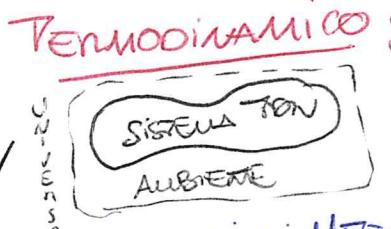
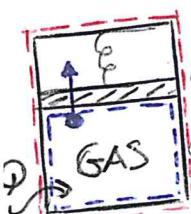


RIPASSO TERMODINAMICA *

SISTEMA



CHIUSO: esclusi scambi di MATERIA
Solo Scambio di ENERGIA



TERMODINAMICO: Partizione di "Mondo" costituita da un SISTEMA (es. volume di gas, blocchi solidi) DECERITATO DA UN CONTORNO (superficie di spessore infinitesimo)

APERTO: scambi di MASSA E ENERGIA

I SOLATI: non ci sono scambi di MASSA NE ENERGIA

VARIABILI TERMODINAMICHE: numero di GRANDEZZE FISICHE che descrivono IL SISTEMA

ESTENSIVE: ADDITIVE (UN SISTEMA COSTITUITO DA M SOTTOSISTEMI)
(MASSA, VOLUME ECC.) IL VALORE È UGUALE ALLA SOMMA IN OGNI SOTTOSISTEMA

INTENSIVE: Non godono della Proprietà ADDITIVA o Sono GRANDEZZE SPECIFICHE
Sono GRANDEZZE SPECIFICHE DIPENDENTI DALLA POSIZIONE NEL SISTEMA
SOTTO PROPRIETÀ ESTENSIVE CONSIDERATE →
 $T[K]$, $P[Pa]$, $\rho \left[\frac{kg}{m^3} \right]$, $u \left[\frac{J}{kg} \right]$, $a \left[\frac{J}{kgK} \right]$, $I \left[J/K \right]$

*GRANDEZZE SPECIFICHE

VOLUME SPECIFICO $N \left[\frac{m^3}{kg} \right]$

$$N = \frac{V}{M} \text{ Volume} \times \text{UNITÀ di MASSA}$$

→ poiché il MESES è continuo

$$N = \lim_{V \rightarrow V'} \frac{V}{M} \Rightarrow \text{VOLUME IN UN PUNTO } f(x, t)$$

SUFFICIENTEMENTE PICCOLO
DA CONTENERE UN NUMERO
GRANDE DI PARTICELLE

DENSITÀ $\rho \left[\frac{kg}{m^3} \right] \text{ MASSA} \times \text{UNITÀ di VOLUME}$

$$\rho = \lim_{V \rightarrow V'} \left(\frac{M}{V} \right) f(x, t)$$

$$M = \int \rho dV \Rightarrow \text{MASSA}$$

HP: DEL CONTINUIO: Qualiasi Particolare del SISTEMA può essere diviso con continuità in Portioni Seconde + Piccole che conservino l'originale caratteri del Continuo



Anche un volume infinitesimo comprende un numero di particelle molto grande

$$\text{Numero di Knudsen } Kn = \frac{\text{Libero cammino MEDIO}}{\text{D.M. CARATTERI}}$$

SE $Kn < 0,01$ (ac HP: continuo)

PRESSIONE [Pa]: $P = \frac{F_m}{A} \rightarrow$ FORZA NOTANTE DOWNT A CONTRO UN'ESTERNA $\left[\frac{N}{m^2} \right] \rightarrow [Pa]$

1 bar = $10^5 Pa$

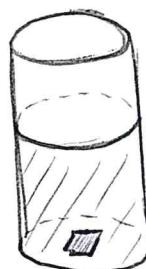
$P_{atm} = 101325 Pa$

→ ricaviamo LA NOZIONE di Continuo (es. fluido)

$$P = \lim_{A \rightarrow A_{min}} \left(\frac{F_m}{A} \right)$$

LA PRESSIONE È UNIFORME SE NON CI SONO SIGNIFICATIVI EFFETTI DELLA GRAVITÀ

PRESSIONE IONOSTATICA

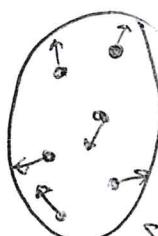


PRESSIONE LOCALE
VARIA

Liquido: P su Fondo
È DOWNT AL PESO

FORZA ESTERNA DOWNT AL CAUSO GRAVITAZIONALE

Bontà di Gas



PRESSIONE DEL SISTEMA
EFFETTO GRAVITÀ TRAScurabile

P → DOWNT AGLI INSIEMI DEGLI UNITI DELLE PARTICELLE SULLE SUPERFICI DELIMITANTI

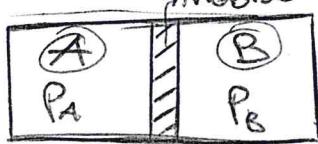
GRANDEZZA DI TIPO STATISTICO

TEMPERATURA T

→ necessario introdurre il concetto di Equilibrio Termooisotropo

EQUILIBRIO TERMOOISOTROPICO: STATO TERMOOISOTROPICO DI UN SISTEMA QUANDO LE VARIABILI TERMOOISOTROPICHE CHE LO DESCRIVONO SONO COSTANTI NEL TEMPO

EQUILIBRIO MECCANICO

↓
EQUILIBRIO DI FORZE E MASSIMI
es.


A e B sono in EQUILIBRIO
SE $P_A = P_B$

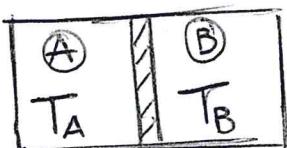
↓
ACQUILIBRIO SERUBIO L

EQUILIBRIO CHIMICO

NO REAZIONI CHIMICHE
NO TRASFERIMENTO MATERIALE

EQUILIBRIO TERMICO

$$T_A = T_B$$



↓
ACQUILIBRIO SERUBIO Q

TEMPERATURA DEFINITA CAUSE INIZIALI DELL'EQUILIBRIO TERMICO MA DEI SISTEMI

Princípio zero della Termodinamica

Dati 3 sistemi A, B, C
 SE A in equilibrio con C
 SE B in equilibrio con C \Rightarrow A in EQ con B

PARETE DIATENICA: SE 2 SISTEMI MESSI IN CONTATO RAGGIUNGONO L'EQUILIBRIO TENUICO \Rightarrow PARETE DIATENICA
 condizione di contatto tenuico

PARETE ADIABATICA: SE I 2 SISTEMI NON RAGGIUNGONO EQUILIBRIO TENUICO
 (es. SITUAZIONE LIMITE REALIZZABILE X TESI FORSE)

SISTEMA ADIABATICO: SISTEMA CIRCONDATO DA PARETI ADIABATICHE

DEFINIZIONE DI TEMPERATURA (TERMOMETRI)

DEFINIZIONE OPERATIVA \rightarrow 2 condizioni

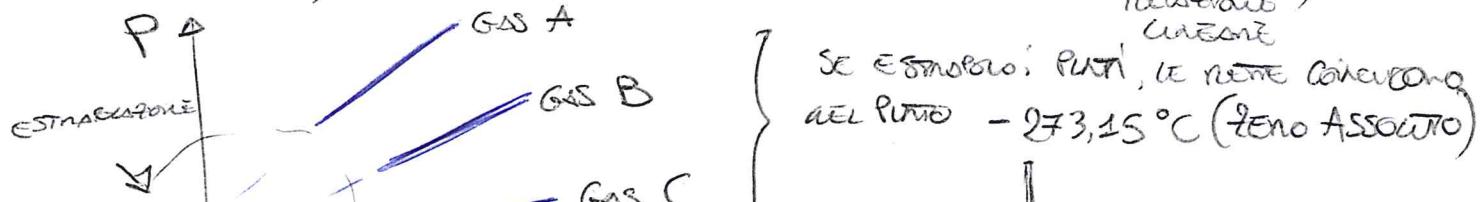
\exists UN SISTEMA IN UN STATO DI EQUILIBRIO
 RICONOSCIBILE E DEFINIBILE CON PRECISIONE A
 ATTRIBUITO UN VALORE ARBITRARIO
 DI TEMPERATURA \Rightarrow PUNTO FISSO (PUNTO TRIPLO)
 DELL'ACQUA

\exists UNA GRANDEZZA X CHE
 VARIA CON Θ (TEMPERATURA)
 $\theta = \theta(x) \Rightarrow$ FUNZ. TENUICO
 CARATTERISTICA TERMOLOGICA

OPERATIVAMENTE si definisce il Pn. ZERO
 $T = 273,15 \text{ K}$

Consideriamo il termometro a GAS \rightarrow Burbo a volume costante con GAS (He, He-eth)

$V = \text{cost}$; P molto BASSA $\Rightarrow T = a + bP$ (gas perfetto)



SE ESISTE I PUNTI, LE NELLE CORRISPONDENTI AL PUNTO -273,15°C (ZERO ASSOLUTO)

PUNTO FISSO
 $T[\text{K}] = T[\text{°C}] + 273,15$

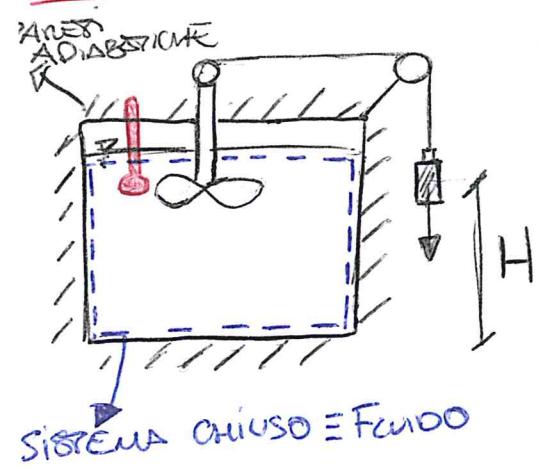
$\Delta T[\text{K}] = \Delta T[\text{°C}]$

TEMPERATURA ASSOLUTA [K]

$T = 273,15 \frac{P}{P_0}$

(3)

MULINELLO o Joule *



→ SE consideriamo la meccanica (conservazione Energia AL SISTEMA FLUIDO ---)

$$L = \Delta E_{\text{CINETICA}} + \Delta E_{\text{POT}}$$

VARIAZIONE Energia CINETICA → VARIAZIONE Energia POTENZIALE

$\Delta E_{\text{POT}} = 0 \rightarrow$ Banchetto non si è mosso

MA → $\Delta E_{\text{CINETICA}} = 0 \rightarrow$ il Fluido si ferma dopo un certo Δt

$$L \neq 0 \rightarrow \text{accordo Noto } H$$

- Tuttavia nell'ESPERIMENTO si MISURA $\Delta T > 0 \Rightarrow ???$

Se si cambia il procedimento

es. Compressione di un gas in sistema con pareti diatomiche



es. Straffinamento 2 blocchi in acqua

L'aumento di Temperatura è lo stesso, il Sistema È a una Temperatura Iniziale T_{in} e all'equilibrio è T_{fin}

Ponché il Sistema sia Adiabatico, il Lavoro è INDEPENDENTE dal TIPO di TRASFORMAZIONE che CONGIUNGE le STORI TERMOINIDENCE

$$L = \Delta U = U_{\text{fin}} - U_{\text{in}} [J] \quad \downarrow L \quad \begin{matrix} \downarrow \\ \text{FUNKTION DI STATI} \end{matrix}$$

$\hookrightarrow U$ FUNKTION CHE DIPENDE DALLO STATO DEL SISTEMA

→ L'AUMENTO di TEMPERATURA PUÒ ESSERE OTTENUTO TRAMITE SCARICO di CALORE (es. corpo caldo all'interno del Sistema senza scarico di calore / Azione meccanica)

$$\Delta U = Q [J] \quad \downarrow Q \quad \begin{matrix} \downarrow \\ \text{FUNKTION DI SCARICO} \end{matrix}$$

