

Indice

1	Termodinamica - I principio	3
1.1	Termometria	3
1.1.1	Variabili termodinamiche	3
1.2	Equilibrio termico	4
1.2.1	Termometro a gas	6
1.2.2	Dilatazione termica	6
1.3	Esperimenti di Joule	6
1.3.1	Primo principio della termodinamica	7
1.3.2	Energia interna	7
1.3.3	Trasformazioni termodinamiche	8
1.4	Calorimetria	9
1.4.1	Calore specifico	10
	Misura del calore specifico	10
	Processi isotermi: cambiamenti di fase	11
	Sorgenti di calore	11
1.5	Trasmissione del calore	11
1.5.1	Conduzione	11
1.5.2	Convezione	14
1.5.3	Irraggiamento	14
1.5.4	Calore tra solido e fluido	14
2	Gas ideali e reali	15
2.0.1	Legge isoterma di Boyle	15
2.0.2	Legge isobara di Gay-Lussac	15
2.0.3	Legge isocora di Gay-Lussac	15
2.0.4	Legge di avogadro	16
2.0.5	Equazione di stato dei gas ideali	16
2.1	Trasformazioni di un gas	16
2.1.1	Calore e energia interna del gas ideale	17
2.2	Relazione di Mayer	17
2.3	Trasformazioni adiabatiche	17
2.4	Trasformazioni	17
2.5	Rendimento	17
2.6	Cicli	17
2.7	Gas reali	17
2.8	Teoria cinetica dei gas ideali	17
3	Termodinamica - II principio	18
3.1	Secondo principio della termodinamica	18
3.1.1	Enunciato di Kelvin-Planck	18
3.1.2	Enunciato di Clausius	18
	Ciclo monotermeo	19

3.2	Teorema di Carnot - espressione matematica	19
	Studio del rendimento massimo	20
3.2.1	Teorema di Clausius	20
3.2.2	Temperatura termodinamica assoluta	21
3.3	Entropia	23
3.3.1	Principio di aumento dell'entropia	23
3.3.2	Calcoli di variazione di entropia	24
	Scambi di calore con sorgenti	24
	Scambi di calore tra corpi	24
	Cambiamenti di fase	24

Termodinamica - I principio

1. **Temperatura** come indice di equilibrio termico tra sistemi;
2. **Primo principio** della termodinamica come equazione fondamentale dei bilanci energetici;
3. Il **calore** come scambio energetico.

Inserire piccolo riassunto pagina 426

Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit, sed do eiusmod tempor incididunt ut labore et dolore magna aliqua. Ut enim ad minim veniam, quis nostrud exercitation ullamco laboris nisi ut aliquip ex ea commodo consequat. Duis aute irure dolor in reprehenderit in voluptate velit esse cillum dolore eu fugiat nulla pariatur. Excepteur sint occaecat cupidatat non proident, sunt in culpa qui officia deserunt mollit anim id est laborum

1.1 Termometria

Chiamiamo **sistema termodinamico** una porzione del mondo costituita da una o più parti assimilabile a un sistema continuo macroscopicamente costituito da un numero di elementi pari a $N_A = 6.0221 \cdot 10^{23}$. L'oggetto di studio saranno le proprietà fisiche macroscopiche e le loro variazioni, **trasformazioni** del sistema e **scambi energetici**.

Quando si parlerà di **ambiente** si intenderà un insieme di una o più parti con cui il sistema termodinamico può interagire. L'ambiente quindi **contribuisce** in generale **a determinare le caratteristiche fisiche macroscopiche del sistema**.

Distinguiamo:

1. **Sistema aperto** se avvengono scambi di energia e materia con l'ambiente;
2. **Sistema chiuso** se avvengono solo scambi di energia con l'ambiente;
3. **Sistema isolato** se non avvengono scambi con l'ambiente.

L'insieme (sistema + ambiente) è detto **universo termodinamico**

1.1.1 Variabili termodinamiche

Al fine di descrivere il nostro sistema termodinamico viene utilizzato un numero ridotto di variabili termodinamiche, ovvero grandezze fisiche **direttamente misurabili**. Le distinguiamo in estensive ed intensive:

Extensive

Variabili *additive* che esprimono proprietà **globali** del sistema che dipendono in particolare dalle dimensioni o dall'estensione di quest'ultimo.

Massa Volume

Intensive

Variabili *non additive* che esprimono proprietà **locali** del sistema che possono variare da punto a punto.

Pressione Temperatura Pressione

In base al sistema termodinamico in esame saranno necessarie certe variabili termodinamiche; per esempio per descrivere lo stato di un gas ideale ne sono necessarie 3 pVT poiché legate dall'equazione di stato $pV = nRT$ in cui due sono variabili e una dipendente dalle 2.

Osservazione La definizione di stato termodinamico è concettualmente diversa da stato meccanico. Uno stato meccanico presuppone la conoscenza di posizione e velocità degli n corpi interessati, lo stato termodinamico invece, data l'elevato numero di elementi n non permette ciò, anzi, ad uno stato termodinamico possono essere associati più stati meccanici.

1.2 Equilibrio termico

Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit, sed do eiusmod tempor incididunt ut labore et dolore magna aliqua. Ut enim ad minim veniam, quis nostrud exercitation ullamco laboris nisi ut aliquip ex ea commodo consequat. Duis aute irure dolor in reprehenderit in voluptate velit esse cillum dolore eu fugiat nulla pariatur. Excepteur sint occaecat cupidatat non proident, sunt in culpa qui officia deserunt mollit anim id est laborum

Ora precisiamo il concetto di equilibrio termico. Presi due sistemi A e B con rispettive temperature T_A e T_B , i sistemi si dicono in **equilibrio termico** se hanno la stessa temperatura, $T_A = T_B$

Temperatura

La temperatura è l'indice dell'equilibrio termico tra due sistemi.

Per portare due sistemi all'equilibrio termico bisogna porre questi in **contatto termico** tramite una parete. Se questa parete porta i due sistemi in equilibrio termico, allora prende il nome di **parete diatermica**, se no **parete adiabatica**. *Nella pratica la parete adiabatica è un caso ideale limite.*

Sistema adiabatico

Un sistema è definito adiabatico se è circondato da pareti adiabatiche. Un sistema adiabatico non può essere messo in contatto termico con un'altro sistema o con l'ambiente. **Una parete è sempre necessaria** per evitare il contatto termico.

