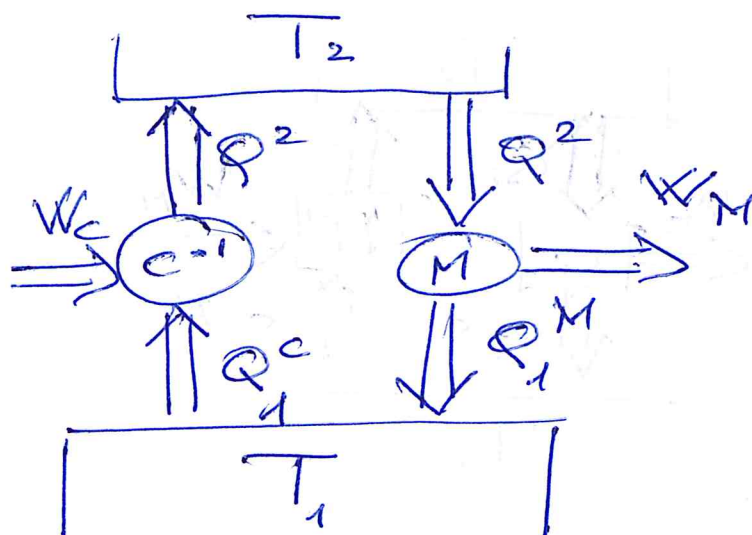
T_2 assorbe Q_2 (come M)

T_1 cede Q_1^C

$$W_C = Q_1^C + Q_2$$

Realizziamo ciclo composto: $M + C^{-1}$

C^{-1} - ciclo frigorifero di C , che è macchina reversibile.



Questo ciclo termodinamico è monotermo non si ha nessun calore netto scambiato con T_2 .

Per il postulato di Kelvin il lavoro complessivo della macchina $M + C^{-1}$ deve essere ≤ 0

$$W_M + W_{C^{-1}} \leq 0 \quad \Rightarrow \quad W_M - W_C \leq 0$$

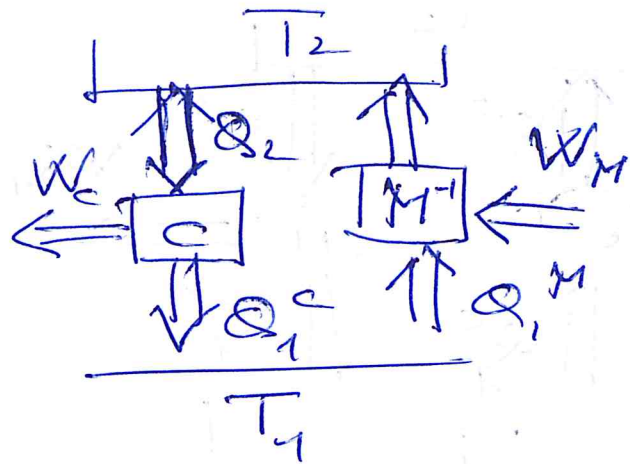
$$\frac{W_M}{Q_2} \leq \frac{W_C}{Q_2} \quad \text{ovvero} \quad \eta_M \leq \eta_C$$

Il rendimento delle macchine di Carnot è limite sup. al rendimento di q. macchina

o Immaginiamo ora che M sia una macchina reversibile che opera tra T_2 e T_1

- Possiamo realizzare il ciclo:

$$M^{-1} + C$$



in ps caso, riprendo il medesimo ragionamento precedente, si ottiene

$$\eta_M \geq \eta_C$$

Dunque l'identità vale solo nel caso di macchine reversibili

COROLLARIO:

$\Rightarrow$ Tutte le macchine reversibili che operano tra due temp. hanno lo stesso rendimento INDIPEND. DALLA SOSTANZA DELLA MACCHINA

Temp. termodinamica assoluta

Stesso η per tutte macchine reversibili tra
medesime Temp. (superi e med temp.)

$$\rightarrow \eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{e} \quad f = \eta - 1$$

e' buona proprietà termodinamica

INDIP. DALLA SOSTANZA TERMOMETRICA

→ Si può introdurre una scala di
Temp. termodinamica assoluta
che supera le difficoltà pratiche
incontrate nella def. della temp. e
nella scelta del termometro