\downarrow ESISTE UN MECCANISMO di SCARICO DI ENERGIA CHE NON GESTISCE MOVIMENTI MACROSCOPICI → CALORE

- A PARITÀ DI ΔT , L È Proporzionale alla MASSA DEL SISTEMA

\Downarrow
U È GRANDEZZA ESTENSIVA

I° Principio TERMOIDINAMICO

- Consideriamo una Condizione Generale con SISTEMA che Scambi sia Lavoro che Calore con l'ambiente \Rightarrow ABBIANO L'HP. di SOBREPISTA

- Sperimentalemente si trova che: PER 2 STATI DI EQUILIBRIO A E B tali che il SISTEMA EVOLVE IL SISTEMA (TRASFORMAZIONE A-B) SCAMBIA CALORE E LAVORO CON L'AMBIENTE $\Rightarrow Q \in L$ DIPENDONO DALLA TRASFORMAZIONE A-B

\Rightarrow ~~Q + L~~ ^{SOMMA} ~~CA DIPENDE DA~~ $Q + L$ È INDEPENDENTE DALLA TRASFORMAZIONE $\downarrow L$

$$\boxed{+} \xrightarrow{L} \boxed{Q} * \boxed{\Delta U = Q + L} * \rightarrow \text{Primo Principio della Termodinamica}$$

• ESISTE UNA FUNZIONE DI STATO (ENERGIA INTERNA) a cui VARIAZIONE RAPPRESENTA GLI SCambi ENERGETICI DEL SISTEMA CON L'AMBIENTE DURANTE UNA TRASFORMAZIONE \hookrightarrow NO INFO SU $Q \in L$

• IN UNA TRASFORMAZIONE IN CUI SI FORNISCE ENERGIA ($Q > 0$) L'ENERGIA RISALE IN MIGLIORATA SOSTANZA DI U

\hookrightarrow PUÒ ESSERE RICHIAMATA
1° PTO NON FAE CLOTT CONCERNI ALLA RICHIAMAZIONE

\hookrightarrow 2° Princípio CIRCUA LA RICHIAMAZIONE DI ENERGIA TERMICA

• ENERGIA INTERNA \rightarrow ENERGIA LEGATA A PROPRIETÀ INTERNE DEL SISTEMA (es. moto molecolare che dipende da P,T)

• LAVORO E CALORE SONO FORME DI SCAMBIO DI ENERGIA (lavoro, calore scambiati tra sistemi e non posseduti da un sistema)

• NEL CASO DI TRASFORMAZIONE CICLICA $\Delta U = 0$ $L = Q$

\hookrightarrow ^{TUTTI} SOMMA ALGEBRICA DEI VARI SCAMBII

$$\boxed{\frac{\partial U}{\partial t} = L + \dot{Q} [W]} * \rightarrow \text{1° Pr. Termodinamico nell' UNITÀ di TEMPO}$$

FORMA DIFFERENZIALE

$$dU = dL + dQ \quad \text{Trasformazioni con variabili di stato che conservano quantità infinitesima}$$

DIFFERENZIALI SONO:

$$\Delta U = \int_A^B dU = U_B - U_A$$

DIFFERENZIALE NON ESSITO

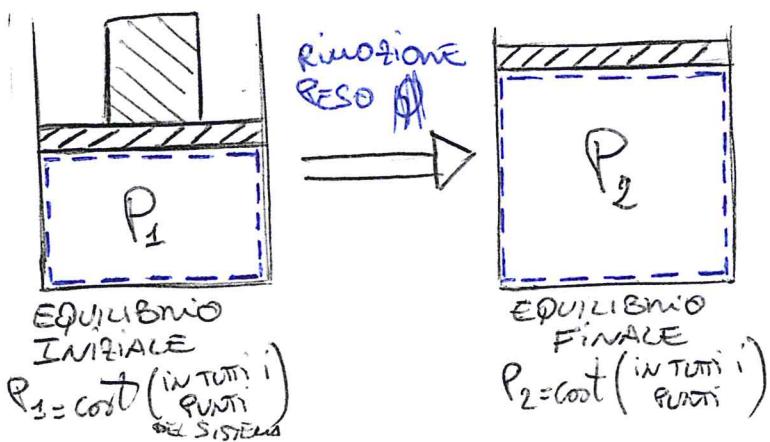
$$dU = dL + dQ$$

$$\text{da } Q_{AB} = \int_A^B dQ \rightarrow \begin{array}{l} \text{Devo conoscere} \\ \text{la funzione} \end{array}$$

TRASFORMAZIONI TERMOIDINAMICHE

SE C'È EQUILIBRIO INIZIALE NELLE PERTURBATORI (nuove condizioni ambiente, squilibrio interno)
IL SISTEMA SUBISCE UNA TRASFORMAZIONE

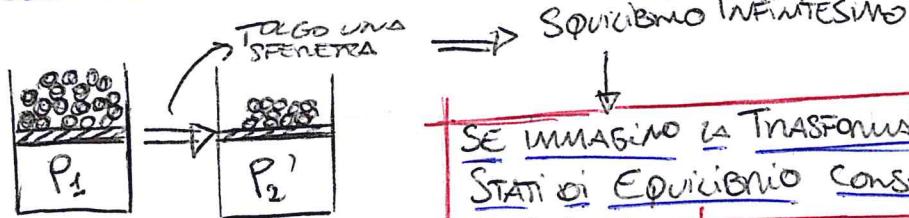
- Scambio di ENERGIA tra SISTEMA e AMBIENTE
- VARIAZIONE DELLO STATO del SISTEMA



* APPENA RIIMOVO IL PESO la PRESSIONE VARIA
BRUSCAZZANTE in PROSSIMITÀ DELLO STATUTO
 $\Rightarrow P \neq \text{cost}$ (LA PRESSIONE VARIA SE
PUNTO A PIATTO)

Non posso IDENTIFICARE LO STATO DEL SISTEMA
con una SOLO GRANDEZZA MACROSCOPICA
Le molecole vicino allo STATUTO si accorgono
prima delle variazioni

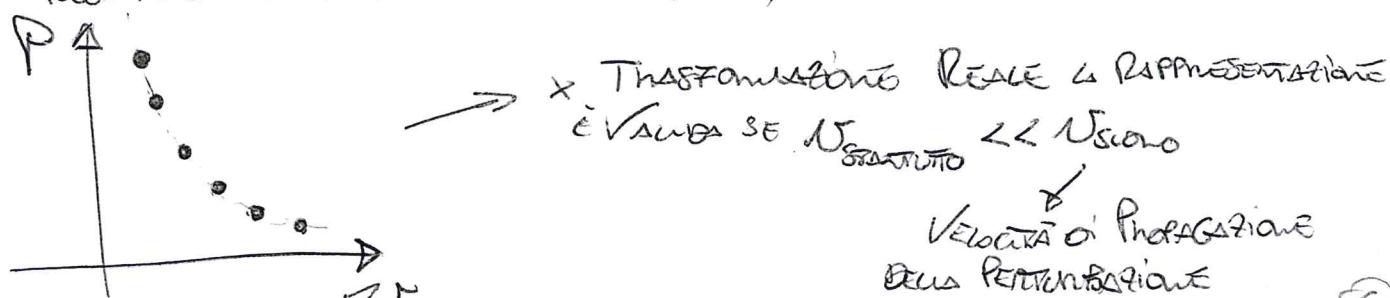
- MAGGIONE È LO SPOLIBRIO + LA TRASFORMAZIONE È VELOCE
- DURANTE LO SPOLIBRIO NON RIESCO A DESCRIVERE IL SISTEMA
- POSSO CONOSCERE STATO INIZIALE E FINALE DEL SISTEMA MA NON INTERMEDI
- POSSO CONOSCERE STATO INIZIALE E FINALE DEL SISTEMA MA NON INTERMEDI
- POSSO DETERMINARE ALCUNI EFFETTI CAPOSSERI [es. ΔU]



SE IMMAGINO LA TRASFORMAZIONE CAVE UNA SUCCESSIONE DI STATI DI EQUILIBRIO CONSEGUENTI AD UNO SPOLIBRIO INFINTESIMO

* TRASFORMAZIONE QUASI-STATICA *

Posso tracciare i punti in un piano (P, V) → in ogni istante sono definite le coordinate termocinetiche



TRASFORMAZIONE REVERSIBILE

TRASFORMAZIONE CHE POSSONO ESSERE ESEGUITE IN ENTROVERSE LE DIREZIONI, CON LA STESSA
SUCCESSIONE DI STATI DI EQUILIBRIO PERCORSO IN SENSO INVERSO, DANDO LUOGO AGLI
SPESSI SCAMBII DI Q, L/C CON SENSO OPPOSTO

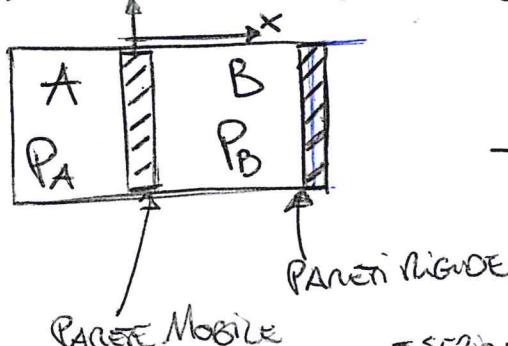
- SIA IL SISTEMA CHE L'AMBIENTE POSSANO ESSERE RIPORTATI ALLO STATO INIZIALE
SENZA CHE rimanga Traccia del PROCESSO

- TRASFORMAZIONE IRREVERSIBILE: NON RIESCE A RIPORTARE SIA IL SISTEMA CHE L'AMBIENTE
ALLE RISPECTIVE CONDIZIONI INIZIALI
↳ POSSO EVENTUALMENTE RIPORTARE IL SISTEMA ALLE
CONDIZIONI ~~AMBIENTALI~~ INIZIALI MA Non AMBIENTE

- x TRASFORMAZIONE REVERSIBILE \Rightarrow TRASFORMAZIONE QUASI-STATICA
(CONDIZIONE NECESSARIA MA)
NON SUFFICIENTE
↳ SQUILIBRIO INFINTESIMI
(P, T, n)

SE PRESENNA FORZE DISSIPATIVE \rightarrow IRREVERSIBILE
(es. attito cilindro)
NON SCAUSO STESSO L IN
DIREZIONI OPPOSTE
MA PIÙ ESSERE QUASI-STATICO

LAVORO * \rightarrow IN TRASFORMAZIONE REVERSIBILE



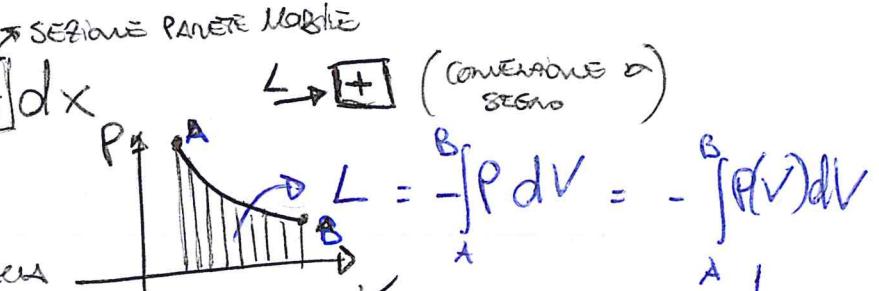
$$\rightarrow \text{DALLA MECANICA } L = \int \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

NON È FUNZIONE DI STATO

$$SL = -F_x dx = -P \boxed{A} dx \quad \rightarrow + \quad (\text{CONVENZIONE } \alpha \text{ segno})$$

$$= -P dV$$

↳ PRESSIONE DEL SISTEMA



INTEGRALE ACCORDABILE
• SE CONOSCO LA FUNZIONE P(V)