In generale per il contatto termico non per forza deve entrare in gioco una parete; due solidi a contatto o due fluidi immiscibili non ne hanno bisogno; la parete è necessaria in casi come il contenimento di un gas.

Definizione operativa di temperatura

Per prima cosa occorre identificare un fenomeno fisico che dipenda dalla temperatura θ e una grandezza X che lo caratterizzi. X è detta **caratteristica termometrica** e la temperatura funzione di X è detta **funzione termometrica** $\theta(X)$.

Il dispositivo in cui avviene il fenomeno e che fornisce il valore della caratteristica termometrica è indicato come **termometro**.

Termometro	Fenomeno	Caratteristica termometrica X
<i>a liquido</i>	dilatazione termica di un liquido	lunghezza della colonna di liquido
<i>a resistenza</i>	variazione della resistenza elettrica	resistenza elettrica
<i>a gas a volume costante</i>	variazione della pressione	pressione

Nonostante i nostri termometri mostrano una variazione di temperatura lineare, la dipendenza $\theta(X)$ non lo è (talvolta non è neanche monotona). Nella pratica i termometri vengono utilizzati in intervalli di temperatura nei quali la dipendenza può essere **approssimata con un andamento lineare**

$$\theta(X) = aX \quad a \text{ costante}$$

E' essenziale che il sistema di cui noi andiamo a misurare la temperatura sia riproducibile con facilità, per questo si definisce un **punto fisso**, un valore arbitrario associato al sistema in condizioni di equilibrio facilmente riproducibili. Il punto fisso campione scelto è il **punto triplo dell'acqua**: stato in cui ghiaccio e acqua e vapor d'acqua saturo sono in equilibrio; a questo stato è stata assegnata la temperatura arbitraria di

$$T_{pt} = 273.16 \text{ K}$$

Da questa possiamo ricavare la **temperatura empirica** di un termometro:

1. Si tara il termometro mettendolo in contatto termico con una cella al punto triplo dell'acqua; il termometro, raggiunto l'equilibrio, darà il valore X_{pt}

$$\theta(X_{pt}) = aX_{pt} = 273.16$$

2. Si pone poi il termometro a contatto con il sistema a temperatura incognita; all'equilibrio il termometro fornirà il valore X

$$\theta(X) = aX = aX_{pt} \frac{X}{X_{pt}} = \theta(X_{pt}) \frac{X}{X_{pt}} = 273.16 \frac{X}{X_{pt}}$$

$$\theta(X) = T = 273.16 \frac{X}{X_{pt}} [\text{K}] \quad (1.1)$$

Da cui troviamo anche che la costante a vale $a = 273.16 / X_{pt}$.

Termometri diversi forniscono sempre letture diverse quando in equilibrio termico con lo stesso stato di un sistema anche se tarati per costruzione al punto triplo dell'acqua (*mio guess: cambierà il tipo di andamento, forse non più lineare*).

1.2.1 Termometro a gas

inserire grafici

inserire grafici

Si usa come caratteristica termometrica la pressione:
come prima si misurerà la pressione al punto triplo

$$T_{pt} = C p_{pt}$$

dalla quale ricaviamo la temperatura *(non è una definizione accurata)*

$$T = T_{pt} \frac{p}{p_{pt}} = 273.16 \frac{p}{p_{pt}} \text{ K}$$

Come si può vedere dal grafico diminuendo la pressione nel bulbo le temperature dei gas tendono ad assumere valori uguali. Quindi posso dire che la **pressione** è una **buona caratteristica termometrica** solo quando è **bassa**. Quindi il termometro a gas è un buono strumento solo quando il gas è in **condizioni ideali**.

$$T = T_{pt} \frac{p}{p_{pt}} = (273.16 \text{ K}) \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_{pt}} \right)$$

1.2.2 Dilatazione termica

Il volume di un corpo, a pressione costante, aumenta al crescere della temperatura. Presa una sbarra di lunghezza L a temperatura T dopo una variazione di temperatura ΔT si ha

$$L + \Delta L = L + \alpha L \Delta T$$

$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha \Delta T$$

con α coefficiente di dilatazione lineare medio della sostanza. Nel caso di un oggetto isotropo, per la dilatazione volumica si ha

$$V + \Delta V = (L_1 L_2 L_3) + (\alpha L_1 \Delta T)(\alpha L_2 \Delta T)(\alpha L_3 \Delta T) = V + V(\alpha \Delta T)^3 \approx V + V(3\alpha \Delta T)$$

$$\frac{\Delta V}{V} = 3\alpha \Delta T$$

1.3 Esperimenti di Joule

Joule condusse una serie di esperimenti sugli **effetti termici del lavoro meccanico** (attraverso un mulinello, una resistenza, un pistone, dei blocchi strofinati). Nelle varie esperienze il sistema costituito dall'acqua e dal dispositivo meccanico o elettrico è racchiuso entro **pareti adiabatiche**. Il risultato ottenuto è che

il **lavoro** speso a parità di massa d'acqua è sempre **proporzionale alla variazione di temperatura** dell'acqua con la stessa costante di proporzionalità.

$$W_{ad} = C \Delta T$$

In analogia con la definizione di energia potenziale per le forze conservative, introduciamo il concetto di **energia interna**, energia che dipende solo dallo stato del sistema (cioè dalle sue coordinate termodinamiche):

$$W_{ad} = -\Delta U$$

convenzione

Se il sistema **fornisce lavoro all'esterno** il lavoro è assunto **positivo**, se il sistema **riceve lavoro** dall'ambiente allora il lavoro è assunto **negativo**.

Lo stesso incremento di temperatura è ottenibile senza compiere lavoro meccanico mediante uno **scambio di calore**, per esempio immergendo un corpo più caldo. Possiamo ottenere lo stesso cambiamento dello stato termodinamico dell'acqua, segnalato dalla stessa variazione di temperatura per il quale il sistema va ad aumentare la sua energia interna secondo

$$Q = \Delta U$$

dove Q rappresenta il calore scambiato senza lavoro esterno. Da questa otteniamo che

$$Q = \Delta U = -W$$

$$Q = -W_{ad} \quad (1.2)$$

Esiste quindi un particolare scambio di energia che non comporta movimenti macroscopici al quale si dà il nome di **scambio di calore**.