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2) \quad - \quad \underline{\text{prop. termodinamica}}$$

Procedimento :

Siano t_0 una temp. di riferimento

e A e B due ~~superfici~~ macchine reversibili
che operano tra ~~t_0~~

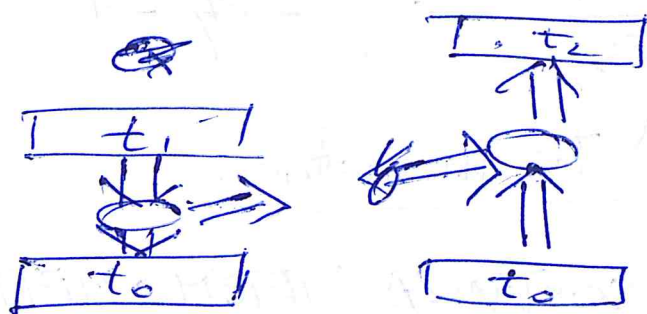
A : t_0 e t_1

B : t_0 e t_2

$$\rightarrow A : \frac{Q_1}{Q_0} = f(t_0, t_1)$$

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

macchina combinata: $A+B^{-1}$ tra t_0



$$\frac{Q_0}{T_0} \text{ è fin}$$

~~Proprietà termodinamica~~

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

non scambia calore con t_0

ed è equiv. a una macchina che scambia calore lavorando tra due superfici t_1 e t_2

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(t_1, t_2) = \frac{Q_1}{Q_0} \frac{Q_0}{Q_2} = \frac{f(t_0, t_1)}{f(t_0, t_2)}$$

Q.s. relazione è vera per ogni ~~valore~~ scelta di t_0 — ARBITRARIO

$$\text{cioè } \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{g(t_1)}{g(t_2)}$$

rapporto di una funzione di t_1 e t_2

Function $g(t) = \text{TEMP. TERMOD. ASSOLUTA}$

— Def. di scala:

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

↗ calore

calore scambiato
da macchina
ref. che opera
tra t e t_{PT}

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

Usando Temp. del t. a gas

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

$g(t)$ è $\propto$ a T

$$\frac{g(t)}{g(t_{PT})} = \frac{\cancel{\theta} T}{\cancel{\theta} T_{PT}}$$

→ scegli $\theta = 1$

e identifichiamo le
scale Termal. an.
con le scale del T
a gas

→ Buona def. → dipende 2^a principio

ZERO ASSOLUTO: T alla quale il

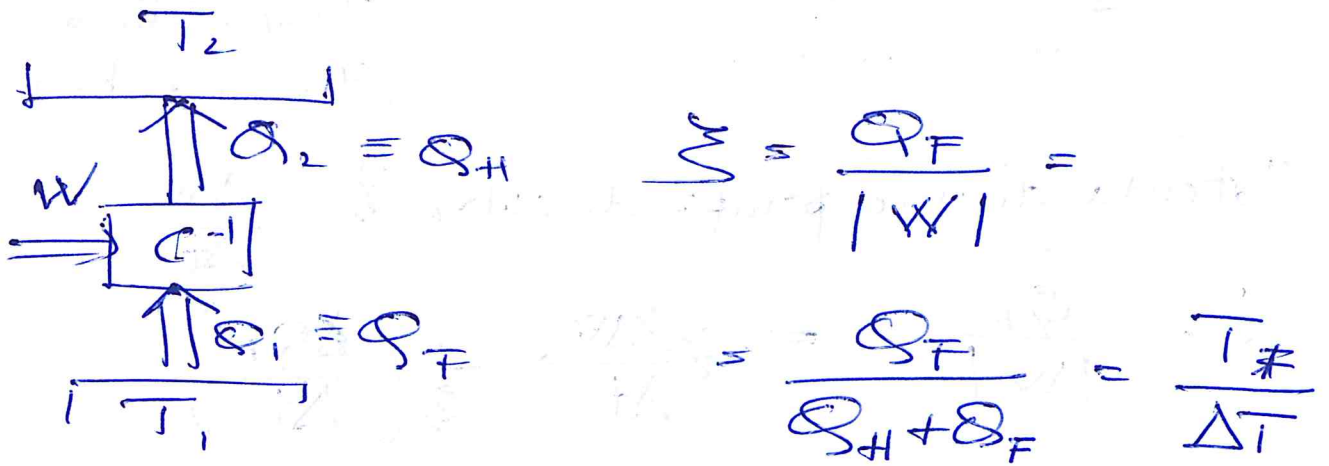
calore scambiato in una transf. isoterma è nullo