• OPPURE È NOTA LA PRESSIONE ESTERNA

LA TRASFORMAZIONE PIÙ NON
ESSERE REVERSIBILE

$$L = P_{\text{EST}} (V_B - V_A)$$

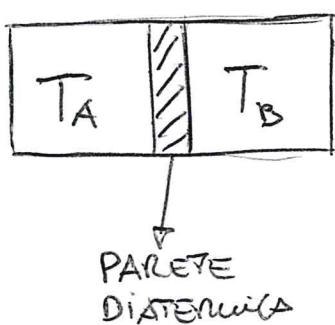
- x TRASFORMAZIONE ISOCORA ($N=0$) \Rightarrow LAVORO NULLO

LAVORO INTESO come AREA SOTTRASSA ALLA CURVA NEL PIANO P-V

• LA PARI STATO INIZIALE E FINALE IL LAVORO DIPENDE DALLA TRASFORMAZIONE

• SPESO IDENTIFICATO CON "W"

* CALORE *

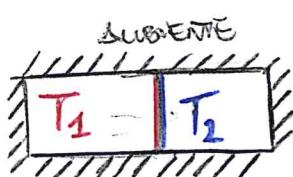


→ PARETE DIATERMICA
→ SQUILIBRIO INFINTESIMO

$$Q = \int_1^2 \delta Q [J] \quad Q \rightarrow + \quad q = \frac{Q}{M} \left[\frac{J}{kg} \right]$$

→ SCAMBIO DI Q AVviENE A CICLO MICROSCOPICO

* CALORIMETRIA *



- I CORPI A DIVERSE TEMPERATURE SONO A CONTATTO $T_1 > T_2$
- LA TEMPERATURA DI EQUILIBRIO $T_2 < T_E < T_1$
- I DUE CORPI NON SCAMBIANO LAVORO
- NO SCAMBIO DI CALORE CON L'SUBSTANCI (es. contenitore adiabatico)
- ENERGIA INTERNA DEL SISTEMA (2 corpi) RIMANE COSTANTE

- LO STATO THERMODYNAMICO DEI 2 CORPI CAMBIA \Rightarrow CAMBIA LA SUA ENERGIA INTERNA $\Delta U_1, \Delta U_2$
- SE $\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta U_1 + \Delta U_2 = \Delta U = 0 \Rightarrow \Delta U_1 = -\Delta U_2$
- $\Delta U_1 = Q_1 \quad \Delta U_2 = Q_2 \Rightarrow \underbrace{Q_1}_{\substack{\text{CALORE CEDUTO} \\ \text{DA 1}}} = -\underbrace{Q_2}_{\substack{\text{CALORE ASSORBITO} \\ \text{DA 2}}}$

MISURARE IL CALORE SCAMBIAVO:

- 1 - si calcola Q_1 AD UNA MASSA DI ACQUA \rightarrow IMMERGO IL CORPO 1 FINO AD UNA VARIAZIONE DI TEMPERATURA $T_E - T_1 = \Delta T$ ($\Delta T_{H_2O} \neq \Delta T$)

- 2 - misura il lavoro W NECESSARIO \times PROVVIENE LO STESSO ΔT NELL'ACQUA \rightarrow ESPERIMENTO DI JULE

$$3 - |Q_1| = W$$

↓ COSA SI NOTA?

ESISTE PROPORZIONALITÀ TRA Q SCAMBIAVO DA UN CORPO E LA MASSA DEL CORPO E LA SUA VARIAZIONE DI TEMPERATURA

$$Q = M \circlearrowleft (T_{fin} - T_{in}) \xrightarrow{\text{infinitesim}} dQ = m c dT$$

GRANDEZZA CARATTERISTICA DELLA SOSTANZA
(CALORE SPECIFICO)

CALORE SPECIFICO: CALORE DA SCAMBIAVO DA 1 kg DI UNA SOSTANZA, ALLA TEMPERATURA \times FARNE VARIARE LA TEMPERATURA DI 1 K ($1^\circ C$)

CAPACITÀ TERMICA: $C = c \cdot M \Rightarrow$ SORGENTE DI CALORE: CORPO CON CAPACITÀ TERMICA $\rightarrow \infty$ (SCAMBIA CALORE INFINITO ALLA SOSTANZA)

NEL CASO IN CUI IL CALORE SPECIFICO DIPENDA DALLA TEMPERATURA T

$$Q = \underset{T}{\overset{T_{fin}}{\int}} c(T) dT$$

— SE LA TRASFORMAZIONE AVVIENE IN ATTRAVERSAMENTO DI LAVORO SCAMBIAZIO CON L'AMBIENTE $dW = 0$ $dQ = dU$

$$c = \frac{1}{M} \frac{dU}{dT} \quad (\text{es. scambio di calore tra due corpi di diverse } T) \\ \text{hosti in contatto}$$

— SE È CAVITATO L'AMBIENTE \Rightarrow CALORE SCAMBIAZIO DIPENDE DALLA TRASFORMAZIONE

\downarrow
Possibili diverse definizioni

REQUAZIONE STATO GAS PERFETTI *

→ GAS Perfetto: sistema le cui condizioni termodinamiche in uno stato di EQUILIBRIO obbediscono all'EQUAZIONE DI STATO DEI GAS Perfetti

$$\frac{\text{VOLUME SPECIFICO}}{P/N} = mRT \quad \text{TEMPERATURA [K]}$$

NESSUNA
m³/kg

COSTANTE UNIVERSALE = 8314 J/Kmol K

- in un GAS Perfetto in equilibrio sono indipendenti solo 2 Variabili
- Comportamento Gas Perfetto \Rightarrow Comportamento Lineare \times Temperatura ACTUALE e Pressioni BASSE (gas ideale)

\downarrow
in queste condizioni le differenze tra i gas scambiano

Forma ALTERNATIVA:

$$P/N = R * T$$

VOLUME SPECIFICO $[m^3/kg]$

R $\frac{m^3}{kg \cdot K}$ → MASSA MOLARE DEL GAS

Calore SPECIFICO: x una trasformazione GENERICA posso usare una RELAZIONE DEL TIPO $Q = M c (T_{\text{FIN}} - T_{\text{IN}})$ SOLO SE IDENTIFICO LA TRASFORMAZIONE

$$c_v = \frac{1}{M} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$$

TRASFORMAZIONE INFINTESIMA ISOCORICA

\downarrow
CALORE SPECIFICO A VOLUME COSTANTE

$$c_p = \frac{1}{M} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

TRASFORMAZIONE INFINTESIMA ISOBARICA

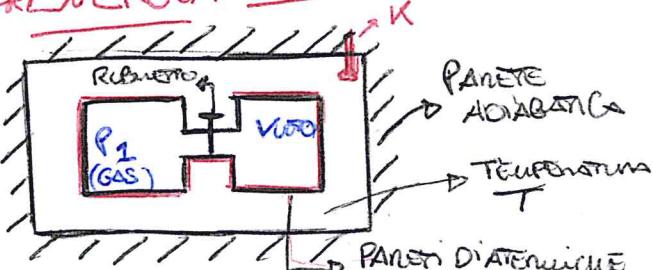
\downarrow
CALORE SPECIFICO A PRESSIONE COSTANTE

$$Q_v = M \int_{T_{\text{IN}}}^{T_{\text{FIN}}} c_v dT$$

$$Q_p = M \int_{T_{\text{IN}}}^{T_{\text{FIN}}} c_p dT$$

*ENERGIA INTERNA DEL GAS IDEALE *

→ ESPERIENZA SUL'ESPANSIONE LIBERA (Joule)



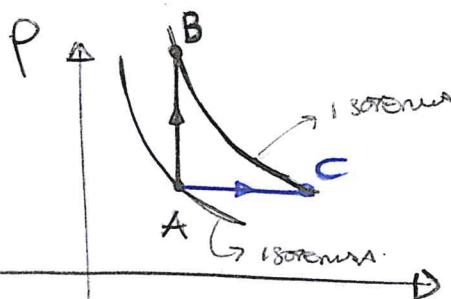
APERTURA RUBINETTO

- IL GAS OCCUPA TUTTO IL VOLUME
- ESPANSIONE LIBERA (non ci sono frane esterne)
- COSÌ SI OSSERVA
- LA TEMPERATURA NON CAPOBBIA
- IL GAS NON SCAMBIA CALORE

Applicando $\Delta U = Q + W \Rightarrow \Delta U = Q$ ($W=0$ perché niente) - in un'espansione libera c'è ENERGIA interna di un GAS IDEALE non calore

Poiché $V = kT \downarrow P \propto V \Rightarrow U$ deve essere funzione SOLO di T

→ consideriamo 2 trasformazioni $\rightarrow AB$ ISOCONTRA $T_B = T_C$



$\rightarrow AB$ ISOCONTRA $T_B = T_C$

$$\Delta U = U_B - U_A = U_B - U_C + U_C - U_A = U_C - U_A$$

$U_B = U_C$ $\xrightarrow{\text{per}} U \propto \text{gas IDEALE DIPENDE}$
solo da $T \in T_B = T_C$

✓ \times trasformazione Isoconta AB: $W = 0$ ($\Delta V = 0$) $\Rightarrow \Delta U = Q$

$$\Delta U = m \int_{T_A}^{T_B} C_V dT$$

$$\downarrow T_A$$

C_V può essere funzione solo di T (x GAS IDEALE)

\times trasformazione Gas Isoconta \Rightarrow 1° Prn. Non: $dQ = M C_V dT + P dV$

$$Q = M \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

consideriamo in 'isobaria' e 'isoconta' in cui ($T_B = T_C$) $T_B = T_C$:

$$Q_V = M C_V \Delta T = \Delta U$$

$$Q_P = M C_P \Delta T = \Delta U + W = \Delta U + P \frac{\Delta V}{\Delta V > 0} \quad \left. \begin{array}{l} \text{essendo } \Delta T \text{ costante e } U = f(T) \text{ allora} \\ \Delta U \text{ è costante} \Rightarrow Q_P > Q_V \end{array} \right.$$

* RECAZIONE DI ME/EN *

$$\times \text{ ISOBARIA}: M C_P dT = M C_V dT + P dV$$

DIFERENZIAZIO C'È EQ. STATO DEI GAS PERFORMI: $PV = MRT$ $M = \frac{PV}{RT}$ $\left[M = \frac{P}{R} \cdot \frac{V}{T} \right] = \left[\text{mol} \right]$

$$P dV + V dP = M R dT$$

$$\times \text{ ISOBARIA} \quad dP = 0 \Rightarrow P dV = M R dT \quad (\text{sostituzione})$$

$$M C_P dT = M C_V dT + M R dT$$

$$\boxed{C_P = C_V + R} \rightarrow \times \text{ per GAS IDEALE ANCHE}$$

C_P È FUNZIONE SOLO DI T

GAS PEFETTO \Rightarrow EQUAZIONE DI STATO $PV = mRT$

GAS IDEALE \Rightarrow GAS PEFETTO con C_p e C_v ~~ASSUNTI COSTANTI~~ COSTANTI

TRASFORMAZIONE POLINOMICA

TRASFORMAZIONE DI UN SISTEMA CHIUSO DESCRITTA DA UNA RELAZIONE PRESSIONE - VOLUME DEL TIPO:

$$PV^m = \text{costante}$$

m (ESPOENTE DELLA POLINOMICA)