1.3.1 Primo principio della termodinamica

Se il sistema compie una trasformazione da uno stato A ad uno stato B, scambiando **calore** e **lavoro** con l'ambiente, Q e W **dipendono dalla particolare trasformazione** che congiunge i due stati termodinamici mentre **la differenza $Q - W$ risulta indipendente** dalla trasformazione.

Si può quindi scrivere che la differenza di energia interna

$$U_B - U_A = \Delta U$$

è uguale alla differenza $Q - W$:

$$\Delta U = Q - W \quad (1.3)$$

inserire grafici

1.3.2 Energia interna

Esiste quindi una funzione di stato **energia interna** le cui variazioni misurano gli scambi di energia con l'esterno durante una trasformazione. Quando si fornisce energia a un sistema questa resta immagazzinata sotto forma di energia interna e può essere poi riutilizzata.

Da notare che l'energia interna non indica l'energia cinetica del sistema, o la sua energia potenziale, bensì energia legata a **proprietà interne del sistema** come moto molecolare o forze intermolecolari, infatti lo scambio di quest'energia può avvenire non solo tramite lavoro, ma anche sotto forma di **scambio di calore**, riconducibile a fenomeni meccanici microscopici.

Spesso è utile considerare trasformazioni con variazioni infinitesime del tipo

$$dQ = dU + dW$$

dove però dU è un **differenziale esatto** perché come abbiamo detto prima la differenza di energia interna è indipendente dalla trasformazione, e dQ e dW non sono differenziali esatti poiché questi dipendono da *come si è svolta la trasformazione* e quindi non posso essere espressi come differenza dei valori di una funzione di stato.

1.3.3 Trasformazioni termodinamiche

I valori di calore e lavoro Q e W possono essere calcolati direttamente solo in casi specifici se si conoscono le loro espressioni analitiche dal momento che cambiano con la trasformazione. Se conosciamo le espressioni di $\Delta U, Q, W$ in funzione delle coordinate termodinamiche

$$\Delta U = Q - W$$

diventa un'equazione che lega le coordinate termodinamiche durante la trasformazione, quindi diventa **l'equazione della trasformazione**.

Prima di distinguere tre tipi di trasformazioni facciamo qualche osservazione.

1. corpi a contatto

Prendiamo due corpi a temperature T_1 e T_2 i poniamoli in contatto termico in un contenitore adiabatico. Tra di essi avviene uno scambio di calore fino a che raggiungono l'equilibrio termico. Durante il processo c'è sempre una differenza di temperatura finita, quindi durante la trasformazione **non c'è mai equilibrio termico**.

2. attrito

Preso un corpo con velocità iniziale v frenato da una forza d'attrito. L'energia cinetica diminuisce e contemporaneamente la temperatura delle superfici a contatto, del corpo e del piano, aumenta. Anche se assumessimo che questo processo avvenga in un tempo molto breve così da poter essere pensato adiabatico, alla fine i corpi cederebbero calore all'ambiente raggiungendo l'equilibrio termico.

Quindi nella prima fase non c'è equilibrio meccanico: $W = -\Delta U = \Delta K$, l'energia cinetica decresce quindi l'energia interna cresce. Nella seconda fase invece non c'è equilibrio termico: $\Delta U = Q$ dove Q è ceduto all'ambiente quindi U decresce. Durante il processo quindi **tutti gli stati intermedi sono di non equilibrio**.

1. **Trasformazioni adiabatiche:** una qualsiasi trasformazione in cui $Q = 0$ (si ottiene per trasformazioni veloci) e quindi $\Delta U = -W$. Il sistema non scambia calore con l'ambiente, ossia è **isolato termicamente**. Sperimentalmente si ottengono le condizioni adiabatiche chiudendo il sistema in un contenitore con pareti adiabatiche. Proprio per questo isolamento il sistema **non può raggiungere l'equilibrio termico**.
2. **Trasformazioni reversibili:** avvengono attraverso stati di equilibrio e in assenza di qualsiasi forza dissipativa. Sono utili perché possono essere arrestate in qualunque stato intermedio e se ne può invertire il verso variando di poco le condizioni esterne.
3. **Trasformazioni irreversibili:** avvengono attraverso stati di non equilibrio e/o in presenza di forze dissipative.

3. equilibrio

Prendiamo una vasca d'acqua con all'interno un contenitore di gas. Le pareti del contenitore sono diatermiche quindi il gas è in equilibrio termico a temperatura costante T . Si può espandere lentamente il contenitore muovendo una parete con una forza che sia sempre uguale e contraria a quella di pressione così da ottenere anche l'equilibrio meccanico.

In questo caso tutti gli stati intermedi si possono considerare di equilibrio. Ciò può avvenire solo se si opera una trasformazione **quasi-statica**, ovvero: prima di procedere a una trasformazione infinitesima di stato si attende il ristabilirsi dell'equilibrio nella nuova condizione.

!!!

La lentezza delle trasformazioni è **condizione solo necessaria** e non sufficiente. Vediamo come nel caso 1 si otterrebbero sempre stati intermedi di non equilibrio.

1.4 Calorimetria

Abbiamo visto dal primo teorema della termodinamica che lo scambio di calore Q comporta una variazione di energia interna ΔU e uno scambio di lavoro W secondo la legge

$$\Delta U = Q - W$$

Per semplicità andremo a studiare scambi di calore tra corpi solidi o liquidi andando a trascurare eventuali dilatazioni e di conseguenza il lavoro meccanico.

In un contenitore adiabatico poniamo due corpi a temperature T_1 e T_2 a contatto in modo che cedano calore Q fino ad arrivare all'equilibrio termico T_e . Ognuno dei due corpi avrà una variazione della temperatura $T_e - T_i$. Il sistema non scambia lavoro o calore con l'ambiente pertanto l'energia interna resta costante. Andando ad analizzare le energie interne ai due corpi, dovendo essere $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$ abbiamo $\Delta U_1 = -\Delta U_2$; inoltre poiché non è stato compiuto un lavoro meccanico varrà $Q_1 = -Q_2$: **il calore ceduto dal corpo è uguale in modulo a quello assorbito dall'acqua.**

Dalle misure si trova che esiste (nel limite di piccole variazioni di temperatura) **proporzionalità** tra il **calore scambiato** da un corpo, la **massa** del corpo stesso e la **variazione di temperatura**:

$$Q = mc(T_f - T_i)$$

dove c è il calore specifico caratteristico del corpo (osserviamo che il calore Q è una grandezza estensiva mentre il calore specifico c intensiva).