* Coeff. di prestazione ciclo frigorifero a 2 sorgenti —

o Tutti i cicli frig. Reversibili hanno il medesimo ~~rendimento~~ coeff. di prestazione

→ tutti equivalenti alla

— Macchina di Carnot in ciclo inverso



Inoltre, per tutti i cicli frigoriferi a 2 sorgenti

$$\xi_F \leq \xi_R = \frac{T_2}{\Delta T}$$

Esempi di ciclo frigorifero a 2 sorgenti

— Pompe di calore

POMPA DI CALORE Esercizio

$$T_F = -10^\circ \text{C} = 263 \text{ K} \quad (\text{org. ext})$$

$$T_H = 22^\circ \text{C} \quad (\text{ambiente})$$

Per mantenere T_H a cost. eliminazioni

di $\frac{Q_H}{\Delta t} = 10 \text{ kW} \rightarrow$ Pot. richiesta +
stufe elettrica
(trascurando ineff.)

Potenza di una pompa di calore? $\frac{\Delta W}{\Delta t}$

$$\xi = \frac{Q_F}{|W|} \Rightarrow \xi \frac{\Delta W}{\Delta t} = \frac{1}{\xi} \left(\frac{Q_F}{\Delta t} \right)$$

$$\text{D'altronde } |Q_F| = |Q_H| - |W|$$

$$\xi \frac{\Delta W}{\Delta t} = \frac{\Delta |Q_H|}{\Delta t} + \frac{\Delta |W|}{\Delta t}$$

$$\frac{\Delta W}{\Delta t} = \frac{1}{\xi + 1} \frac{\Delta |Q_H|}{\Delta t}$$

la potenza richiesta è $\frac{1}{\xi + 1}$ volte -

$$\text{Nell'esempio } \xi = \frac{263 \text{ K}}{32 \text{ K}} \approx 8.2 \rightarrow \frac{1}{\xi + 1} \approx 0.11$$

Molto efficienti per il riscaldamento (e viceversa → condizionamento)

(1)

Teorema di Clausius e Entropia

Per il teorema di Carnot, tutti i cicli a due temperature T_2 e T_1 , soddisfanno la relazione:

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \leq \eta_{\text{Rev}}$$

Qs. relazione si può riscrivere come

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

La macchina reversibile $\frac{Q_1}{T_1}$ è "equivalente"

a Q_2/T_2 . Cioè quanto Q_1/T_1 è andato altretanto Q_2/T_2 è ceduto e viceversa. Cioè non c'è guadagno o perdita di Q/T nei processi reversibili: la somma della quantità Q/T si conserva nei processi reversibili a due sorgenti.

Il teorema di Clausius generalizza p.
rinvolto a tutte le macchine termiche

in una macchina termica a n sorgenti, con scambio di calore Q_i alla temp T_i (cost., ...) vale sempre la relazione

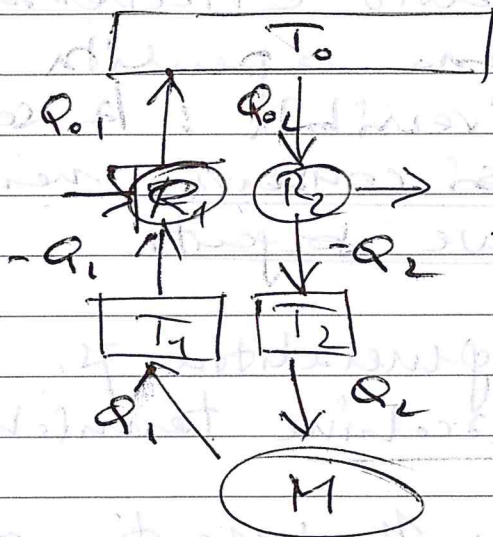
$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \left(\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \text{ se reversibile} \right)$$