$-\infty < m < +\infty$

• TRASFORMAZIONE ADIABATICA (es. GAS IDEALE TRAVERSATO IN UN CONTENITORE CON PARETI ADIABATICHE E SCAMBIA SANO CAPO, VARIAZIONI RAPIDE DI VOLUME)

$$m = \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$W_{AB} = \Delta U = \overset{\text{m vole}}{m C_v} (T_B - T_A) \quad (\text{A \& B SISTEMI DI EQUILIBRIO})$$

$$\text{SE ESPANSIONE } W < 0 \quad \Delta U < 0 \quad T_B < T_A$$

$$\text{SE COMPRESSIONE } W > 0 \quad \Delta U > 0 \quad T_B > T_A$$

\rightarrow AGGIUNGO TUTTI GLI CONDIZIONI DI REVERSIBILITÀ (ADIABATICA REVERSIBILE)

$$dU - dW = mC_v dT + P dV = dQ = 0 \quad (\text{ADIABATICA})$$

APPUNTI L'EQUAZIONE DI STATO: $PV = mRT$

$$mC_v dT + \frac{mRT}{V} dV = 0$$

\Downarrow SEPARAZIONE VARIABILI

$$mC_v \frac{dT}{T} = - \frac{mRT}{V} \frac{dV}{V}$$

\Downarrow RELAZIONE MEYER

$$\frac{C_p - C_v}{C_v} \frac{dV}{V} = - \frac{dT}{T}$$

\Downarrow $\gamma = C_p/C_v$

$$(\gamma - 1) \frac{dV}{V} = - \frac{dT}{T}$$

\Downarrow COMBINARE OGNI STATO DI UN GAS IDEALE CONFERMARE UNA TRASFORMAZIONE ADIABATICA REVERSIBILE

\Downarrow INTEGRO A $\rightarrow B$

$$(\gamma - 1) \ln \frac{V_B}{V_A} = \ln \frac{T_A}{T_B}$$

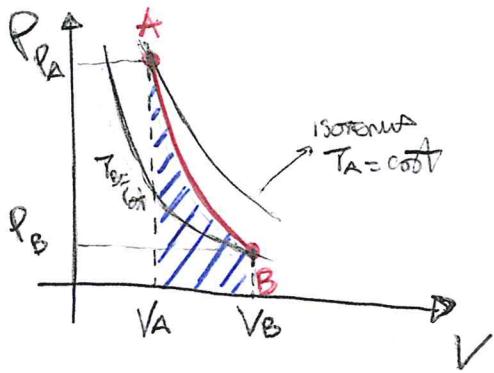
$$\ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \ln \frac{T_A}{T_B}$$

INDICE DELLA POLINOMICA

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

EQUAZIONE DI STATO

$$PV^{\gamma} = \text{costante}$$



$$W_{AB} = \Delta U = m c_v (T_B - T_A) \rightarrow$$

Lavoro x Trasformazione
ADIABATICA
REVERSIBILE o IRREVERSIBILE
x c_v COSTANTE (liquido/gas)

EQUAZIONE DI STATO GAS
+ RECENSIONE MEJEN

$$W_{AB} = m c_v \left(\frac{P_B V_B}{m R} - \frac{P_A V_A}{m R} \right) = \frac{1}{\gamma-1} (P_B V_B - P_A V_A)$$

$$W_{AB} = \int_A^B P dV$$

SE REVERSIBILE
(NO ATTINTO PISTONE)

(es. GAS IN UN CONTENITORE A CONTatto CON UN SANGUINETTE)
A TEMPERATURA T

• TRASFORMAZIONE ISOTERMA

$$\boxed{m=1} \quad \Delta U = 0 \quad (\text{x un GAS IDEALE L'ENERGIA INTERNA DIPENDE SOLO DA } T)$$

$$Q = -W \quad \text{1° PR. TON}$$

• SE ESPANSIONE $W_{AB} < 0 \Rightarrow Q_{AB} > 0$ (*il GAS CAPIE LAVORO E ASSORBE CALORE*)

• SE COMPRESSIONE $W_{AB} > 0 \Rightarrow Q_{AB} < 0$

$$W_{AB} = - \int_A^B P dV = - \int_A^B \frac{m RT}{V} dV = -m RT \int_A^B \frac{dV}{V} = -m RT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Lavoro x una Trasformazione
ISOTERMA REVERSIBILE (GAS IDEALE)

• x UNA TRASFORMAZIONE ISOTERMA REVERSIBILE SEMPRE $Q \neq 0$

• ESPANSIONE LIBERA FALE È ISOTERMA E ADIABATICA SOLO PERCHÉ È IRREVERSIBILE

• TRASFORMAZIONE ISOCONDRA (*es. GAS CONTENUTO IN UN RECIPIENTE DIATMICO o VOLUME FISSO*)

$$\Delta V = 0 \Rightarrow W_{AB} = 0 \quad (\text{i.e. CONTENITORE PUÒ SCAMBiare SOLO CALORE})$$

$$Q = +\Delta U = m c_v (T_B - T_A)$$

$$\text{DALL'EQUAZIONE DI STATO} \quad \frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B} \Rightarrow \frac{P_A}{P_B} = \frac{T_A}{T_B}$$

\Downarrow
SE CECO CALORE AL GAS $\Rightarrow \Delta U > 0 \Rightarrow T_B > T_A \Rightarrow P_B > P_A$

- SE METTO IN CONTATTO GAS ALTA TEMPERATURA T_A CON UN SORGENTE A T_B



GAS RAGGIUNGE LA TEMPERATURA T_B CON UNA TRANSFORMAZIONE IRREVERSIBILE \Rightarrow NON C'È EQUILIBRIO TERMICO TRA SISTEMA E AMBIENTE

- X AVERE UNA TRANSFORMAZIONE REVERSIBILE:

- METTO IN CONTATTO IL SISTEMA A T_A CON SORGENTE A $T_A + dT$

- " $T_A + dT$ " $T_A + 2dT$ E COSÌ VIA CON UNA SERIE TEOREMATICAMENTE INFINTA DI PASSAGGI (SORGENTI)

- TRANSFORMAZIONE ISOBARICA (es. GAS CONTENUTO IN RECIPITÙ DISTENUTO CON PARTE MOBILE SU CUI AGISCE PRESSIONE ESTERNA P)

$$m = 0$$

• IL GAS SCAMBIA SIA CALORE CHE LAVORO

$$\cdot Q = m c_v (T_B - T_A)$$

$$\cdot W = -P(V_B - V_A) = -P \left(\frac{mRT_B}{P} - \frac{mRT_A}{P} \right) = -mR(T_B - T_A)$$

COSTANTE P EQ. STATO GAS FERMATO

$$\cdot \Delta U = m c_v (T_B - T_A) = Q + W$$

\Downarrow SE $Q > 0$ (CALORE CEDUTO AL GAS) $T_B > T_A \Rightarrow V_B > V_A$

$\Rightarrow W < 0$ (CALORE CEDUTO DAL GAS)

- X ESEGUIRE UNA TRANSFORMAZIONE ISOBARICA REVERSIBILE DEVO ESEGUIRE UN PROCEDIMENTO CON INFINITE SORGENTI COLE PER L'ISOBARICA

ENTALPIA: $H = U + PV$ FUNZIONE DI STATO POICHE U E PV SONO FUNZIONI DELLE COORDINATE TERMODINAMICHE

X GAS IDEALE $\Rightarrow U = f(T)$, $PV = f(T) \Rightarrow H = f(T)$

ENTALPIA DEL GAS IDEALE
FUNZIONE SOLO DI T

FORMULAZIONE DIFFERENZIALE: $dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP = m c_v dT + d(mRT) = m c_v dT + mRdT = m q dT$

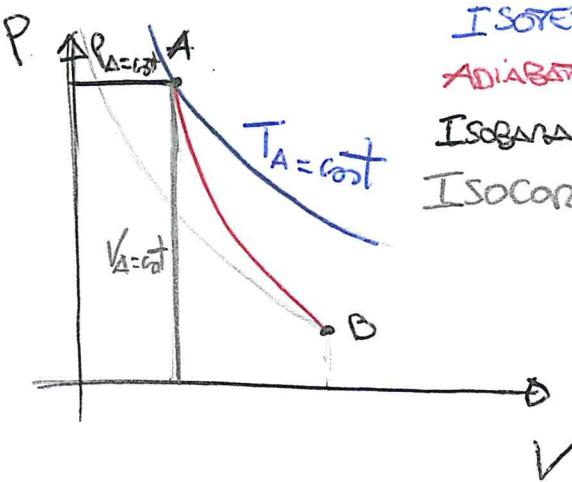
EQ. STATO
GAS IDEALE

RELAZIONE ENTALPIA

$$\Delta H = m \int_{T_A}^{T_B} q dT$$

X UNA TRANSFORMAZIONE ISOBARICA $Q = \Delta H \Rightarrow q = \frac{1}{m} \frac{\partial H}{\partial T}$

RAPPRESENTAZIONE NEL PIANO P-V



ISOTERMA \rightarrow IPERBOLE

ADIABATICA \rightarrow MIGLIORAMENTE INCAUTA ($\gamma > 1$)

ISOBARA \rightarrow LINEA ORIZONTALE

ISOCORA \rightarrow LINEA VERTICALE

TRASFORMAZIONI CICLICHE \rightarrow CICLI TERMOIDINAMICI

- SISTEMA TERMOIDINAMICO ESEGUE UNA TRASFORMAZIONE CHE CO RITORNI ALLO STATO INIZIALE
(TRASFORMAZIONE CICLICA o CHIUSA)

$$\Delta U = 0 \quad (U \text{ funzione di STATO}) \Rightarrow Q = -W \quad \begin{array}{l} \text{(1° Princípio Termodinamico)} \\ \text{INTESI CALE} \\ \text{SOMMA ALGEBRICA} \end{array}$$

\rightarrow SE $Q > 0$ (CALENTE FORNITO) $\Rightarrow W < 0$ (LAVORO ENERGIA) \Rightarrow MACCHINA TERMICA

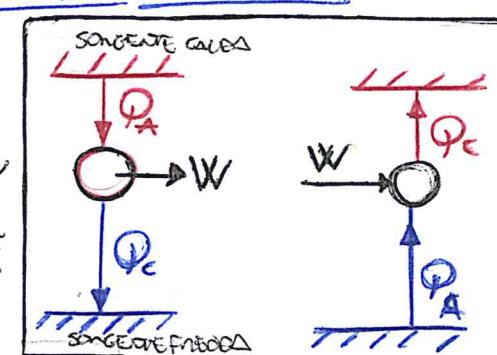
\rightarrow SE $Q < 0$ (CALENTE ASSorbito) $\Rightarrow W > 0$ (LAVORO ASSorbito) \Rightarrow MACCHINA FRIGORIFERA

CALENTE CAPPESSIVAMENTE SCARBITO:

$$Q = Q_A + Q_C$$

Sorgente CALORE
 ASSorbito
 > 0

Sorgente CALORE
 CEDUTO
 < 0



LAVORO CAPPESSIVAMENTE SCARBITO: $W = W_F + W_S$

Sorgente LAVORO FORNITO
 < 0

Sorgente LAVORO ASSorbito
 > 0

MACCHINA TERMICA
 MACCHINA FRIGORIFERA

\rightarrow RENDIMENTO:

$$\eta = \frac{|W|}{Q_A} = \frac{Q_A + Q_C}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A}$$

\rightarrow % DI CALENE ASSorbito CONVERTITA IN LAVORO

$0 \leq \eta \leq 1 \rightarrow$ LIMITAZIONE IMPOSTA DAL 1° PRINCIPIO

IL 2° PRINCIPIO PONTE AD UNA LIMITAZIONE DEL RENDIMENTO + STRINGERE

— IL 1° PRINCIPIO NON PONE LIMITI ALLA TRASFORMAZIONE DA CALORE A LAVORO

2° Principio TERMODINAMICA

ENUNCIATO di KELVIN-PLANK: È impossibile per un sistema aperto un ciclo termodinamico ed ENOTARE LAVORO NETTO sull'ambiente ricevendo ENERGIA TERMICA DA CALORE DA UNA SOLA SORGENTE

NON ESCUDE LA TRASFORMAZIONE INTEGRALE DI CALORE IN LAVORO IN UN PROCESSO CHE PER ESEMPIO UNA ESPANSIONE ISOTERMA ($\Delta U=0 \rightarrow Q=-W$) MA SI RIFERISCE AD UNA TRASFORMAZIONE CICLICA

