

# TERMODINAMICA

→ studio di sistemi formati da molti elementi  
 $N \approx 10^{23}$

这么草率的  
definizione??

II° principio →  $3N$  equazioni (questo approccio NON va bene)

Alternativa :

- STUDIO GRANDEZZE MEDIE
  - ↳ MECCANICA STATISTICA
- velocità media dei componenti
- energia media dei componenti

## - TERMODINAMICA CLASSICA

→ descrivere il sistema con (poche) grandezze macroscopiche  
es. L'pressione, volume,  
temperatura, ...

## SISTEMA TERMODINAMICO

= sistema formato da molti elementi

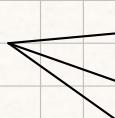
↳ interagisce (scambio forze) con l'AMBIENTE

↳ anch'esso un sistema

SISTEMA + AMBIENTE

= UNIVERSO TERMODINAMICO

↳ rispetto l'ambiente :



APERTO

→ scambio di materia ed energia con l'amb

CHIUSO

→ solo scambio energia con l'amb

ISOLATO

→ NO scambio con l'amb

↳ isolato

## → COORDINATE TERMODINAMICHE

Descriviamo il sistema termad. con grandezze macroscopiche (o "COORDINATE TERMODINAMICHE")

→ p, V, f, T, m, ...

2 tipi :

### • INTENSIVE :

↳ no somma

- carattere locale

- non dipendenti da dimensioni del sistema

→ definibili punto per punto

es. p, T, S

↳ densità

### • ESTENSIVE :

↳ summa

(additive)

- carattere globale

- di dimensioni del sistema

es. V, m, S, U

↳ entropia energia interna

Se in un sistema le coordinate term. sono COSTANTI (non cambiano nel tempo),  
il sistema si trova in EQUILIBRIO TERMODINAMICO con l'ambiente.

⇒ In questo caso le coordin. term. sono dette VARIABILI DI STATO

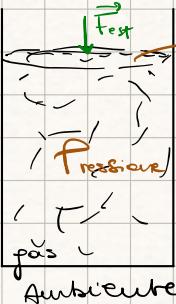
↳ definiscono lo stato del sistema

## EQ. TERMODINAMICO

↳ risultato dei 3 tipi di equilibrio  
realizzati contemporaneamente



## • EQUILIBRIO MECCANICO



$$F_e = \frac{F_e}{S}$$

All'equilibrio meccanico :

$$\begin{aligned} F &= F_e \\ \Rightarrow \rho S &= F_e \end{aligned}$$

$$\Rightarrow f = f_e$$

condizione di eq. meccanico tra sistema - amb.

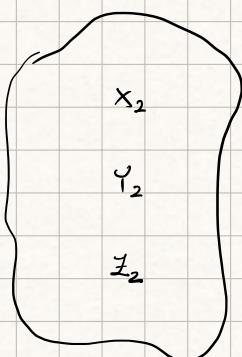
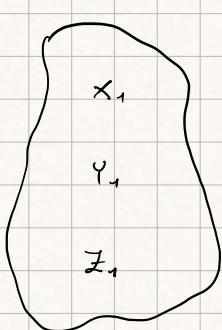
VOLUME COSTANTE

Interazione meccanica  $\Rightarrow$  scambio di energia con l'ambiente a livello macroscopico

## • EQUILIBRIO TERMICO

$\rightarrow$  temperatura stessa ovunque

INTERAZIONE TERMICA :



$\rightarrow$  se volume non cost il sistema evolve fino a giungere l'eq. meccanico con l'amb.

- INTERAZIONE NON MECCANICA

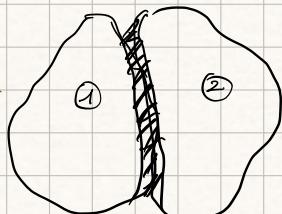
(volume costante)  $\rightarrow$  ponendoli a contatto

1-  $x_1, y_1, z_1$  NON cambiano  
 $x_2, y_2, z_2$

$\rightarrow$  NO interazione (termica)  
la parete di separazione = ADIATERMANA

2-  $x_1, y_1, z_1 \rightarrow x'_1, y'_1, z'_1$   
 $x_2, y_2, z_2 \rightarrow x'_2, y'_2, z'_2$

$\rightarrow$  SI INTERAZIONE TERMICA  
parete di separazione = DIATERMANA



Interazione termica  $\Rightarrow$  scambio di energia con l'ambiente a livello microscopico

# TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

$x_1, y_1, z_1$

**DEF.** Dati due diversi stati di equilibrio termodinamico in un sistema, l'eventuale evoluzione del sistema dal primo al secondo stato si chiama TRASF. TERMODINAMICA.