* Qs. proprietà si dimostra a partire dal T. di Carnot

- Sia M , macchina e n sorgenti
- Siano R_i n macchine reversibili ^{oper} dimensionate in modo da a due sorgenti che operano tra T_0 (comune a tutte) e T_i per $i=1, \dots, n$ scambiando calore $Q_i' = -Q_i$ con le sorgenti T_i e Q_{0i} con la sorgente T_0

Per ciascuna macchina R_i : $\frac{Q_i'}{T_i} + \frac{Q_{0i}}{T_0} = 0$
(per il T. di CARNOT)

- Consideriamo il ciclo $(M + \sum R_i)$:



• Calore netto scambiato a T_0 è nullo

• Per Kelvin $W = Q_0 \leq 0$
(macchina monoterna a T_0 ,

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

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = \sum_i \left(-\frac{Q_i'}{T_i} \right) = \sum_i \frac{Q_{0i}}{T_0} \leq 0 \quad \text{c.v.d.}$$

(2)

Se la macchina M è reversibile (come tutte le macchine R_i), si può costruire il ciclo inverso:

$$M^{-1} + \sum_i R_i^{-1}$$

Si possono separare le n sorgenti in

$i = 1, \dots, m$ sorgenti con $Q_{\text{netto}} > 0$ Assorbite
 $j = m+1, \dots, n$ " con $Q_{\text{netto}} < 0$ Cedute

per la macchina in ciclo diretto — i calori netti cambiano segno nel ciclo inverso — Perciò possiamo scrivere

$$M + \sum_i R_i : \sum_i \frac{|Q_i|}{T_i} - \sum_j \frac{|Q_j|}{T_j} \leq 0$$

$$M^{-1} + \sum_i R_i^{-1} : -\sum_i \frac{|Q_i|}{T_i} + \sum_j \frac{|Q_j|}{T_j} \leq 0$$

dove entrambe le relazioni discendono dalla relazione dimostrata con il teorema di Clausius

Si può scrivere, per una macchina reversibile:

$$\sum_i \frac{|Q_i|}{T_i} \leq \sum_j \frac{|Q_j|}{T_j} \leq \sum_i \frac{|Q_i|}{T_i}$$

Che implica che la relazione vale con il segno di identità. Ovvero

$$\boxed{\sum_i \left(\frac{Q_i}{T_i} \right)_{\text{rev}} = 0}$$

Si noti che il calore è scambiato con sorgenti a $T = \text{cost}$ (dalla def. di SORGENTE di calore implica $T_{\text{sorg}} = \text{cost}$)

Se processo rev. $T_{\text{sorg}} = T_{\text{sistema}}$

processo inv. $T_{\text{sorg}} \neq T_{\text{hist}}$ us. T_{sorgente} è ben definita

La relazione può essere estesa a macchine con scambi con sistemi continui di sorgenti con scambi infinitesimi di calore dQ :

$$\sum_i \left(\frac{Q_i}{T_i} \right)_{\text{ciclo}} \leq 0 \Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Forma integrale del 1° di Clausius

dQ = scambi infinitesimi di calore con sorgente a temp. cost T

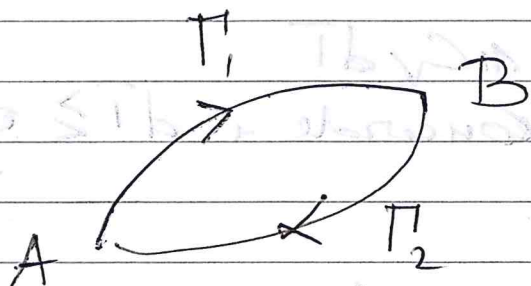
$\oint$ = ~~integ~~ Sommatore (Integrale) degli scambi lungo una trasformazione ciclica

$$0 = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}}$$

Cicli reversibili e entropia

Per un ciclo reversibile

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



Siano T_1 e T_2 due transf. reversibili che connettono gli stati $A = A(X, Y, Z, \dots)$ e $B = B(X', Y', Z', \dots)$

