

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
 $Q_{ciclo} > 0$

• x 1 PR. TON $Q_{ciclo} = -W$

• enunciato KELVIN-PLANK $W \geq 0$ (LAVORO ASSORBITO O NULLO)

$Q_{ciclo} \leq 0$

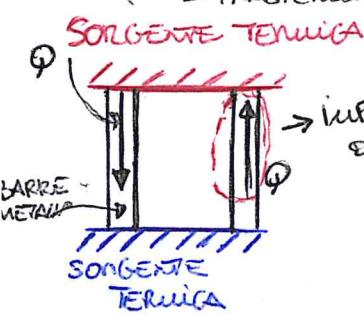
il ciclo monotermo ASSORBE LAVORO DALL'AmbIENTE E CEDE CALORE ALLA SORGENTE

- 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 $\Rightarrow Q=0$ $W=0$ (x CICLO MONOTERMO REVERSIBILE)

ENUNCIATO di CLAUSIUS: È IMPOSSIBILE REALIZZARE UN PROCESSO CHE ABbia CALORE 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 DELL'ESTERNO)
- TRASFERIMENTO DI CALORE NON È UNICO EFFETTO

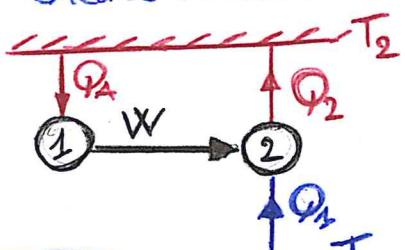


→ IMPOSSIBILE x ENUNCIATO DI CLAUSIUS

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)



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

→ 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

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

>0 <0 >0

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

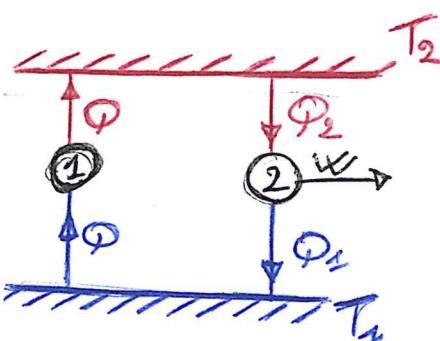
\Downarrow

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 $\textcircled{1}$ VIOLA ENUNCIATO CLAUSIUS ($T_2 > T_1$)
 - MACCHINA $\textcircled{2}$ FUNZiona in accordo con il KP
(ASSORBE Q_2 DA SORGENTE CALDA, EMESSO Q_1 A SORGENTE FREDDA E)
PRODUCE LAVORO W
 - $Q_1 = Q$ (dimensionamento MACCHINA $\textcircled{2}$)
 - MACCHINA COMPRESSIVA → SORGENTI T_2 NON SCAMBIA CALORE
→ LAVORO PRODOTTO $W + Q_2 + Q_1 = 0$
 $|Q_2| > |Q_1|$
 $W + Q_2 + Q = 0$
- 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. FRIZIONE PISTONE)

INTERNALEMENTE REVERSIBILE

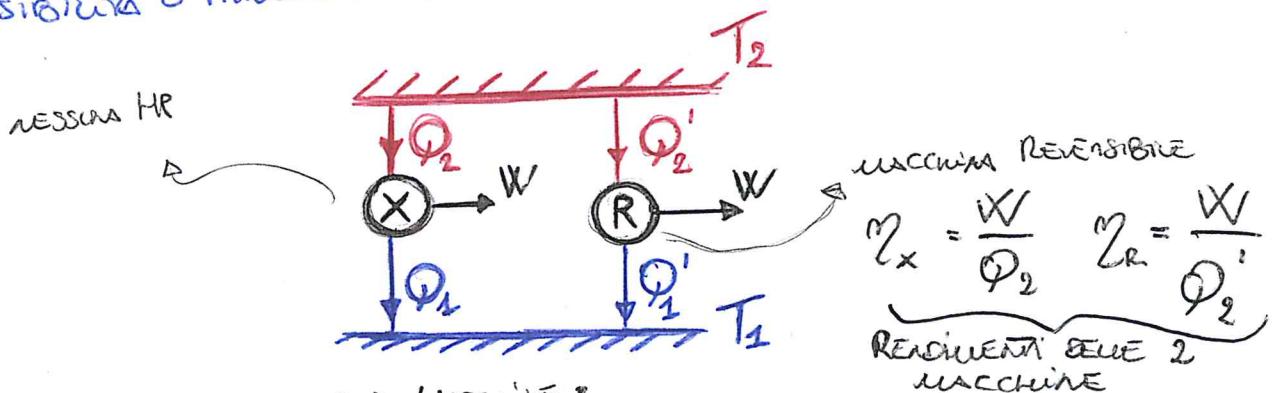
② TRASFERIMENTO DI CALORE TRA SISTEMA E SORGENTI AVviENE IN MODO REVERSIBILE

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:

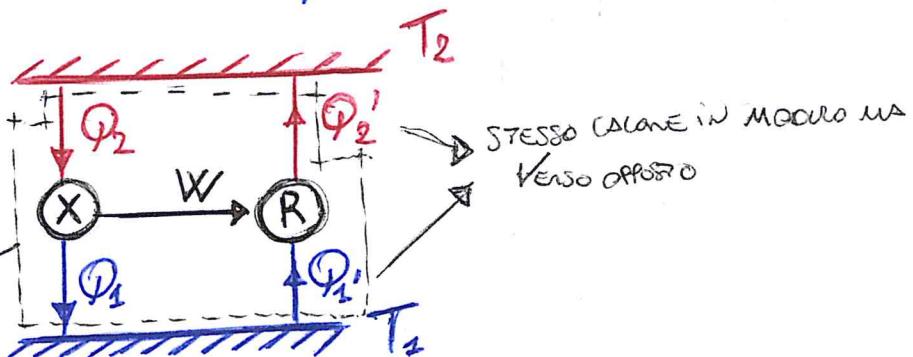
$$\begin{aligned} Q_2 + Q_1 &= -W \quad (\times) \\ Q_2' + Q_1' &= -W \quad (\textcircled{R}) \end{aligned} \quad \left\{ \begin{aligned} Q_2 + Q_1 &= -W = Q_2' + Q_1' \\ Q_2' + Q_1' &= -W \end{aligned} \right.$$

- 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 $W=0$

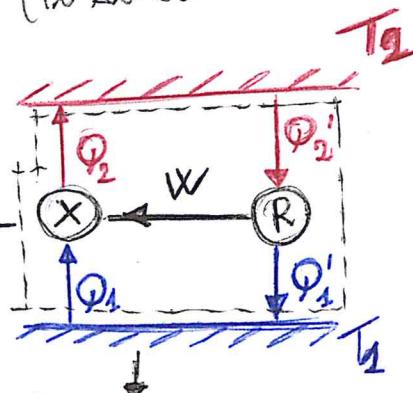
↓
UNICO EFFETTO DEL CICLO TERMOINERGICO È IL TRASFERIMENTO DI CALORE DALLA SORGENTE FREDDA (T_2) A QUELLA CALDA (T_1)

↓
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

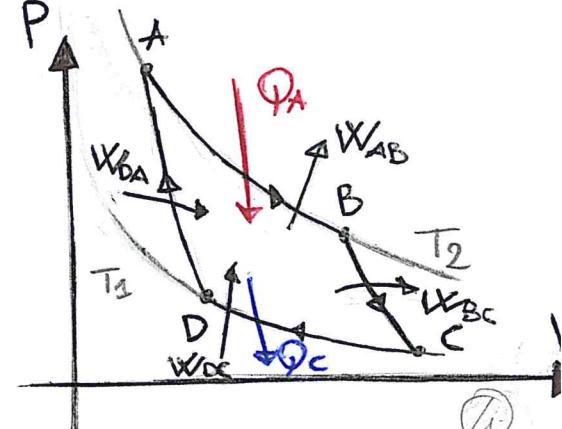
$$\gamma_x \leq \gamma_R \Rightarrow \boxed{\gamma_x = \gamma_R}$$

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

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

$$P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma$$

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

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

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

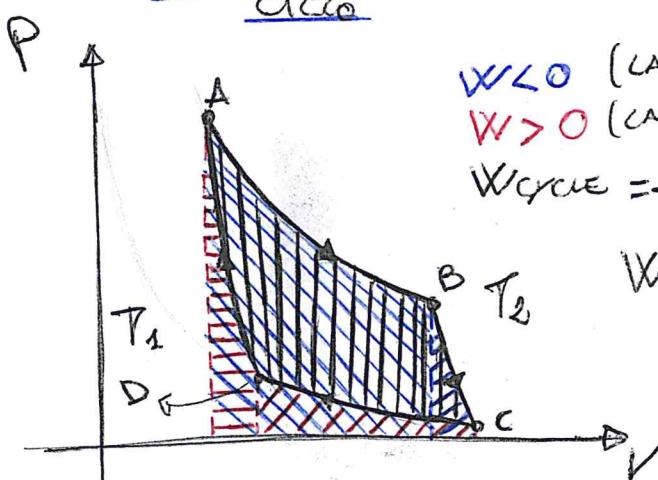
1° PR. TON AL CICLO: $\Delta U = Q + W \quad \Delta U = 0 \quad (\text{UFFUNZIONE DI STATO})$