→ se NO equilibrio sist-amb. : coordinate termiche evolvono verso nuovi valori di equilibrio

$$\begin{aligned} x_1 &\rightarrow x'_1 \\ y_1 &\rightarrow y'_1 \\ z_1 &\rightarrow z'_1 \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{NUOVO STATO DI EQ.} \\ \text{(termodinamico)} \end{array} \right\}$$

In una trasf. term. il sistema passa da uno stato di eq. INIZIALE a uno stato di eq. FINALE

2 categorie

1) TRASF. REVERSIBILI

(ideali)

⇒ è possibile riportare il sistema e l'amb. allo stato iniziale

2) TRASF. IRREVERSIBILI

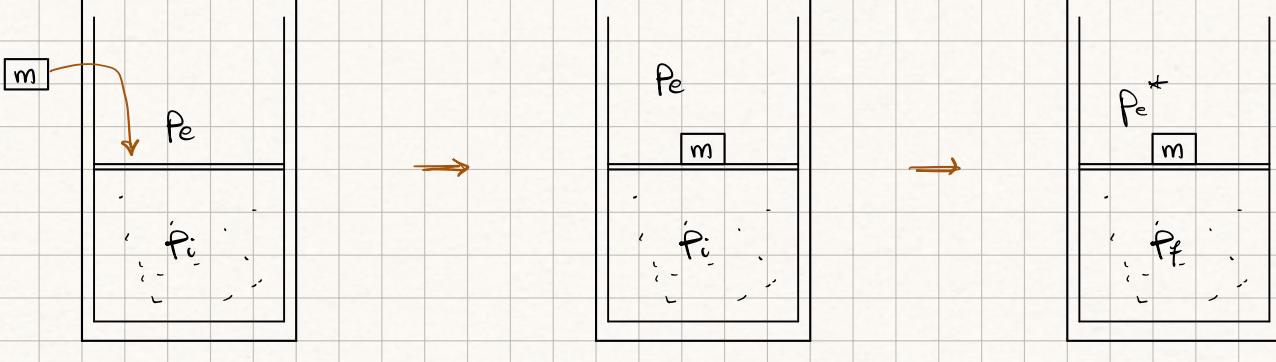
→ non è possibile "

condizioni : 1 → NO FENOMENI DISSIPATIVI (no attrito, ...)

2 → trasformazione attraverso successioni di STATI DI QUASI-EQUILIBRIO tra sist-amb.

↳ trasformazione lenta (QUASI-STATICA)

Es.