$\{X, Y, Z, \dots\}$ coord. termodinamiche —

La transf. $T_1: A \rightarrow B$ + $T_2: B \rightarrow A$ è un ciclo rev.

dunque per il Teor. di Clausius:

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

Osserva:

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{T_1, \text{rev}} = - \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{T_2, \text{rev}}$$

Poiché T_2 è reversibile, posso percorrere la transf. in senso opposto (da A a B) scambiando calore con le stesse sorgenti a temp $T_A, \dots, T_B$. Il calore scambiato cambia segno tra trasformazione diretta e inversa $\rightarrow$

dunque
$$\int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{T_1, rev} = - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{T_2, rev}$$

Esempio: isocora rev $dQ = nC_V dT$
 con $dQ \geq 0$ concorde a $dT \geq 0$

Sostituendo nella relazione prec.:

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{T_1, rev} = \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{T_2, rev}$$

Poiché T_1 e T_2 sono arbitrarie e si può ripetere il ragionamento per qualunque transf. reversibile, se ne conclude che

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

non dipende dal percorso (reversibile) ma solo dallo stato finale e iniziale della trasformazione.

In altri termini ~~la quantità~~ l'integrale di Clausius lungo una transf. reversibile è associabile a una FUNZIONE DI STATO TERMODINAMICO.

Definiamo Entropia
$$S(x) = \int_0^x \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} + S_0$$

S_0 = entropia ~~data~~ di uno stato di riferim.
 ma (come per en. pot.) intercorrono solo VARIAZIONI DI ENTROP.

Note :

* Entropia è funzione di stato, cioè è definita per ogni stato di equilibrio termodinamico tramite la def. (***) che connette lo stato in esame allo stato di rif. S_0 tramite l'integrale di Clausius lungo una (qualsunque) transf. reversibile

* Per una qualunque transf. termodinamica da uno stato A ad uno stato B la VARIATIONE DI ENTROPIA è sempre calcolabile da

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

$S(B)$ e $S(A)$ sono sempre definite anche se gli stati sono raggiunti per via di transf. irreversibili $\rightarrow$ la variazione di entropia deve essere calcolata lungo una transf. reversibile che connette i due stati

* L'entropia è ADDITIVA (e dunque estensiva)

- En. interna è additiva

- Lavoro è additivo

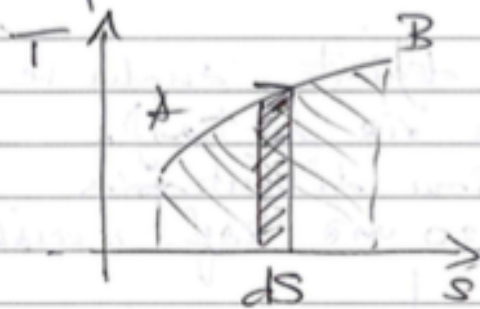
$\rightarrow dQ = dU + dW$ è additivo (1° principio)

Dunque $dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}}$ è additivo

S di un sistema è la somma di S delle sue parti

Applicazioni: Esempio diagrammi (T, S)

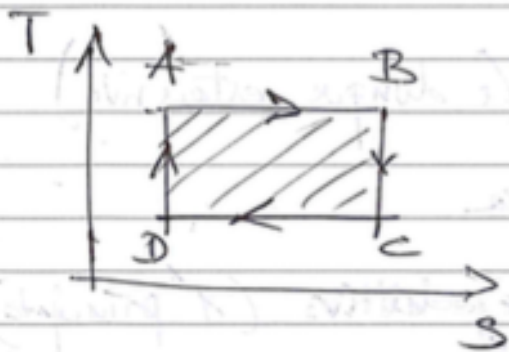
- S può essere usata come variabile termodinamica macroscopica per definire le condizioni di equilibrio (o le variazioni) di un sistema.
- Ad esempio stati termodinamici con condizioni di eq. definite da eq. di stato $f(p, V, T) = 0$ possono essere rappresentati con S e un'altra variabile indipendente.
- Si vuole usare rappresentazioni (S, T) poiché permette il calcolo del calore reversibile.



$$dQ_{rev} = T dS$$

$$Q_{rev} = \int_A^B T dS$$

Area del diagramma (con segno)