SORGENTE TERMICA



Ciclo Monotermo
È IMPOSSIBILE
SE $W < 0$ E
 $Q_{ciclo} > 0$

$$\times \text{ PR. TON} \quad Q_{ciclo} = -W$$

$$\text{ENUNCIATO KELVIN-PLANK} \quad W \geq 0 \quad (\text{lavoro assorbito o nullo})$$

$$Q_{ciclo} \leq 0$$

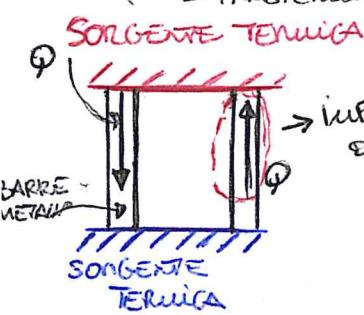
il Ciclo Monotermo ASSORBE LAVORO DALL'AmbIENTE E CEDE CALORE ALLA SORGENTE

- SE il ciclo Monotermo È REVERSIBILE PIÙ ESSERE PENSATO IN SENSO CONTARIO E DI CONSEGUENZA $Q_{ciclo} \geq 0$ E $W \leq 0$ MA QUESTO SANEBBE CONTARIO AL 2° PR. TON $\Rightarrow Q=0 \quad W=0$ (\times Ciclo Monotermo REVERSIBILE)

ENUNCIATO di CLAUSIUS: È impossibile realizzare un processo che abbia come UNICO EFFETTO IL TRASFERIMENTO DI CALORE DA UN CORPO AD UN ALTRO A TEMPERATURA MAGGIORA



NON ESCUDE IL TRASFERIMENTO DI CALORE DA UN CORPO FREDDO A UNO PIÙ CALDO (es. FRIGORIFERO RICHIEDE LAVORO DALL'ESTERNO)
- TRASFERIMENTO DI CALORE NON È UNICO EFFETTO

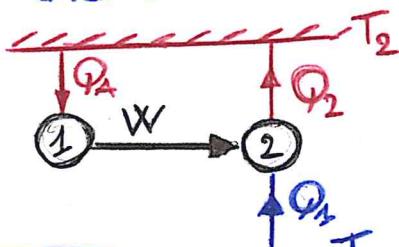


IMPOSSIBILE \times ENUNCIATO DI CLAUSIUS

EQUIVALENZA ENUNCIATI di CLAUSIUS E KELVIN-PLANK: LA VIOLAZIONE DELL'UNO IMPlica LA VIOLAZIONE DELL'ALTRO (Se realizzasse un frigorifero bidirezionale sarebbe proibito realizzare l'altro)

DIMOSTRAZIONE EQUIVALENZA ENUNCIATI:

① SUPPONIAMO SIA POSSIBILE REALIZZARE UN PROCESSO CIClico CHE TRASFORMI INTEGRALMENTE CALORE IN LAVORO \Rightarrow VIOLAZIONE ENUNCIATO KELVIN-PLANK (KP)



\rightarrow MACCHINA ① VIOLA KP (ASSORBE Q_A E FA LAVORO W sull'Ambiente) $Q_A = -W$

\rightarrow UTILIZZO IL LAVORO W X FUNZIONAMENTO MACCHINA FRIGORIFERA ② (PRELEVA Q_1 DA SORGENTE A T_1 E CEDE CALORE Q_2 A SORGENTE T_2) $T_2 > T_1$

QUESTA MACCHINA NON CONTRADICE C \rightarrow USO W

$$\text{Bilancio MACCHINA ②: } Q_1 + Q_2 = -W \quad |Q_2| > |Q_1|$$

$>0 \quad <0 \quad >0$

$$\rightarrow \text{MACCHINA COMPRESSIVA } ① + ② : \quad \overset{>0}{Q_A} + \overset{>0}{Q_1} + \overset{<0}{Q_2} = 0 \quad (\text{il lavoro complessivo è nullo})$$

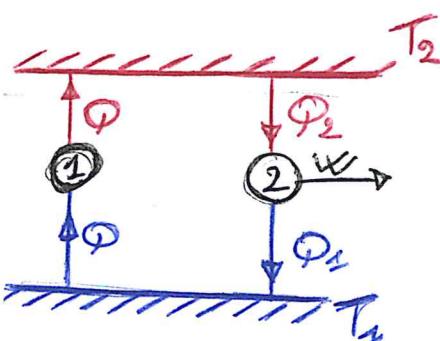
↓

UNICO EFFETTO È IL TRASFERIMENTO DI CALORE DA T_1 (FREDDO) A T_2 (CALDO)

VIOLAZIONE ENUNCIATO CLAUSIUS

② Supponiamo già possibile realizzare una macchina che abbia come unico risultato il trasferimento di calore da una sorgente fredda a una calda

↳ VIOLAZIONE ENUNCIATO CLAUSIUS



- MACCHINA ① VIOLA ENUNCIATO CLAUSIUS ($T_2 > T_1$)
 - MACCHINA ② FUNZIONA IN ACCORDO CON IL KP
(ASSORBE Q_2 DA SORGENTE CALDA, EMISSIONE Q_1 A SORGENTE FREDDA E)
PRODUCE LAVORO W
 - $Q_1 = Q$ (dimensionamento MACCHINA ②)
 - MACCHINA COMPRESSIVA → SORGENTI T_2 NON SCAMBIA CALORE
→ LAVORO PRODOTTO $W + Q_2 + Q_1 = 0$
 $|Q_2| > |Q_1| \quad <0 \quad >0 \quad <0$
 $W + Q_2 + Q = 0$
- ↓
- UNICO EFFETTO È LA TRASFORMAZIONE INTEGRALE DI CALORE IN LAVORO

VIOLAZIONE ENUNCIATO KEVIN-PLANCK

TEOREMI DI CARNOT SUL'EFFICIENZA DEI CICLI TERMOIDINAMICI

- DALL'ENUNCIATO DI KP SI DERIVA UNA VALORIZZAZIONE QUANTITATIVA DELLE MASSIME PRESTAZIONI (intesa come ~~PERMOSO~~ EFFICIENZA DI CONVERSIONE CALORE/LAVORO) RAGGIUNGIBILI DA UN CICLO TERMOIDINAMICO.

• TUTTI I CICLI REVERSIBILI CHE LAVORANO TRA LE STESSSE SORGENTI DI TEMPERATURA T_1 E T_2 HANNO STESSO RENDIMENTO

• OGNI ALTRA MACCHINA OPERANTE TRA LE SORGENTI A T_1 E T_2 NON PIÙ AVERE UN RENDIMENTO SUPERIORE DELLA MACCHINA REVERSIBILE

① non sono presenti IRREVERSIBILITÀ ALL'INTERNO DEL SISTEMA (es. ATTUAZIONE PISTONE)

INTERNALEMENTE REVERSIBILE

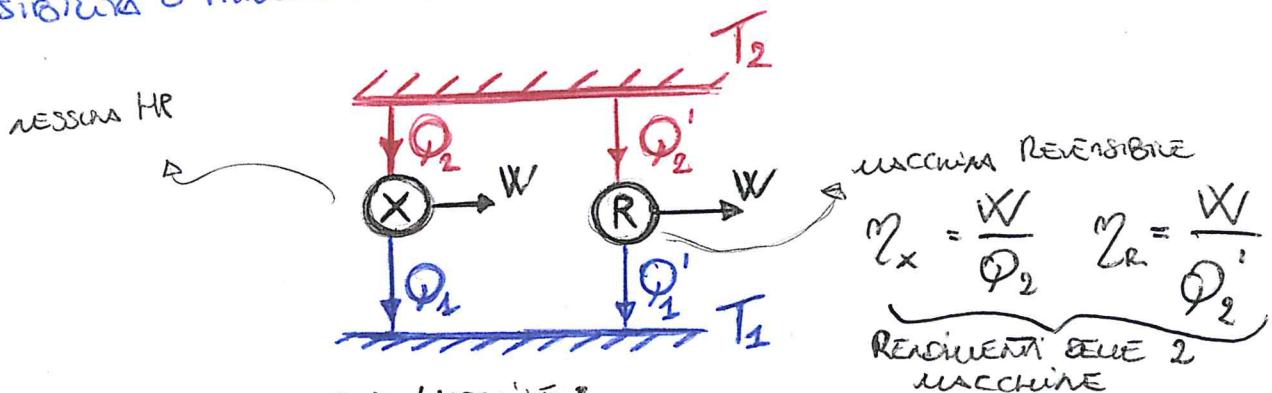
② TRASFERIMENTO DI CALORE TRA SISTEMA E SORGENTI AVviENE IN MODO REVERSIBILE

ESTERNAMENTE REVERSIBILE

DIMOSTRAZIONE:



- 1°) CONSIDERO 2 MACCHINE OPERANTI TRA LE STESSE SORGENTI T_1 E T_2 ($T_2 > T_1$) CHE PRODUcono lo STESSO LAVORO. LA MACCHINA \textcircled{X} È REVERSIBILE mentre sulla macchina \textcircled{R} non si FAMO ipotesi di REVERSIBILITÀ o INREVERSIBILITÀ



- da 1° Prn. P.D.N. APPLICATO ALLE 2 Macchine:

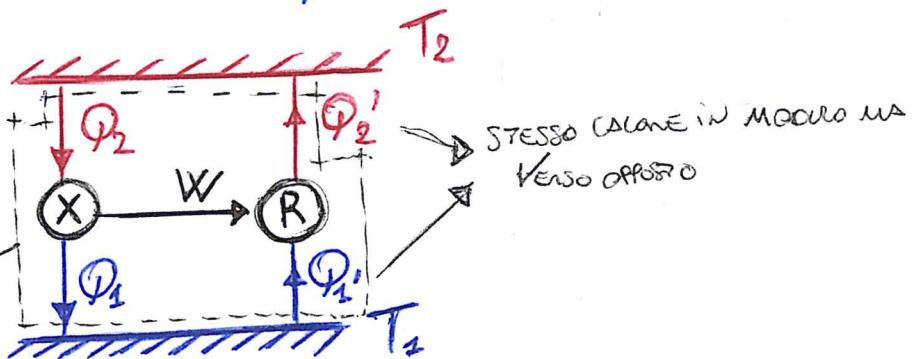
$$\begin{aligned} Q_2 + Q_1 &= -W \quad (\times) \\ Q_2' + Q_1' &= -W \quad (\textcircled{R}) \end{aligned} \quad \left\{ \begin{aligned} Q_2 + Q_1 &= -W = Q_2' + Q_1' \\ Q_2' + Q_1' &= -W \end{aligned} \right.$$

- 2°) SUPpongo $\gamma_X > \gamma_R$ e costruisco una macchina complessa $\textcircled{X} \rightarrow \textcircled{R}$ in cui R funziona come macchina FRIGORIFERA (ASSORBE CALORE $|W|$ E ELICA CALORE $|Q_1'|$ CEDENDO IL CALORE $|Q_2'|$)

- Poiché R è REVERSIBILE

LAVORO E CALORE Sono GLI STESSI
IN MAGNITUDINE MA CIRCOLANO VERSO

CONTORNO CONTENENTE
LA MACCHINA COMPLESSA



- Dalla IPOTESI $\gamma_X > \gamma_R \Rightarrow \frac{W}{Q_2} > \frac{W}{Q_2'}, \Rightarrow Q_2 < Q_2' \Rightarrow Q_2 - Q_2' < 0$

- APPLICANDO 1° Prn. T.D.N. ALLA MACCHINA COMPLESSA:

$$Q_2 + (-Q_1) + (-Q_2') + Q_1' = 0 \quad (\text{LAVORO DELLA MACCHINA COMPLESSA NULO})$$

- LA MACCHINA SCARICA CON SORGENTE T_2 IL CALORE $Q = Q_2 - Q_2' < 0$ (CALORE ASSORBITO DALLA MACCHINA)
- LA MACCHINA SCARICA CON SORGENTE T_1 IL CALORE $Q_1 - Q_1' > 0$