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



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

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:

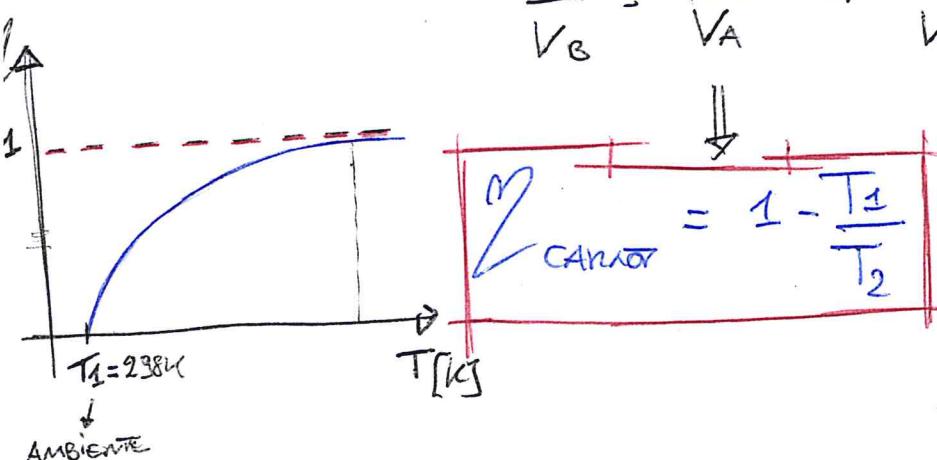
$$T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$$

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

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

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

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



- non carica nessuna informazione sulle caratteristiche del gas
- γ dipende solo dalle temperature a cui avvengono 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 calore ceduto e calore assorbito) è funzione solo delle temperature delle sorgenti.

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

TEMPERATURA TERMICA CHE DEFINISCE IL TERMOtermo ORIGINATO

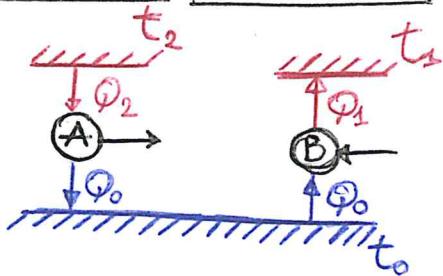
- MACHINA REVERSIBILE A (sorgenti a temperatura t_0, t_2):

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

- 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 solo se avesse $t_0 < t_2 < t_1$

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

$$\frac{\varphi_2}{\varphi_1} = \frac{\varphi_2}{\varphi_0} \frac{\varphi_0}{\varphi_1} \Rightarrow f(t_1, t_2) = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)} \quad \begin{array}{l} \text{(RELAZIONE CHE NON DIPENDE)} \\ \text{da } t_0 \rightarrow \text{Arbitraria} \end{array}$$

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

$g(t)$ TEPERATURA TERMODINAMICA ASSOLUTA

Perché $\frac{g(t_2)}{g(t_1)} = \frac{\varphi_2}{\varphi_1} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow$ (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)

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

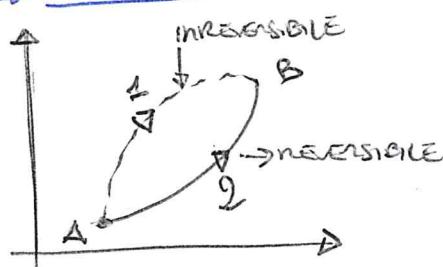
FORMA DIFFERENZIALE

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 $\Delta S_{SISTEMA} = 0 \Rightarrow \Delta S_{UNIVERSO} = \Delta S_{ABBIENTE}$ ciclo REVERSIBILE



IRREVERSIBILITÀ SECONDE ASSOCIAZIA AD UN AUMENTO DI ENTROPIA DELL'UNIVERSO

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

→ Trasformazioni ADIBITIVE:

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

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

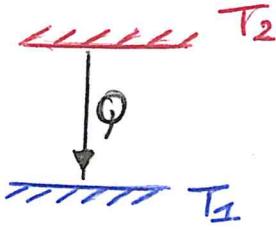
la Variazione di Entropia si calcola

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)

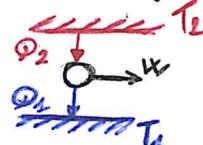
$$\Delta S_1 = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_1} \int_A^B dQ = \frac{Q}{T_1}$$