Es. Ciclo di CARNOT

Isothermi rev.

$$Q_2 = T_2 \Delta S$$

$$Q_1 = -T_1 \Delta S$$

Adiab. rev: $dQ = 0$ $dS = 0$

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

Trasf. non reversibili

- Il diagramma (T,S) può essere utilizzato per il calcolo del calore scambiato solo nel caso di trasf. reversibili -

- Nel ciclo di CARNOT abbiamo trovato

- $\Delta S_{\text{ciclo}} = 0 \rightarrow$ vera sempre (anche per cicli irreversibili) poiché S è funzione di stato

- $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \rightarrow$ isoterme reversibili [e utilizzabile in generale per trasf. a $T = \text{cost}$]

- $\Delta S = 0 \rightarrow$ adiabatica reversibile

Qs ottima relazione consegue da $dS \cdot T = dQ_{\text{rev}}$ e $dQ = 0$, nelle ~~adiabatiche~~ - Tuttavia non è vera in generale che la variazione di entropia è nulla per trasf. adiabatiche.

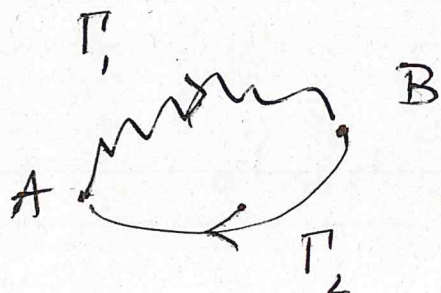
Nel caso generale ΔS non coincide con l'integrale di Clausius, ma è $\geq$ di esso

$\rightarrow$

~~Trasf. irr. da A a B~~

ciclo con T_1 ; $A \rightarrow B$ irreversibile

T_2 ; $B \rightarrow A$ reversibile



$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right) \leq 0 \quad \text{Teor. di Clausius}$$

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{T_1} + \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} \leq 0$$

nel e non T_2
perché tutte le
trasf. irr. sono
equivalenti

$$\Rightarrow \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{T_1} \leq \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} = \Delta S$$

Dunque in generale ΔS maffiora l'integrale
di Clausius -

Per trasformazioni adiabatiche ~~irreversibili~~

$\Delta S \geq 0$ ed è nullo solo ~~per~~

$\Delta S = 0$ per trasf. ~~irreversibili~~ reversibili

Principio di aumento dell'entropia

(formulazione matematica del II principio della termodinamica)

→ Tutti i sistemi isolati sono adiabatici,
cioè $dQ = 0$

$$\Delta S_{\text{isolati}} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right) = 0$$

L'entropia di sistemi isolati non decresce

$$dS_{\text{isol}} \geq 0 \quad \text{in forma infinitesimale}$$

— L'universo termodinamico = sistema + ambiente
è isolato, poiché comprende ~~l'intero~~ la totalità
dei sistemi e non c'è scambio di calore
esternamente all'universo termodinamico

$$\boxed{dS_u \geq 0} \quad \text{L'entropia dell'universo non decresce}$$

Conseguente:

1) Per trasf. cicliche $dS_{\text{sist}} = 0$

$$dS_u = dS_{\text{amb}} \geq 0$$

Lavoro delle macchine termiche è
erogato ~~con aumento dell'entropia~~
~~dell'universo~~ a scapito dell'entropia
dell'ambiente.

2) Per trasf. reversibili $dS_u = 0$

$$dS_{amb} + dS_{sist} = 0$$

$$\boxed{dS_{amb} = -dS_{sist}} \quad \text{l'entropia dell'ambiente}$$

e del sistema cambiano con segno ~~opposto~~ ^{opposto};
se una aumenta, l'altra diminuisce

→ l'entropia può diminuire localmente
l'entropia globale non decresce

3) Per processi irreversibili $dS_{amb} + dS_{sist} \geq 0$

S_{amb} o S_{sist} variano in modo non
direttamente collegato

Nell'universo Termodinamico

1° principio

Energia dell'universo termodinamico
si conserva (si trasforma)

2° principio

Entropia dell'universo non decresce
[si conserva in transf. reversibili]