Poiché deve valere $Q_1 = -Q_2$ vale

$$m_1 c_1 (T_e - T_1) = -m_2 c_2 (T_e - T_2)$$

dalla quale note 3 su 4 variabili si può ricavare la quarta. Nel caso in cui non si possa assumere che il calore specifico sia praticamente costante bisogna scrivere

$$Q = \int dQ = m \int_{T_i}^{T_f} c(T) dT \quad (1.4)$$

1.4.1 Calore specifico

Calore specifico

Il calore specifico rappresenta il calore che occorre per scambiare con l'unità di massa di una data sostanza a temperatura T per farne variare la temperatura di 1 K.

Il calore specifico è una grandezza intensiva caratteristica della sostanza.

Capacità termica

La capacità termica rappresenta il **calore da scambiare** per farne variare la temperatura di 1 K.

$$C = mc$$

Per variazioni infinitesime

$$dQ = mcdT \rightarrow c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

Spesso si preferisce far riferimento al calore scambiato da un certo numero di moli di sostanza, pertanto si definisce anche il **calore specifico molare**

$$c = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}$$

precisazioni

E' però necessaria una precisazione riguardo le definizioni di calore specifico. Quando la trasformazione avviene in assenza di lavoro scambiato con l'ambiente $dW = 0$ e $dQ = dU$ per cui

$$c = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT} \quad c = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \quad (1.5)$$

equazioni che valgono solo quando il lavoro è nullo. Se però è compiuto lavoro esterno il calore scambiato dipende dalla trasformazione e è possibile definire diversi calori specifici per una stessa sostanza.

Misura del calore specifico

Si può effettuare la misura del calore specifico di un corpo tramite il **calorimetro di Regnault**. In un contenitore adiabatico si ha un recipiente pieno d'acqua a temperatura T_2 con immerso un termometro e un agitatore. Si immerge quindi un corpo a temperatura $T_1 > T_2$ e di calore specifico incognito c_x . Raggiunto l'equilibrio a temperatura T_e il bilancio dei calori scambiati in modulo sarà

$$m_x c_x (T_1 - T_e) = (C_1 + C_2)(T_e - T_2)$$

dove il primo termine è il calore ceduto dal corpo e il secondo il calore assorbito dal calorimetro.

$$c_x = \frac{(C_1 + C_2)(T_e - T_2)}{m_x(T_1 - T_e)}$$

Naturalmente la misura non potrà essere più precisa dell'1% in quanto è impossibile ottenere un perfetto isolamento termico, inoltre la capacità termica del termometro deve essere adeguatamente piccola in modo da minimizzare lo scambio di calore tra corpo e termometro.

temp di Debye e legge di Dulong-Petit

Processi isotermi: cambiamenti di fase

Si osserva che i cambiamenti di fase sono accompagnati da scambi di calore, più precisamente si tratta di quantità di calore λ ben definite dette **calori latenti**. Il calore richiesto per il cambiamento di fase da un corpo di massa m è

$$Q = m\lambda \quad (1.6)$$

La caratteristica importante dei cambiamenti di fase è di essere trasformazioni **praticamente reversibili**.

!!!

Il calore latente **non ha un valore fisso**. Per esempio nel caso dell'evaporazione è funzione della temperatura.

Sorgenti di calore

Sorgente di calore

Si definisce **sorgente di calore** un corpo con capacità termica praticamente infinita e quindi con la proprietà di poter scambiare calore restando a temperatura costante

Grandi masse d'acqua o aria possono essere considerate sorgenti di calore; corpi meno massivi lo possono essere per tempi molto brevi.

Proprio per la loro caratteristica di rimanere a temperatura costante, se un corpo è messo a contatto con una sorgente e la differenza di temperatura è finita, **non può esserci equilibrio termico** durante lo scambio. Può esserci l'equilibrio solo se si mantiene il corpo a contatto con la sorgente abbastanza a lungo (oppure se la differenza di temperatura durante lo scambio è infinitesima).

1.5 Trasmissione del calore

1.5.1 Conduzione

Prendiamo un corpo esteso in cui la temperatura non sia uniforme e tracciamo le **superfici isoterme** dove la funzione $T(x, y, z) = \text{cost}$, diciamo che la superficie S_1 ha temperatura T_1 e così via.

Se dS è un elemento della superficie isoterma, il calore che fluisce attraverso dS nel tempo dt è

$$dQ = -k \frac{dT}{dn} dS dt \quad (1.7)$$

k è la **conduttività termica** del materiale e dipende dal materiale e dalla temperatura (dipendenza marcata nei metalli dove k cresce al decrescere della temperatura). Invece essendo $\frac{dT}{dn}$ il **gradiente di temperatura** ortogonale a dS diretto verso temperature crescenti, il $-$ davanti a tutto indica che il flusso di calore è opposto al verso del gradiente di temperatura:

definiamo J_U il **flusso di calore per unità di superficie**

$$J_U \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta S \Delta t} = -k \frac{dT}{dn}$$

che in forma vettoriale si può scrivere

$$\vec{J}_U = -k \vec{\nabla} T \quad (1.8)$$

Vediamo come usare in pratica la 1.7: consideriamo una parete piana indefinita **diatermica** di spessore s posta tra due ambienti a temperature T_1 e T_2 . Andiamo ad analizzare una sezione della parete superficie dS in x attraverso la quale viene fornito il calore dQ_1 alla massa dm ; intanto dm attraverso dS in $x + dx$ cede il calore dQ_2 . Gli scambi di calore saranno quindi:

$$dQ_1 = -k \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_x dS dt$$

$$dQ_2 = -k \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x+dx} dS dt$$

che tramite uno sviluppo di Taylor al primo membro

$$f(x) = f(x_0) + f'(x)(x - x_0)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x+dx} &= \left(\frac{\partial T}{\partial(x+dx)} \right)_{x+dx} + \left(\frac{\partial^2 T}{\partial(x+dx)^2} \right)_{x+dx} (x - x + dx) \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_x + \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)_x dx \end{aligned}$$

$$\rightarrow dQ_2 = -k \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_x + \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)_x dx \right] dS dt$$