• SORGENTE T_2 (CDE CALORE)

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

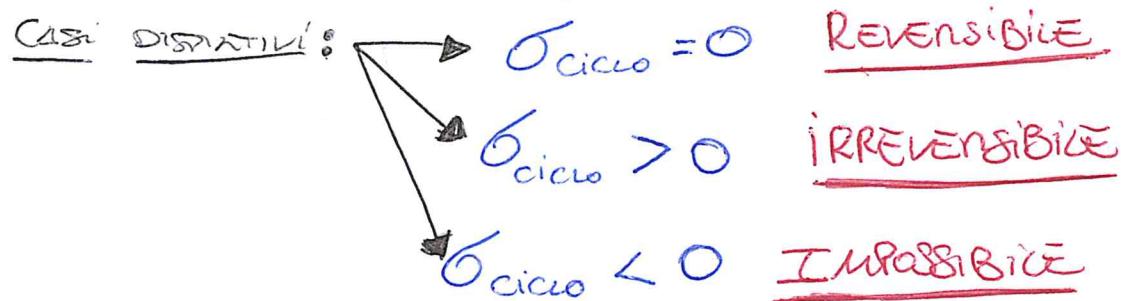
• UNIVERSO = $(T_1) + (T_2) \Rightarrow \Delta S_u = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$

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 ESSENTE 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 INIZIALE IN STATO 1 E FINALE IN STATO 2

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

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

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

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

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

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

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

→ 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 RELATIVA 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:

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

→ x GAS IDEALE ENERGIA INTERNA DIPENDONO DA T
EQUAZIONE DI STATO

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

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

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

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

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

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

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

= 0 x FONDO INCALMIBILE

$C = \text{cost}$ $C_v = C(T)$

INTEGRANDO

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

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

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 ($C_p = C_v + R$)

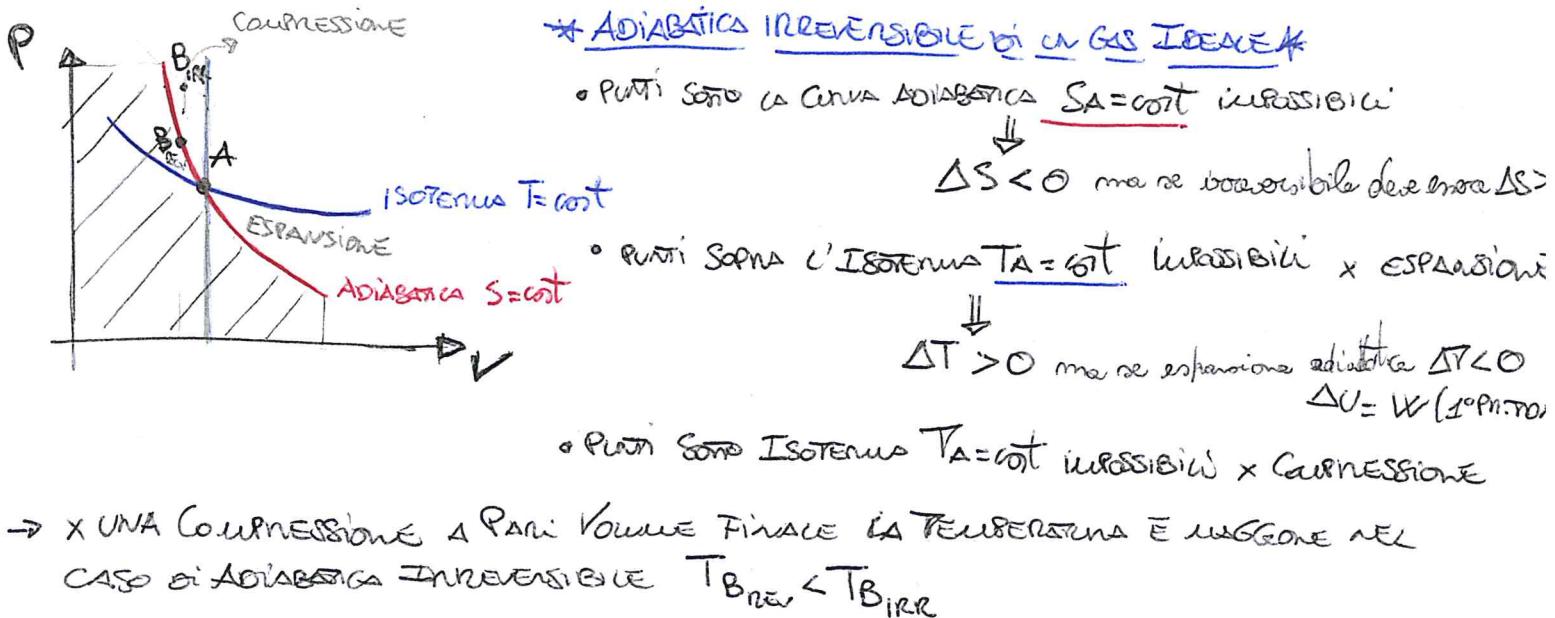
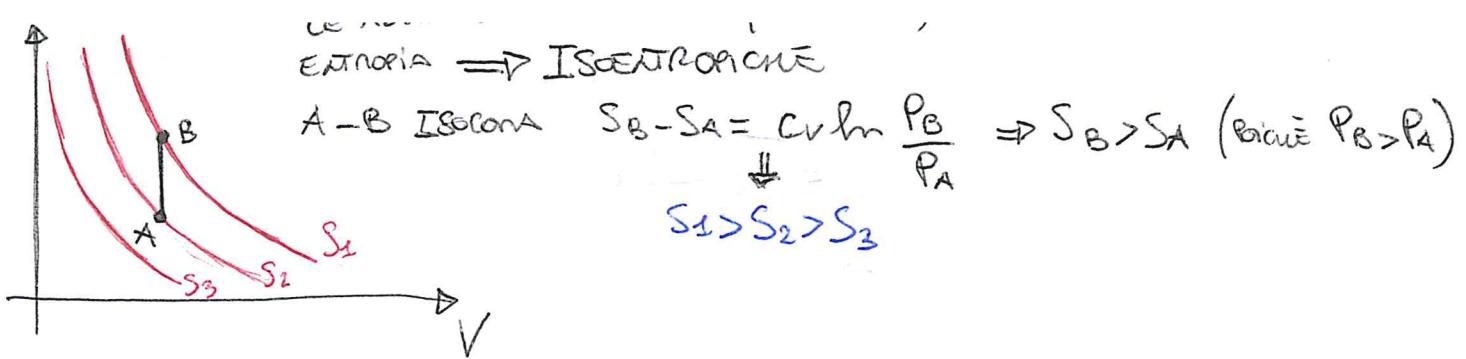
$$S_2(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = C_v \ln \frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}}$$