$$P_e = P_i$$

$$\text{eq. netto: } P_e^* = P_e + \frac{m g}{S}$$

$$P_e^* > P_i$$

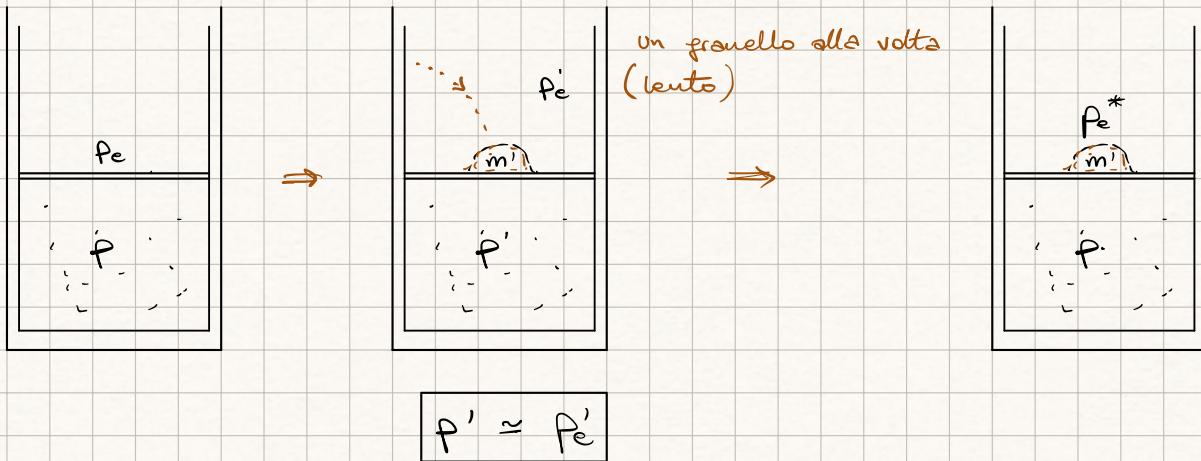
$$P_f = P_e^*$$

! Non c'è eq. tra sist-amb durante la trasformazione

Se tolgo m il sistema torna allo stato iniziale ma l'amb. no

→ IRREVERSIBILE

Es.



REVERSIBILE  $\rightarrow$  per tornare dallo stato in granella alla volta

## VARIABILI DI STATO

↪ univoco

In condizioni di equilibrio le coord. term. hanno un preciso valore che non cambia nel tempo.  $\Rightarrow$  VAR. DI STATO

$\hookrightarrow$  definiscono lo stato di un sistema

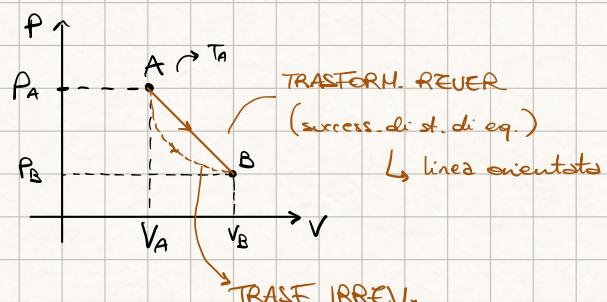
Lo stato di eq. di un sistema è definito dai valori delle VAR. DI STATO

es. GAS  $\rightarrow p, V, T$

Si può rappresentare lo stato nello spazio delle var. di stato (MULTIDIMENSIONALE)

es. PIANO (P, V) DI CLAPEYRON

Lo stato di eq. è un punto nello spazio delle var. di stato



$\Rightarrow \exists$  relazioni tra var. di stato : EQUAZIONI DI STATO

es.  $pV = nRT$

ESEMPI DI TRASF.

- ISOBARICHE  $\rightarrow p$  cost
  - ISOCORE  $\rightarrow V$  cost
  - ISOTERME  $\rightarrow T$  cost
  - ADIABATICHE  $\rightarrow$  no interaz. termica
  - CICLICHE  $\rightarrow$  stato iniziale  $\equiv$  stato finale
- } reversibili

# EQUILIBRIO TERMICO E TEMPERATURA

**TEMPERATURA** → descrive lo stato di eq. termico tra sistemi

- 2 sistemi sono all'eq. termico se hanno la stessa temperatura

↳ caratteristica (var di stato) di un sistema

## PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA

Se sistema A è all'eq. termico con C e B è all'eq. termico con C, allora A e B sono all'eq. ter.  
(PROPRIETÀ TRANSITIVA dell'eq. termico)

$$A \stackrel{\text{eq. term.}}{\equiv} C : T_A = T_C$$

$$\Rightarrow A \equiv B : T_A = T_B$$

$$B \stackrel{\text{eq. term.}}{\equiv} C : T_B = T_C$$

## DEF. OPERATIVA DI TEMPERATURA

1. Si sceglie un sistema termodinamico di riferimento (**TERMOMETRO**)

sfruttando le  
dilatazioni dei  
materiali

2. Si sceglie una proprietà che varia con la temperatura (**CARATTERISTICA TERMOMETRICA**)

es. altezza colonna di mercurio  $H_f$

3. Si costruisce una **SCALA TERMOMETRICA** (tarando il termometro)

4. Si scelgono 2 condizioni in cui la temperatura è costante (**PUNTI FISSI**) e si introduce una relazione tra T e la caratt. term. X (lineare)

$$T = aX + b \quad \Rightarrow \text{determinare } a, b \text{ con le due condizioni} \quad \Rightarrow \text{poi trovo } X$$

es. punti fissi: acqua e ghiaccio      acqua e vapore

celsius:

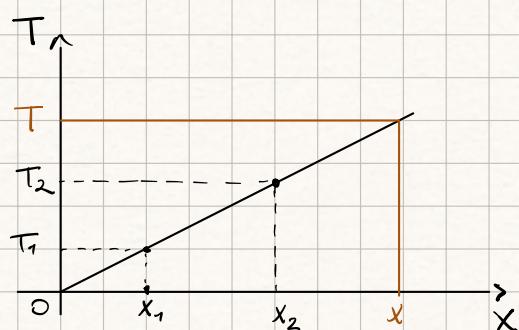
$0^\circ$

$100^\circ$

Kelvin:

273,15

373,15



S.I. : Kelvin

TEMP. dipende da

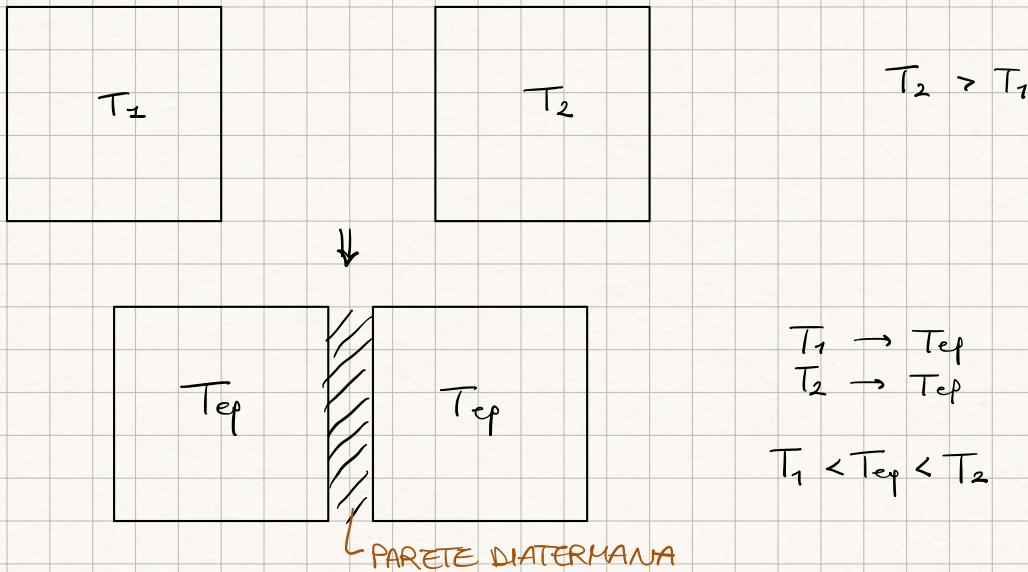
SISTEMA (TERMOMETRO)

CARATTERISTICA TERM.

↳ bisogna definire una **SCALA DI TEMPERATURE ASSOLUTE** → Kelvin

(termometro a gas perfetto)  
↳ ideale

# INTERAZIONE TERMICA



Nell'interazione termica i due sistemi hanno scambiato CALORE

! temperat "passerella"  
calore "scambiata"

- Il sistema a temp  $T_1$  ha assorbito calore <sup>(minore)</sup> :  $Q_1 > 0$
- Il sistema a temp  $T_2$  ha ceduto calore <sup>(maggiore)</sup> :  $Q_2 < 0$

## CAPACITÀ TERMICA DI UN SISTEMA

Quando un sistema :  $T_1 \rightarrow T_2$  ( $T_2 - T_1 = \Delta T$ ), a fronte di una quantità  $Q$  di calore scambiato la capacità termica media in  $(T_1, T_2)$  :

$$C_m = \frac{Q}{\Delta T}$$

## CAPACITÀ TERMICA :

$\Rightarrow C = \frac{\delta Q}{dT}$

→ infinitesima  
differenziale → è un incremento esatto → di una funzione

= capacità di un sistema di scambiare calore a partì di temperatura

⇒ dipende da

⇒  $\propto$  MASSA del sistema (GRANDEZZA INTENSIVA)

Calore specifico :  $c_s = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}$

$$c_s = c_s(T)$$

sostanza

(INTENSIVA)