Complessivamente dm assorbe il calore dQ_1 da sinistra e cede dQ_2 a destra, per cui assorbe

$$dQ_1 - dQ_2 = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}_x dS dx dt$$

quindi ricordando che per variazioni infinitesime vale

$$dQ = dm c dT = \rho dS dx c dT$$

troviamo che

$$k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}_x dS dx dt = \rho dS dx c dT$$

ottenendo la legge che regola la variazione di temperatura in funzione del tempo e della posizione della parete (con $T(x=0) = T_1$ e $T(x=s) = T_2$)

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \rho \frac{c}{k} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.9)$$

A regime

Arrivati alla temperatura di regime e una volta che la temperatura di ciascun punto ha raggiunto un valore stazionario **costante nel tempo** si annulla la derivata temporale e di conseguenza anche la derivata seconda spaziale:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \Rightarrow T(x) = \alpha + \beta x$$

imponendo

$$T(0) = T_1 = \alpha$$

$$T(s) = T_2 = \alpha + \beta s = T_1 + \beta s$$

$$\beta = \frac{T_2 - T_1}{s}$$

possiamo riscrivere l'andamento della temperatura come

$$T(x) = T_1 - \frac{T_1 - T_2}{s} x \quad |\vec{\nabla} T| = \frac{T_1 - T_2}{s}$$

che mostra come la temperatura decresca linearmente partendo dal valore massimo ($x = 0$) T_1 fino al valore minimo ($x = s$) T_2 .

Prima avevamo definito il calore che fluisce attraverso una superficie dS in un tempo dt come

$$dQ = -k \frac{dT}{dn} dS dt$$

dalla quale ricaviamo che, nel nostro caso, attraverso dS fluisce il calore

$$Q = k \frac{T_1 - T_2}{s} S t$$

!!!

In **regime stazionario** il calore che entra nella parete dal lato ad alta temperatura è uguale al calore che esce dal lato a bassa temperatura. **C'è solo flusso di energia** e nessuna cessione alla parete.

Equazione di continuità Presa una superficie orientata Σ in un mezzo non in equilibrio termico di volume V , in assenza di sorgenti di calore in V il calore che esce per unità di tempo da V attraverso Σ è uguale a meno la variazione per unità di tempo del calore contenuto in V :

$$\int_{\Sigma} \vec{J}_U \cdot \hat{n} dS = - \frac{d}{dt} \int_V q dV = - \int_V \frac{\partial q}{\partial t} dV$$

con q energia termica per unità di volume.

Se andiamo a riscriverla in forma differenziale otteniamo

$$\vec{J}_U \cdot \hat{n} dS = - \frac{\partial q}{\partial t} dV$$

e quindi come per i fluidi ()

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_U = 0 \quad (1.10)$$

inserire grafici

1.5.2 Convezione

La conduzione termica nei fluidi è difficile da osservare perché in essi avviene un altro fenomeno di trasmissione del calore: la convezione.

Riscaldando un fluido la parte più vicina alla sorgente di calore si scalda prima dilatandosi. Le parti di fluido più calde risentono quindi di una spinta di Archimede maggiore e tendono a spostarsi verso l'alto generando correnti ascensionali che fanno avvicinare le parti di fluido più fredde alla sorgente.

1.5.3 Irraggiamento

L'energia emessa sotto forma di onde elettromagnetiche in unità di tempo è descritta dalla **legge di Stefan-Boltzman** come

$$\varepsilon = \sigma e T^4 \quad (1.11)$$

dove $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{J}}{\text{sm}^2 \text{K}^4}$ è una costante universale ed e è l'**emissività** che varia tra 0 e 1: 0 per le pareti riflettenti, 1 per le cosiddette superfici nere. Una superficie nera assorbe tutta l'energia che incide su di essa.

1.5.4 Calore tra solido e fluido

La trasmissione del calore tra un corpo solido a temperatura T e un fluido a temperatura $T_0 < T$ messi a contatto tramite una superficie S è descritta dalla **legge di Newton**

$$Q = h(T - T_0)St \quad (1.12)$$

dove h è la **conducibilità termica esterna**

Gas ideali e reali

1. Equazione di stato dei gas ideali;
2. Trasformazioni di un gas ideale;
3. Cicli termodinamici di un gas ideale;
4. Teoria cinetica dei gas ideali
5. Gas reali;

2.0.1 Legge isoterma di Boyle

Per un gas ideale in equilibrio termodinamico (p_0, V_0, T) il prodotto pV è costante in tutti gli stati di equilibrio collegati da **trasformazioni isoterme e non**.

$$pV = \text{cost}$$

2.0.2 Legge isobara di Gay-Lussac

Per un gas ideale in equilibrio termodinamico (p_0, V_0, T) vale

$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

in tutti gli stati di equilibrio collegati da **trasformazioni isobare**.

2.0.3 Legge isocora di Gay-Lussac

Per un gas ideale in equilibrio termodinamico (p_0, V_0, T) vale

$$p = p_0(1 + \beta t)$$

in tutti gli stati di equilibrio collegati da **trasformazioni isocore**.

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273.15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad \text{per un gas ideale}$$

2.0.4 Legge di avogadro

Volumi di gas diversi, aventi stessa temperatura e stessa pressione, contengono lo stesso numero di molecole. Il volume di un gas dipende quindi dal numero di molecole da cui è costituito e non dal tipo di molecole o dalla loro dimensione. *A stessa temperatura e pressione un litro di ossigeno contiene lo stesso numero di molecole di un litro di elio.*

Si chiama mole una quantità di materia che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi contenuti in 0.012 kg dell'isotopo ^{12}C del carbonio, ovvero $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ entità elementari.

2.0.5 Equazione di stato dei gas ideali

Consideriamo n moli di gas reale alla pressione atmosferica p_0 , temperatura $T_0 = 274.15\text{ K}$ e volume $V_0 = nV_m$. Mantenendo costante il volume e portando la temperatura al valore T abbiamo da Gay-Lussac che:

$$p_T = p_0 \alpha T \implies p_T V_0 = p_0 (V_0 \alpha T) = p_0 V_T$$

Nel secondo passaggio si è moltiplicato per V_0 ambo i lati dell'equazione.