- LA MACCHINA COMPLESSA SCARICA CALORE CON LA SORGENTE T_2 :

$$Q = Q_2 - Q_2' < 0 \quad (\text{CALORE CEDUTO DALLA MACCHINA})$$

- LA MACCHINA CARLESSIVA SCAMBIA LAVORO CON L'AMBIENTE $W \neq 0$
- $Q = Q_1' - Q_1 > 0$ (LAVORO ASSORBITO DALLA MACCHINA)
- CARLESSIVAMENTE NON SI SCAMBIA LAVORO CON L'AMBIENTE $W=0$

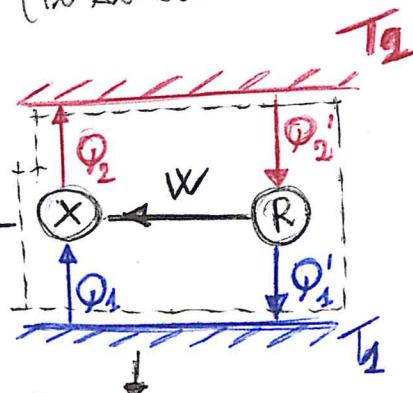
↓
UNICO EFFETTO DEL CICLO TERMOINERGICO È IL TRASFERIMENTO DI CALORE DALLA SORGENTE FREDDA (T_2) A QUELLA CALDA (T_1)

↓
CONTINUA ALL'ESEMPIO DI CLAUSIUS

↓
L'IPOTESI $\gamma_x > \gamma_R$ È SAGGIATA

- 3) ALTA LUCE DELLE CONSIDERAZIONI SPAGNA ~~ESAGERA~~ L'IPOTESI DI PARTECIPA: È SAGGIATA
E DEVE ESSERE $\gamma_x \leq \gamma_R$

- 4) SE ANCHE LA MACCHINA ~~X~~ FOSSE REVERSIBILE POSSIAMO SUPPORRE $\gamma_R > \gamma_x$ E FAR FUNZIONARE ~~X~~ COME MACCHINA FRIGORIFERA (IN ANALOGIA A QUANTO FATO PRIMA)



$$1^{\circ} \text{ PR. TON} \quad Q_1 + (-Q_1') + Q_2' + (-Q_2) = 0$$

• DALL'HP $\gamma_R > \gamma_x \Rightarrow \frac{W}{Q_1'} > \frac{W}{Q_2} \quad Q_2 > Q_2'$

- LA MACCHINA CARLESSIVA NON SCAMBIA LAVORO CON L'AMBIENTE W .
- CON T_2 LA MACCHINA CARLESSIVA SCAMBIA $Q_2' - Q_2 < 0$
- CON T_1 LA MACCHINA CARLESSIVA SCAMBIA $Q_1 - Q_1' > 0$

↓
UNICO EFFETTO È TRASFERIMENTO DI CALORE DA SORGENTE FREDDA A CALDA \Rightarrow CONTRO CLAUSIUS

ACCORA DOVREBBE ESSERE $\gamma_R \leq \gamma_x$ CHE PER ESSERE CALCOLABILE CON

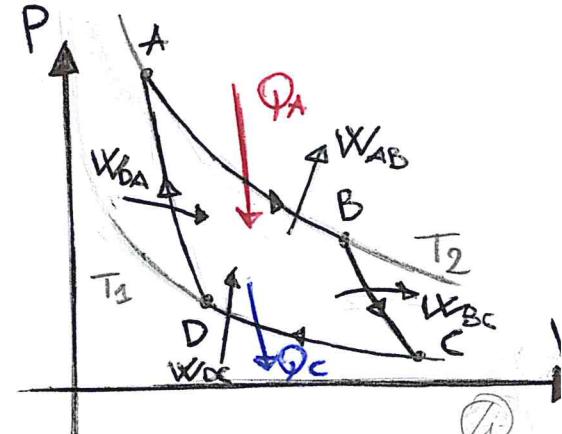
$$\gamma_x \leq \gamma_R \Rightarrow \boxed{\gamma_x = \gamma_R}$$

CICLO DI CARNOT *

- CICLO COSTITUITO DA 4 TRANSFORMAZIONI REVERSIBILI: P

- 1) ESPANSIONE ISOPERMICA REVERSIBILE (AB)
- 2) ESPANSIONE ADIABATICA REVERSIBILE (BC)
- 3) COMPRESIONE ISOPERMICA REVERSIBILE (CD)
- 4) COMPRESIONE ADIABATICA REVERSIBILE (DA)

* GAS IDEALE *



ANALISI DI TRASFORMAZIONE CICLO:

① GAS NELLO STATO A con coordinate termo cinematiche $P_A, V_A, T_2 \rightarrow P_B, V_B, T_2$

$$Q + W = \Delta U = 0 \quad (\text{isoterma})$$

$$W_{AB} = - \int_A^B P dV = -m R T_2 \ln \frac{V_B}{V_A} = -Q_A \quad \left(\begin{array}{l} \text{CACCIA ASSORBITO} \\ \text{DAL CICLO} \end{array} \right) Q_A = m R T_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

② $P_B, V_B, T_2 \rightarrow P_C, V_C, T_1$

$$\frac{T_2 V_B^{\gamma-1}}{P_B V_B^\gamma} = \frac{T_1 V_C^{\gamma-1}}{P_C V_C^\gamma} \rightarrow \text{TRASFORMAZIONE POLINOMICA con } m = \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$W_{BC} = +\Delta U_{BC} \quad (\text{ADIABATICA } Q=0) \Rightarrow W_{BC} = +m c_v (T_1 - T_2) < 0$$

③ $P_C, V_C, T_1 \rightarrow P_D, V_D, T_1$

$$W_{CD} = - \int_C^D P dV = -m R T_1 \ln \frac{V_D}{V_C} \quad Q_C = m R T_1 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

④ $P_D, V_D, T_1 \rightarrow P_A, V_A, T_2$

$$W_{DA} = \Delta U_{DA} \quad (\text{ADIABATICA } Q=0) \Rightarrow W_{DA} = m c_v (T_2 - T_1) > 0$$

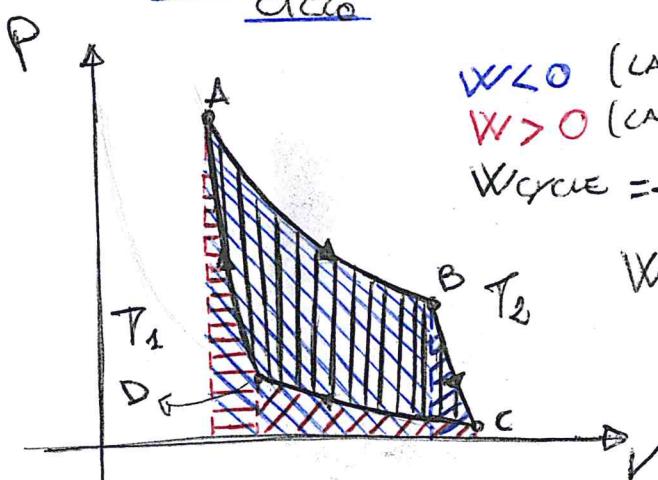
1° PR. TON AL CICLO: $\Delta U = Q + W \quad \Delta U = 0 \quad (\text{Ufunzione di STATO})$

$$Q_A + Q_C + W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = 0$$



$$W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = -Q_A - Q_C$$

AREA RACCOLTA DAL CICLO



$W < 0$ (LAVORO FATTO SULL'AUTIERE)
 $W > 0$ (LAVORO FATTO DALL'AUTIERE)

$$W_{CYCLE} = |W| + |W| \quad (\text{AREA CONTENUTA NEL CICLO})$$

$$W_{CYCLE} = m R \left(T_1 \ln \frac{V_D}{V_C} - T_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \right)$$

RENDIMENTO CICLO DI CARNOT

$$\gamma = \frac{W_{carne}}{\dot{Q}_A} = \frac{|\dot{Q}_A - \dot{Q}_{cl}|}{\dot{Q}_A} = 1 - \frac{|\dot{Q}_{cl}|}{\dot{Q}_A} = 1 - \frac{mRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}}{mRT_2 \ln \frac{V_A}{V_B}} = \\ = 1 - \frac{T_1 \ln \frac{V_D}{V_C}}{T_2 \ln \frac{V_A}{V_B}}$$

RELAZIONE TRASFORMAZIONE ADIBITICA:

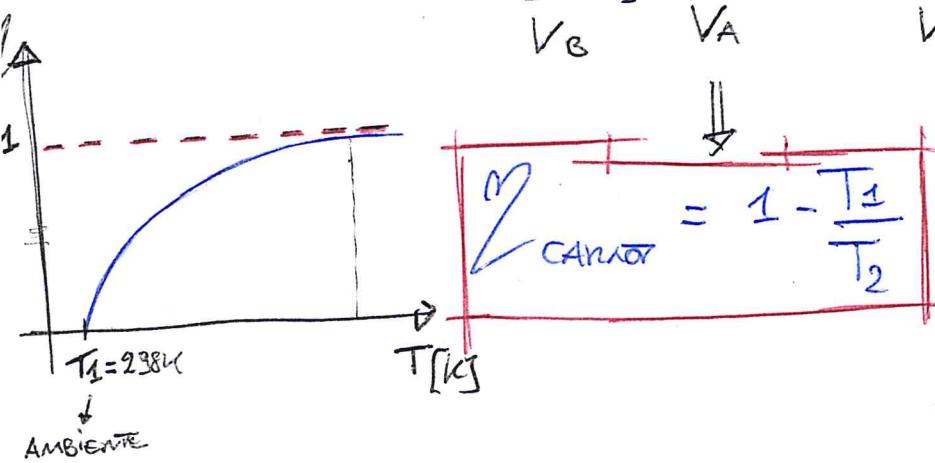
$$T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$$

$$T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_D}{V_B} \right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_D}{V_A} \right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A} \Rightarrow \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$$



- NON CARPARE nessuna informazione sulle caratteristiche del GAS
- γ DIPENDE SOLO DAUE TEMPERATURE A cui ANVERGONO GLI SCambi ISOTERMICI DI CALORE
- $T_2 > T_1 \Rightarrow \gamma_{CARNOT} < 1$

DEFINIZIONE SCAVA TERMOdinamica DELLE TEMPERATURE *

DAL TEOREMA DI CARNOT IL RENDIMENTO DI UN CICLO REVERSIBILE (o RAPPORTO TRA QACONE CEDUTO E QACONE ASSORBITO) È FUNZIONE SOLO DELLE TEMPERATURE DELLE SORGENTI.

$$\left(\frac{\dot{Q}_2}{\dot{Q}_1} \right)_{REVERSIBILE} = f(t_1, t_2)$$

TEMPERATURA SORGENTE CHE OFFRE SOLO TEMPOUTRIO ORIGINATO

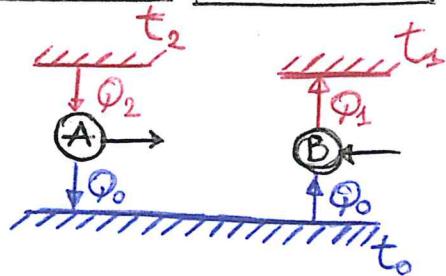
- MACHINA REVERSIBILE A (SORGENTI A TEMPERATURA t_0, t_2):

$$\left(\frac{\dot{Q}_2}{\dot{Q}_0} \right) = f(t_0, t_2)$$

- MACHINA REVERSIBILE B (SORGENTI A TEMPERATURA t_0, t_1):

$$\left(\frac{\dot{Q}_1}{\dot{Q}_0} \right) = f(t_0, t_1)$$

\rightarrow MACCHINA REVERSIBILE $A + U$



- Scambio di calore con t_0 nullo
- Funziona così se avesse $t_0 = t_2 = t_1$

$$\frac{\varphi_2}{\varphi_1} = \frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2)$$

$$\frac{\varphi_2}{\varphi_1} = \frac{Q_2}{Q_0} \frac{Q_0}{Q_1} \Rightarrow f(t_1, t_2) = \frac{f(t_1, t_2)}{f(t_0, t_1)} \quad \begin{array}{l} \text{(RELAZIONE CHE NON DIPENDE)} \\ \text{DA } t_0 \rightarrow \text{Arbitraria} \end{array}$$