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

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

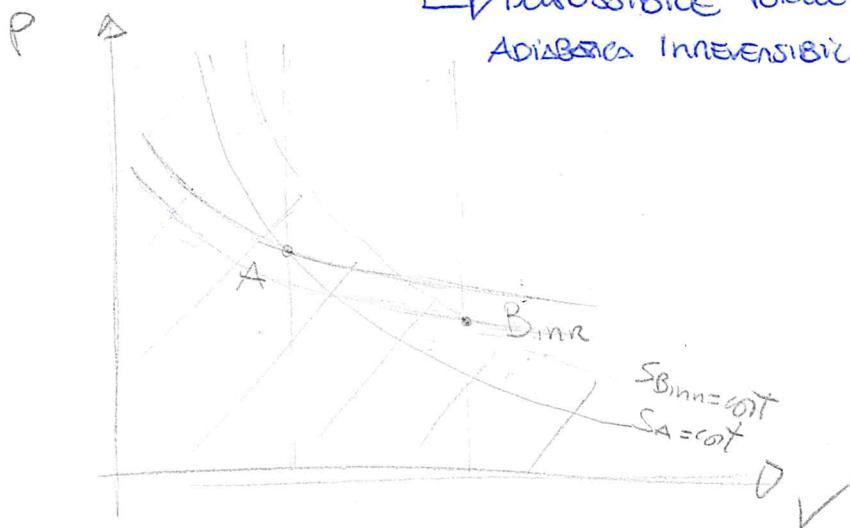
ISENTROPICA $S_2 = S_1$, SI OTTENGONO LE RELAZIONI DELLA TRASFORMAZIONE ADIABATICA REVERSIBILE (GAS PERFETTI)





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

\hookrightarrow IMPOSSIBILE poiché si AMEREBBE $\Delta S < 0$ sia x ADIABATICA 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 ($\Delta U = 0$, $Q = -W$)

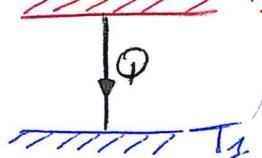
$$W_{\text{ISOTERMICO REVERSIBILE}} = -mRT \ln \frac{V_2}{V_1} = T \Delta S_u$$

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

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