V_0 e p_T sono le coordinate termodinamiche in un particolare stato di equilibrio alla temperatura T , come lo sono p_0 e V_T sempre alla temperatura T . In base alla legge di Boyle si ha:

$$p_T V_0 = p_0 V_T = pV$$

essendo p e V le generiche coordinate di uno stato di equilibrio alla temperatura T . Otteniamo dunque:

$$pV = p_0 V_0 \alpha T = n p_0 V_m \alpha T = n R T$$

dove il prodotto $p_0 V_m \alpha = R$ è una costante universale per tutti i gas, ovvero $R = 8.314\text{ J/mol K}$. Dunque abbiamo ricavato l'equazione di stato dei gas ideali:

$$pV = n R T \quad (2.1)$$

2.1 Trasformazioni di un gas

Una trasformazione che porti un gas da uno stato A ad uno stato B può svolgersi attraverso stati di equilibrio termodinamico ed è rappresentabile nel piano di Clapeyron da una curva continua. Se invece la trasformazione avviene attraverso stati di non equilibrio si ha una rappresentazione a tratti per indicare che si ignorano i valori delle coordinate termodinamiche durante il processo.

utile però solo se si conosce l'espressione esplicita di $p(V)$, situazione soddisfatta sostanzialmente in due sole situazioni:

- la **trasformazione è reversibile** e pertanto si può calcolare l'integrale in quanto la pressione è determinata in ogni stato intermedio;
- è nota la pressione esterna** che, per esempio, è costante; caso tipico di quando il processo avviene sotto pressione atmosferica; allora, anche se la trasformazione non è reversibile, il lavoro è calcolabile ed è dato da $W = p_{amb} (V_B - V_A)$

In tutti gli altri casi in cui la pressione non è nota la pressione non si può applicare la (??). Ad ogni modo se la trasformazione è **isocora** il lavoro è nullo in quanto $V = \text{costante}$.

Il lavoro, se si può utilizzare (??), in accordo con il significato geometrico dell'operazione di integrazione è pari all'area compresa tra la curva e l'asse dei volumi. In una trasformazione ciclica reversibile il lavoro è dato dall'area racchiusa dal ciclo stesso.

2.1.1 Calore e energia interna del gas ideale

In una trasformazione generica un gas scambia anche calore con l'ambiente e per il calcolo bisogna ricorrere al primo principio. Per una trasformazione infinitesima isocora si ha $dQ = n c_V dT$.

Le quantità:

$$c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V, \quad c_P = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P$$

si chiamano, rispettivamente, calore specifico molare a volume costante e a pressione costante e si misurano in $J/molK$. Se c_V e c_P possono essere ritenuti costanti, il calore scambiato per una variazione ΔT di temperatura risulta:

$$Q_V = n c_V \Delta T, \quad Q_P = n c_P \Delta T \quad (2.2)$$

Altrimenti

$$Q_V = n \int_A^B c_V dT, \quad Q_P = n \int_A^B c_P dT \quad (2.3)$$

Come nel caso dei solidi e dei liquidi il calore scambiato dipende solo dalla variazione di temperatura. In un gas ideale risulta inoltre sempre vero $c_P > c_V$.

2.2 Relazione di Mayer

th

2.3 Trasformazioni adiabatiche

Il gas è racchiuso da pareti adiabatiche e può scambiare lavoro solo con l'ambiente (tramite una parete mobile).

$$Q=0 \Rightarrow W_{AB} = -\Delta U \\ = -n c_V \Delta T$$

$$pV = nRT \Rightarrow nT = \frac{pV}{R}$$

Presa una trasformazione dal punto A al punto B si avrà quindi

$$W_{AB} = n c_V (T_A - T_B) = c_V \frac{(p_A V_A - p_B V_B)}{R} \\ = \frac{1}{\gamma - 1} (p_A V_A - p_B V_B)$$

con

$$\boxed{c_P - c_V = R}$$

2.4 Trasformazioni

2.5 Rendimento

2.6 Cicli

2.7 Gas reali

2.8 Teoria cinetica dei gas ideali

Termodinamica - II principio

Sperimentalmente si ottiene che è possibile trasformare integralmente il lavoro in calore ceduto ad una sorgente lasciando il sistema nello stato iniziale, ma non è possibile trasformare integralmente il calore prelevato dalla sorgente in lavoro.

3.1 Secondo principio della termodinamica

3.1.1 Enunciato di Kelvin-Plank

È impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato la trasformazione in lavoro del calore fornito da una sorgente a temperatura uniforme.

3.1.2 Enunciato di Clausius

È impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato il trasferimento di una quantità di calore da un corpo ad un altro a temperatura maggiore.

Con l'aiuto di una particolare sistema di macchine termiche si può facilmente dimostrare l'equivalenza dei due enunciati:

Prendiamo due macchine termiche che lavorano tra due sorgenti T_1 e T_2 .

1. Supponiamo non valga il principio di Kelvin-Plank e che quindi sia possibile realizzare un processo ciclico che trasformi integralmente calore in lavoro (è nulla la cessione di calore alla sorgente fredda). Il lavoro prodotto è utilizzato per far funzionare una macchina frigorifera che assorbe il calore Q_1 dalla sorgente fredda T_1 e cede calore Q_2 alla sorgente T_2 calda.

Si ha quindi come risultato il trasferimento di calore da una sorgente fredda a una calda violando l'enunciato di Clausius.

2. Immaginiamo una prima macchina termica che viola l'enunciato di Clausius che scambia il calore Q da T_1 a T_2 . Se dimensioniamo una seconda macchina in modo che questa assorba Q_2 da T_2 , compia il lavoro W e ceda Q a T_1 . In questo modo la macchina complessiva non scambia calore con T_1 e compie il lavoro $W = Q_2 + Q$ con Q_2 assorbito da T_2 e Q ceduto a T_2 .

Il risultato è una macchina che trasforma tutto il calore scambiato con la sorgente T_2 (Q e Q_2) in lavoro, violando quindi l'enunciato di Kelvin-Plank.

Ciclo monotermeo

Il primo enunciato evidenzia come non sia possibile effettuare un processo ciclico con una sola sorgente. L'unica situazione possibile è quella con

$$Q \leq 0 \quad W \leq 0$$

dove viene compiuto lavoro sulla macchina che cede calore alla sorgente. Se la macchina è *reversibile* allora il processo può essere percorso al contrario, devono quindi valere le disequazioni contrarie

$$Q \geq 0 \quad W \geq 0$$

Queste ultime due si possono leggere come una macchina che assorbe calore e compie lavoro, chiaramente in contrasto con l'enunciato di Clausius. Quindi l'unica situazione possibile per un *ciclo monotermeo reversibile* è

$$Q = 0 \quad W = 0$$

3.2 Teorema di Carnot - espressione matematica

Il teorema di Carnot precisa una massima percentuale di calore assorbito da una macchina termica trasformabile in lavoro esprimendo una prima valutazione matematica dell'enunciato di Kelvin-Planck.