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

$g(t)$ TEPERATURA TERMODINAMICA ASSOLUTA

Poiché $\frac{g(t_2)}{g(t_1)} = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow$ (A TEMPERATURA MISURATA CON IL TERMOMETRO A GAS IDEALE È LA TEMPERATURA ASSOLUTA)

SCALA TERMODINAMICA OUE TEMPERATURA (SCALA KELVIN): DEFINITA IN MODO CHE
2 TEMPERATURE ABBIANO LO STESSO RAPPORTO DELLE CORRISPONDENTI QUANTITÀ DI CALORE ASSORBITO
E CEDUTO DA UN SISTEMA CHE CAPIE UN CICLO REVERSIBILE CON SCAMBII ALLE
SUCCETTE TEMPERATURE

* TEOREMA di CLAUSIUS (DISUGUAGLIATA di CLAUSIUS) *

$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

SEGUONO:

- Calore infinitesimo scambiato attraverso una parte del contorno del sistema
- Temperatura assoluta della parte del contorno (sorgente)
- Integrale da eseguire sull'intero ciclo per tutte le parti del contorno
- DA VALORE ZERO IL CONTORNO DEL SISTEMA

x IN QUALSIASI CICLO TENDOCIASCA

SEGNO = SE NON ESISTONO IRREVERSIBILITÀ INTERNE

→ Considero 2 cicli costituiti da trasformazioni interne reversible:

- TRASFORMAZIONE A (1-2) + TRASFORMAZIONE C (2-1) ①
- TRASFORMAZIONE B (1-2) + TRASFORMAZIONE C (2-1) ②

\times il ciclo ① $\Rightarrow \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_A + \left(\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \right)_C = 0 \rightarrow$ REVERSIBILITÀ

\times il ciclo ② $\Rightarrow \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_B + \left(\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \right)_C = 0$

$$\left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_A = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_B$$

il valore dell'integrale esteso ad un'qualsiasi trasformazione reversibile che congiunge 2 stati è sempre lo stesso

↓
non dipende dalla trasformazione reversibile scelta

• il valore dell'integrale dipende solo sullo stato iniziale e finale

↓
l'integrale rappresenta la variazione di una proprietà di stato (vare "S")

$$S_2 - S_1 = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_{INT\ REV} \Rightarrow$$

DEFINIZIONE della variazione $S \left[\frac{S}{K} \right]$ (ESTENSIVA)

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{REV} \Rightarrow$$

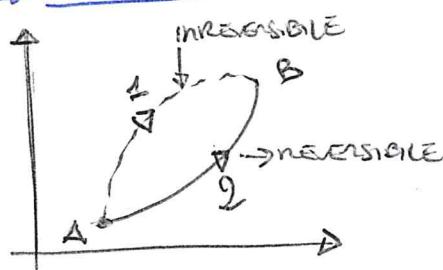
FORMA DIFFERENZIALE

DIFFERENZIALE ESTESO

DIFFERENZIALE NON ESTESO

Principio di Aumento dell'Entropia *

→ Consideriamo una Trasformazione REVERSIBILE ② e una IRREVERSIBILE ①



→ La Trasformazione ② è REVERSIBILE

→ il Ciclo ① + ② è IRREVERSIBILE a causa della ①

*Applico TEOREMA di CLAUSIUS *

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{REVERSIBLE} + \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{IRREVERSIBLE} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{IRR} - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{REV} < 0$$

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{REV} > \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{IRR} \rightarrow \begin{array}{l} \text{VARIAZIONE DI} \\ \text{ENTROPIA} \end{array}$$

INDIPENDENTE DALLA TRASFORMAZIONE REVERSIBILE

DIPENDE DALLA TRASFORMAZIONE

- × una Trasformazione Generica A-B $\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right) < S_B - S_A = \Delta S$

- Se Sistema è ISOLATO Termodinamico $\Rightarrow Q=0 \Rightarrow S_B - S_A \geq 0$

$\Rightarrow S_B \geq S_A$ (C'è Entropia di un Sistema ISOLATO Termodinamico non più minima, $\Delta S > 0$ se irreversibile, $\Delta S = 0$ se reversibile)

Principio di Aumento dell'Entropia

- SISTEMA ISOLATO = SISTEMA + ABBIENTE = UNIVERSO Termodinamico



$$\Delta S_{UNIVERSO} \geq 0 \quad \Delta S_{UNIVERSO} = \Delta S_{SISTEMA} + \Delta S_{ABBIENTE} \geq 0$$

IRREVERSIBILE

- × Trasformazione Ciclica $\Delta S_{SISTEMA} = 0 \Rightarrow \Delta S_{UNIVERSO} = \Delta S_{ABBIENTE}$



IRREVERSIBILITÀ SECONDE ASSOCIATA AD UN AUMENTO DI ENTROPIA DELL'UNIVERSO

IRREVERSIBILE

ciclo REVERSIBILE

*Esempi di CICLO o VARIAZIONE di Entropia × Accurri Processi *

→ Trasformazioni ADIBITIVE:

$$\Delta S_{ABB} = 0 \Rightarrow \Delta S_{SISTEMA} = \Delta S_u \geq 0 \Leftrightarrow \begin{array}{l} = 0 \text{ SE REVERSIBILE} \\ > 0 \text{ SE IRREVERSIBILE} \end{array}$$

$$dQ = 0 \text{ non implica } dS = 0$$

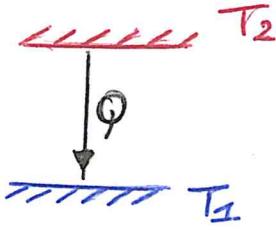
la Variazione di Entropia si calcola

lungo una TRAS. REVERSIBILE con gli stessi elementi → non più essere adiabatica

→ REVERSIBILE + ADIABATICA = ISCENTRICA

$$S_A = S_B$$

→ Scambio di calore tra 2 corpi.



• VARIAZIONE ENERGIA SORGENTE T_1 (ASSORBE CALORE)

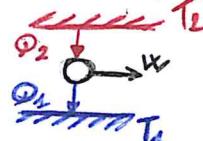
$$\Delta S_1 = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_1} \int_A^B dQ = \frac{Q}{T_1}$$

• SORGENTE T_2 (CDE CALORE)

$$\Delta S_2 = -\frac{Q}{T_2}$$

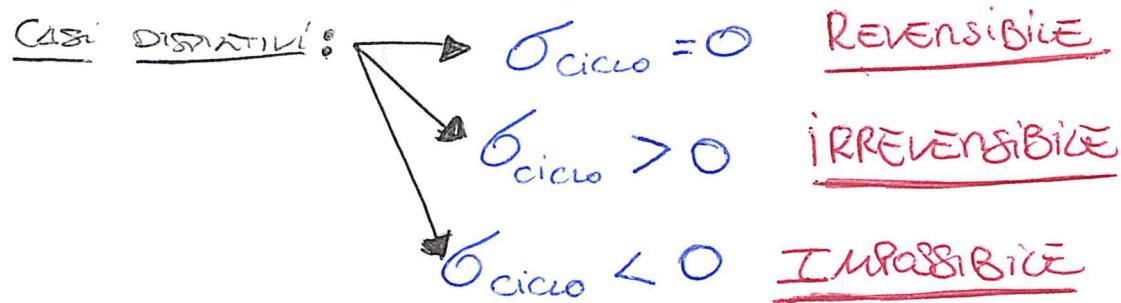
• UNIVERSO = $(T_1) + (T_2) \Rightarrow \Delta S_u = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$

ragionamento analogo al caso di un cavo che lavora tra le 2 sorgenti



Bilancio Entropico * per SISTEMA CHIUSO

Ricordando il Teorema di Clausius $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$, si può riscrivere in forma EQUIVALENTE come $\oint \frac{dQ}{T} = -\delta_{\text{ciclo}}$ ED ESSENTELE I TUTTI



• δ_{ciclo} rappresenta l'entropia GENERATA DURANTE IL CICLO A CAUSA DELLE IRREVERSIBILITÀ INTERNE

• A CONSEGUENZA LA RELAZIONE $\Delta S = S_B - S_A > \int \frac{dQ}{T}$ può essere espressa

nuova forma

$$-\int \frac{dQ}{T} + (S_B - S_A) = +\delta$$

$$S_B - S_A = \int \frac{dQ}{T} + \delta \Rightarrow \text{Bilancio Entropico per Sistema Chiuso}$$

VARIAZIONE DI ENTROPIA

SCAMBIO DI ENTROPIA
ASSOCIATO A SCAMBIO DI CALORE

GENERAZIONE DI ENTROPIA (IRREVERSIBILITÀ DELL'ACCA TRANSFORMAZIONE)

NON È GRANDEZZA DI STATO /
DIPENDE DALLA TRANSFORMAZIONE

$$\downarrow S_{\text{GEN}}$$

~~EQUAZIONE~~ \rightarrow CONSIDERANDO UN SISTEMA CHIUSO INIZIALEMENTE IN STATO 1 E FINALEMENTE IN STATO 2 CON TRASFORMAZIONE REVERSIBILE

$$(\delta Q)_{\text{INT.REV}} = dU - (\delta W)_{\text{INT.REV}}$$

$$\Downarrow \quad (\delta Q)_{\text{INT.REV}} = TdS \quad (\delta W)_{\text{INT.REV}} = -PdV$$

$$\boxed{TdS = dU + PdV} \quad \text{1a equazione TdS}$$

$$\rightarrow \text{DALLA DEFINIZIONE DI ENERGIA} \quad H = U + PV$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$$

$$dU + PdV = dH - VdP \quad \left(\begin{array}{l} \text{SOSTITUENDO QUESTA RELAZIONE} \\ \text{NELLA 1a EQ. TdS} \end{array} \right)$$

$$\boxed{TdS = dH - VdP} \quad \text{2a equazione TdS}$$

→ ANCHE SE LE 2 EQ. TdS SONO STATE RICAVATE A PARTIRE DA UNA TRASFORMAZIONE INT. REVERSIBILE, L'INTEGRAZIONE DELLE 2 EQ. FORNISCE LA VARIAZIONE DI ENERGIA REVERSIBILE A QUALSIASI TRASFORMAZIONE TRA 2 STATI DI EQUILIBRIO.

L'ENERGIA È FUNZIONE DI STATO, E LA SUA VARIAZIONE TRA DUE STATI DI EQUILIBRIO È INDEPENDENTE DELLA TRASFORMAZIONE (SIA REVERSIBILE CHE IRREVERSIBILE).