Prendiamo due macchine termiche con la condizione che compiano lo stesso lavoro e che una delle due sia reversibile. Le due macchine assorbono rispettivamente Q_2 e Q'_2 e cedono Q_1 e Q'_1 .

$$\eta_X = \frac{W}{Q_2} \quad \eta_R = \frac{W}{Q'_2}$$

Supponiamo che $\eta_X > \eta_R$ e invertiamo il processo di **R** rendendola una macchina frigorifera.

Ora sappiamo che la prima macchina **X** compie il lavoro positivo

$$W = Q_1 + Q_2 > 0$$

mentre la macchina **R** subisce il lavoro negativo

$$-W = -Q'_1 - Q'_2 < 0$$

da cui possiamo scrivere

$$Q_1 + Q_2 = W = Q'_1 + Q'_2 \rightarrow \boxed{Q_1 - Q'_1 > 0} \quad \text{calore assorbito}$$

Dalla supposizione possiamo dire che

$$\frac{W}{Q_2} > \frac{W}{Q'_2} \rightarrow Q_2 < Q'_2 \rightarrow \boxed{Q_2 - Q'_2 < 0} \quad \text{calore ceduto}$$

La macchina complessiva quindi non compie lavoro: tutto quello compiuto da **X** viene assorbito da **R**; L'unico risultato alla fine di un ciclo è il passaggio di calore dalla sorgente fredda alla sorgente calda, in contrasto con l'enunciato di Clausius. Ne consegue che è sbagliata l'ipotesi di partenza e deve invece essere

$$\eta_X \leq \eta_R$$

Se anche **X** fosse reversibile si potrebbe fare la supposizione contraria $\eta_X > \eta_R$ e arrivare alla conclusione contraria

$$\eta_X \geq \eta_R$$

disuguaglianza compatibile con la precedente solo se

$$\eta_X = \eta_R$$

Teorema di Carnot

Tutte le macchine reversibili che lavorano tra le stesse due sorgenti hanno rendimento uguale e massimo. Il risultato è indipendente dal particolare sistema che compie il ciclo.

$$\eta_R = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (3.1)$$

Il teorema è valido anche per macchine termiche che lavorano tra più sorgenti, non si ha tuttavia una formula generale come la (3.1).

Se andiamo a confrontare il rendimento di una macchina qualsiasi con quello di una macchina reversibile si trova

$$\begin{aligned} 1 - \frac{Q_1}{Q_2} &\leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \\ \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} &\leq 0 \end{aligned} \quad (3.2)$$

Se la macchina è reversibile sarà

$$\begin{aligned} 1 - \frac{Q_1}{Q_2} &= 1 - \frac{T_1}{T_2} \\ \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} &= 0 \end{aligned}$$

In conclusione: **una macchina reversibile che lavora tra due sorgenti $T_1 > T_2$ sfrutta al meglio l'energia fornita sotto forma di calore, infatti a parità di calore fornito è quella che fornisce il lavoro massimo; oppure a parità di lavoro fornito è quella che assorbe meno calore.**

Studio del rendimento massimo

Si può dimostrare che è **inutile servirsi di sorgenti molto fredde** per ottenere macchine termiche ad alto rendimento; è invece più praticabile utilizzare sorgenti calde.

inserire grafici

La macchina **M** scambia calore tra T_2 e T_1 e, poiché non esistono sorgenti ideali, la sorgente T_1 tende a scaldarsi (viene fornito calore). Per evitare che la sorgente si scaldi si installa una macchina frigorifera che assorba il calore da T_1 compiendo W' e ceda il restante all'ambiente.

Se andiamo a calcolare il rendimento della macchina complessiva:

$$\eta = \frac{W + W'}{Q_2} = \frac{(Q_1 + Q_2) + (-Q_1 - Q'_2)}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q'_2}{Q_2} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_2}$$

vediamo come la sorgente T_1 intermedia non sia rilevante nel bilancio energetico complessivo.

raveau

3.2.1 Teorema di Clausius

Si può generalizzare l'espressione $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$ per una macchina termica che lavora tra due sorgenti a una più generale che opera tra n sorgenti.

Teorema di Clausius

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (3.3)$$

inserire grafici

Per dimostrarlo immaginiamo di mettere n macchine reversibili tra le sorgenti T_i e una nuova sorgente T_0 in modo che queste scambino con le T_i lo stesso calore che queste assorbono e con T_0 un calore arbitrario Q_{0i} .

Se andiamo ad applicare $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ sui calori scambiati dalle macchine reversibili si ha

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_{01}}{T_0} = 0$$

\vdots

$$-\frac{Q_n}{T_n} + \frac{Q_{0n}}{T_0} = 0$$

che si può riscrivere come

$$\frac{1}{T_0} \sum Q_{0i} = \sum \frac{Q_i}{T_i}$$

Poiché le sorgenti T_i hanno bilancio termico nullo si ha che la macchina complessiva composta da M e dalle n ausiliarie reversibili scambia calore solo con la sorgente T_0 , di conseguenza, compiendo un ciclo monoterme, il calore scambiato non può essere positivo.

$$\frac{1}{T_0} \sum Q_{0i} \leq 0 \rightarrow \boxed{\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0}$$

Come al solito se M è una macchina reversibile possiamo invertire i cicli, cambiare segno agli scambi di calore e ottenere

$$\frac{1}{T_0} \sum (-Q_{0i}) \leq 0 \rightarrow \boxed{\sum \frac{Q_i}{T_i} \geq 0} \rightarrow \sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

3.2.2 Temperatura termodinamica assoluta

Dal teorema di Carnot abbiamo dedotto che, per una macchina reversibile, il rendimento è funzione delle sole temperature delle sorgenti; per questo possiamo dire che anche il rapporto tra i calori scambiati lo è.

Andiamo quindi a definire

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

Se combiniamo una macchina reversibile del tipo

inserire grafici

che non scambia calore con t_0 , possiamo scrivere i rapporti come

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

Tuttavia il rapporto non dipende da t_0 e le due funzioni dell'ultima frazione possono essere riscritte come delle altre funzioni g :

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

definiamo la funzione g temperatura termodinamica assoluta.

Costruiamo un termometro costituito da una macchina reversibile che lavora tra la temperatura da misurare e la temperatura del *punto triplo dell'acqua*, che è il nostro punto di riferimento, pari a 273.16 K, assorbendo il calore Q e cedendo il calore Q_{pt} .

$$\frac{Q}{Q_{pt}} = \frac{g(t)}{g(t_{pt})} \rightarrow g(t) = \frac{Q}{Q_{pt}} g(t_{pt}) \rightarrow g(t) = \frac{Q}{Q_{pt}} 273.16 \text{ K}$$

misurata tramite un termometro a gas dove la *caratteristica termometrica* è il calore scambiato alla temperatura $g(t)$. Per convincersi che le scale di temperatura $g(t)$ (misurata tramite il nostro termometro di Carnot) e T (misurata tramite un termometro a gas) coincidano basta sapere:

- Il rapporto Q/Q_{pt} non dipende dalla sostanza che descrive il ciclo (per il teorema di Carnot);
- Il rapporto dei calori scambiati è proporzionale al rapporto delle temperature (misurate con il termometro a gas ideale);
- Le due scale coincidono al punto triplo dell'acqua.

Viene definita quindi la temperatura

$$g(t) = \frac{Q}{Q_{pt}} 273.16 \text{ K}$$

Zero assoluto

Viene detto **zero assoluto** la temperatura $g(t)$ con Q che tende a zero, ovvero la temperatura a cui una **trasformazione isoterma reversibile si svolge senza scambio di calore**.

Q , nel ciclo di Carnot, è quello scambiato nell'isoterma a temperatura T . Di conseguenza se la temperatura dell'isoterma è nulla, anche lo scambio di calore è nullo e l'isoterma reversibile coincide con un'adiabatica reversibile (fatto possibile solo se la temperatura è nulla in caso di trasformazioni reversibili; si è visto in precedenza il caso dell'espansione libera irreversibile).

3.3 Entropia

Presi due stati termodinamici A e B collegati da due trasformazioni reversibili differenti

inserire grafici

si **mostra che il valore dell'integrale** $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ **esteso a una qualsiasi trasformazione reversibile è sempre lo stesso**: l'entropia è una funzione di stato dipendente solo dalle coordinate termodinamiche del sistema. Dal teorema di Clausius sappiamo che per trasformazioni reversibili vale

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

riscrivendo l'integrale ciclico

$$\begin{aligned} \oint \frac{dQ}{T} &= \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 + \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{-2} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_2 = 0 \\ \Rightarrow \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 &= \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_2 \\ \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} &= S_A - S_B = \Delta S \end{aligned} \quad (3.4)$$

Così come l'energia interna totale è la somma delle energie interne del sistema (come per il calore e per il lavoro), anche l'entropia è una grandezza estensiva.

3.3.1 Principio di aumento dell'entropia

Imponiamo che la prima trasformazione sia irreversibile e la seconda reversibile così che la trasformazione ciclica sia irreversibile. Per il teorema di Clausius si ha

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

riscrivendo l'integrale ciclico

$$\begin{aligned} \oint \frac{dQ}{T} &= \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 + \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{-2} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_2 < 0 \\ \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{irr}} - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} &< 0 \\ \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} &> \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{irr}} \end{aligned}$$

C'è da specificare che l'integrale sulla trasformazione irreversibile non ha nessun particolare significato fisico e **dipende dalla trasformazione**. Invece l'integrale sulla trasformazione reversibile rappresenta la variazione di entropia dallo stato A allo stato B.

In generale quindi il risultato di $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ su una generica trasformazione non è uguale alla variazione di entropia ma minore.

La variazione di entropia **non può essere negativa**:

$$\text{rev} \quad dS = \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\text{irr} \quad dS = \frac{dQ}{T} > 0$$

3.3.2 Calcoli di variazione di entropia

Scambi di calore con sorgenti

Sorgnete - Sorgente Consideriamo lo scambio di calore tra due sorgenti T_2 e T_1 senza alcuna macchina termica che lavori tra le due. T_2 cede il calore $-Q$ e T_1 assorbe il calore Q .

Il processo descritto è *irreversibile*, inoltre per definizione lo scambio di calore di una sorgente è *isoterma*. Per il calcolo dell'entropia utilizziamo una trasformazione isoterma reversibile tra gli stessi stati iniziali e finali.

$$\Delta S_1 = \int_A^B \frac{dQ}{T_1} = \frac{Q}{T_1} \qquad \Delta S_2 = \int_A^B \left(-\frac{dQ}{T_2} \right) = -\frac{Q}{T_2}$$

$$\Delta S_u = \Delta S_2 + \Delta S_1 = Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Si ha quindi un aumento dell'entropia ($T_2 > T_1$) in accordo con il principio esposto prima.

Sorgnete - macchina - Sorgente Se invece consideriamo una macchina termica che lavora tra le due sorgenti si avrà:

$$\Delta S_1 = \int_A^B \frac{dQ_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \qquad \Delta S_1 = \int_A^B \frac{dQ_1}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}$$

La variazione di entropia del sistema macchina è nulla in un ciclo. Calcoliamo quindi la variazione di entropia dell'ambiente prendendo i calori con i segni opposti

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{amb}} = - \left(\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \right)$$

Dal teorema di Clausius sappiamo che la parentesi è negativa e si ha quindi un aumento dell'entropia. Notare che se la macchina fosse reversibile la variazione di entropia sarebbe nulla.

Sorgente - Corpo Se poniamo a contatto un corpo a temperatura T_1 con una sorgente (immaginiamo la sorgente più calda del corpo). La trasformazione è irreversibile, quindi, immaginiamo infiniti scambi di calore tra il corpo e infinite sorgenti a temperatura $T_1 + dT$, $T_1 + 2dT$, ... T_2 . Con ciascuna di queste trasformazioni reversibili viene scambiato il calore

$$dQ = mcdT$$

Quindi si ha che il corpo assorbe il calore

$$Q = mc(T_2 - T_1)$$

e la sorgente cede il calore $-Q$.

Per calcolare la variazione di entropia del corpo "sommiamo" le infinite variazioni dovute agli scambi di calore con le infinite sorgenti:

$$\Delta S_{\text{sis}} = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{mcdT}{T} \right) = \log \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Scambi di calore tra corpi

Cambiamenti di fase