VARIAZIONE DI ENERGIA PER UN GAS ~~PESCIERI~~ IDEALE:

$$dU = c_v(T)dT \quad dH = c_p(T)dT \quad PV = RT$$

→ $c_v(T)$ E $c_p(T)$ SONO COSTANTI PER GAS IDEALE ED ENERGIA INTERNA DIPENDONO DA T
→ EQUAZIONE DI STATO

$$\underline{\text{1a EQ. TdS}} \Rightarrow TdS = dU + PdV$$

$$TdS = c_v(T)dT + PdV$$

$$dS = c_v(T) \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV \quad \rightarrow \text{EQUAZIONE DI STATO}$$

$$dS = c_v(T) \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} dV$$

$$\boxed{S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) \frac{dT}{T} + R \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

INTEGRAZIONE

$$2^{\text{a}} \text{EQ. } TdS \Rightarrow TdS = dH - VdP$$

$$dS = \frac{C_p(T) dT}{T} - \frac{V}{T} dP \rightarrow \text{EQUAZIONE DI STATO}$$

$$dS = C_p(T) \frac{dT}{T} - \frac{R}{P} dP$$

INTEGRANDO

$$S(T_2, P_2) - S(T_1, P_1) = \int_1^2 C_p(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

SE CALORE SPECIFICO COSTANTE $C_p = \text{cost}_1$ $C_v = \text{cost}_2$

$$S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$S(T_2, P_2) - S(T_1, P_1) = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

x GAS PERFETTO
[J/mole K]

VARIAZIONE DI ENTROPIA x FONDO INCALMIBILE $\int = \text{cost}$ $C_v = C(T)$

$$dS = \frac{C(T) dT}{T} + \frac{P dV}{T} = C(T) \frac{dT}{T}$$

= 0 x fondo incalmibile

$$dS = C(T) \frac{dT}{T}$$

INTEGRANDO

$$S_2(T_2) - S_1(T_1) = \int_1^2 C(T) \frac{dT}{T}$$

SE CALORE SPECIFICO COSTANTE

$$S_2(T_2) - S_1(T_1) = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

* UTILIZZANDO LE PROPRIETÀ DEI LOGARITMI E RELAZIONE DI MERON ($C_p = C_v + R$)

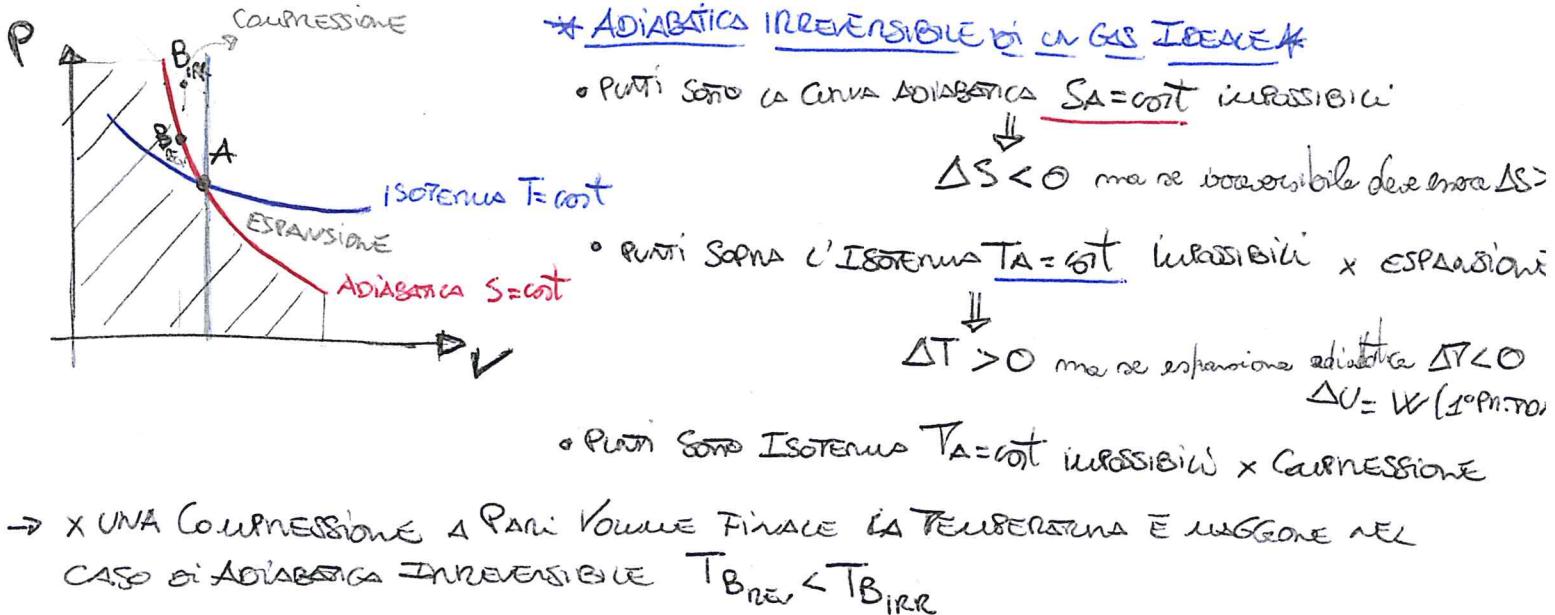
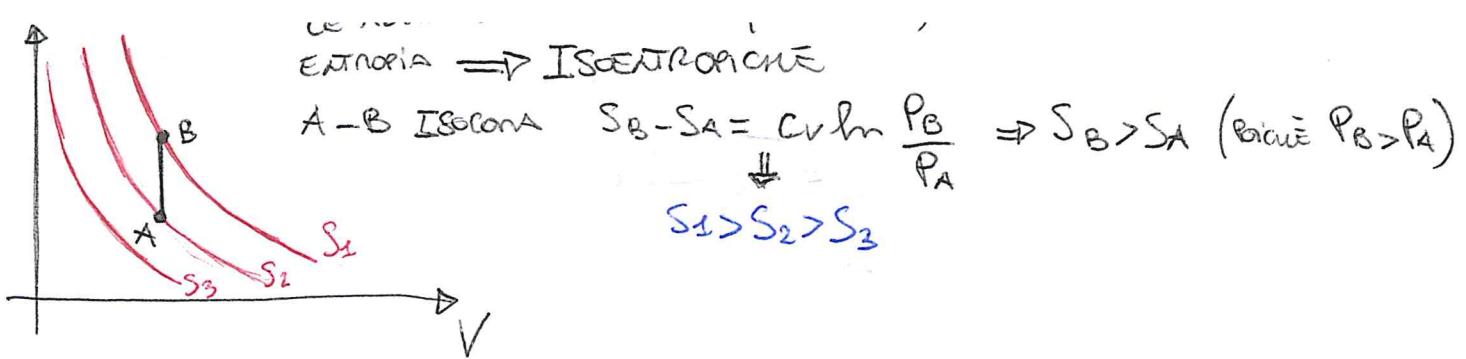
$$S_2(T_2, V_2) - S_1(T_1, V_1) = C_v \ln \frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}}$$

$$S_2(T_2, P_2) - S_1(T_1, P_1) = C_p \ln \frac{T_2 P_2^{(1-\gamma)/\gamma}}{T_1 P_1^{(1-\gamma)/\gamma}}$$

$$S_2(P_2, V_2) - S_1(P_1, V_1) = C_v \ln \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma}$$

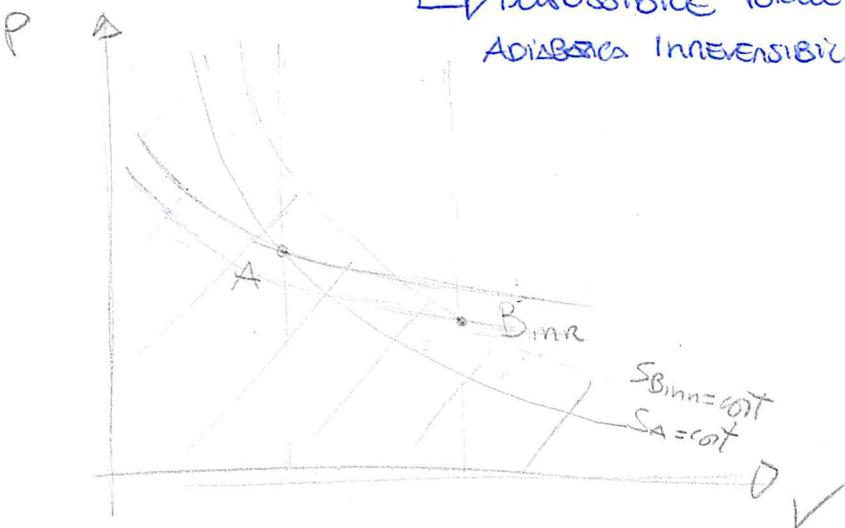
ISCENTROPIA $S_2 = S_1$, si ritrovano le relazioni della trasformazione adiabatica reversibile (gas perfetti)





È possibile ritornare allo stato A adiabaticamente a partire dallo stato B_{irr} (ottenuto da A con un'adiabatica irreversibile)?

\hookrightarrow IMPOSSIBILE poiché si AMEREBBE $\Delta S < 0$ sia x ADIASTICA IRREVERSIBILE



IRREVERSIBILITÀ È UNA MISURA

IN UN PROCESSO INREVERSIBILE IN CUI L'ENTROPIA DELL'UNIVERSO AUMENTA ($\Delta S_u > 0$)

$$E_{in} = T_0 \Delta S_u$$

TEMPERATURA SUBENTE

↓
DIFERENZA TRA IL LAVORO OTENUTO NEL PROCESSO E QUELLO CHE SI SAREBBE POTUTO OTTENERE SE IL PROCESSO FOSSE STATO REVERSIBILE



PENETRA DI CAPACITÀ DI PRODUZIONE LAVORO

Esempi:

ESPANSIONE LIBERA: INREVERSIBILE $W = -Q = 0$ ($\Delta U = 0$ TEMPERATURA COSTANTE PER GAS IDEALE)

$$\Delta V > 0$$

$$\Delta S_{\text{SISTEMA}} = \Delta S_u = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad W_{\text{ESPANSIONE LIBERA}} = 0$$

- NEL CASO CONSIDERASSIMO 2 E 1 CON UNA ISOTERMIA REVERSIBILE ($\Delta U = 0$, $Q = -W$)

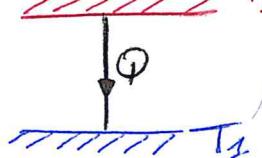
$$W_{\text{ISOTERMICO REVERSIBILE}} = -mRT \ln \frac{V_2}{V_1} = T \Delta S_u$$

$$W_{\text{ISOTERMICO REVERSIBILE}} - W_{\text{ESPANSIONE LIBERA}} = T \Delta S_u \quad (\text{OPERANDO IN MODO INREVERSIBILE SI PENETRA DI CAPACITÀ DI PRODUZIONE LAVORO})$$

PASSAGGIO DI CALORE DA SORGENTE CALDA A SORGENTE FREDDA: INREVERSIBILE

||||| T_2

$W = 0$ (PROCESSO CON SASSO TRASFERIMENTO DI CALORE)



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

- NEL CASO PRELEVASSIMO LO STESSO CALORE Q CON UNA MACCHINA REVERSIBILE

$$\text{||||| } T_2 | W_{\text{MACCHINA REVERSIBILE}} | = Q \frac{\eta_{rev}}{2} = Q \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) = T_1 \Delta S_u$$

TEOREMA DI CARNOT

MACCHINA INREVERSIBILE (2 SORGENTI T_1, T_2)

$$\text{||||| } T_2 | W_{\text{MACCHINA INREVERSIBILE}} | = Q_2 \eta_{inn} = |\varphi_2 - \varphi_1| = |\varphi_2| \left(1 - \frac{|\varphi_1|}{|\varphi_2|} \right)$$

$$| W_{\text{MACCHINA REVERSIBILE}} | = \varphi_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right)$$

$$\Delta W_{in} = |\varphi_2| - |\varphi_1| - |\varphi_2| + \varphi_2 \frac{T_1}{T_2} = T_1 \left(-\frac{|\varphi_1|}{T_1} + \frac{|\varphi_2| T_1}{T_2} \right)$$

16.

$$\Delta W_{I,n} = T_1 \left(-\frac{|\Psi_1|}{T_1} + \frac{|\Psi_2|}{T_2} \right) = T_1 (\Delta S_J)$$

→ VARIAZIONE DI ENERGIA
DELLE SORGENTI