CALORIA : quando  $1_f$  di acqua passa da  $14,5^{\circ}\text{C} \rightarrow 15,5^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T = 1^{\circ}\text{C}$ ) ha scambiato una quantità di calore pari a 1 cal

↪ il calore specifico dell' $\text{H}_2\text{O}$  :  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C}}$

In generale : a fronte di un aumento di temp.  $\Delta T$  il calore scambiato è :

$$\underline{\delta Q} = C_s(T) m \Delta T$$

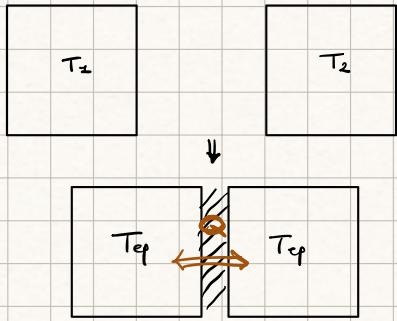
calore scambiato

→ Per una variazione finita di temper.  $T_1 \rightarrow T_2$  :

$$Q = \int \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C_s(T) m dT$$

→ Se  $C_s$  non dipende da  $T$  allora :  $Q = m C_s \Delta T$

(Calore = forma di energia)



$$T_1 \rightarrow Q_1 = m_1 c_1 (T_{ep} - T_1) > 0$$

$$T_2 \rightarrow Q_2 = m_2 c_2 (T_{ep} - T_2) < 0$$

→ Se interazione solo TERMICA (volumi cost.) :  $Q_1 + Q_2 = 0$

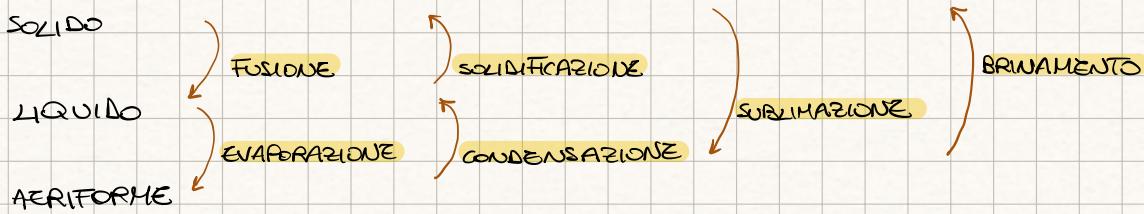
calore assorbito uguale in modulo al calore ceduto

$$\Rightarrow m_1 c_1 (T_{ep} - T_1) + m_2 c_2 (T_{ep} - T_2) = 0$$

$$\Rightarrow T_{ep} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$$

media pesata sulle capacità termiche dei sistemi

# CAMBIAMENTO DI FASE



In condizioni fissate (PRESSESIONE costante) i processi di cambiamento di fase sono **REVERSIBILI** e avvengono a T costante (**PUNTI FISSI** per le scale termometriche)

↳ sono processi isotermi

→ SCAMBIO CALORE  $\approx T_{\text{cost}}$  : **CALORE LATENTE** del processo :  $\lambda = \frac{Q}{m} \frac{\text{cal}}{\text{f}} \left[ \frac{\text{SI}}{\text{kg}} \right]$

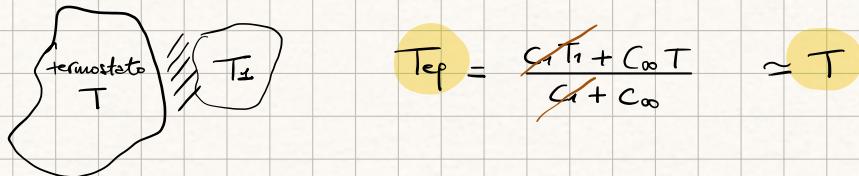
Quando si passa da uno stato più condensato (aggregato) a meno condensato:  
il calore viene **assorbito**; viceversa **ceduto**.

## SERBATORI DI CALORE (TERMOSTATI)

capacità termica elevata :  $C \rightarrow +\infty$

→ possono scambiare Q molto grandi  
mantenendo T costante  
es. mare, stanza

- Qls sistema a contatto termico con un termostato ne assume la temperatura  $\textcolor{brown}{T}$



⇒ Unica caratteristica del termostato : Temperatura

## MOLE :

$$\sim N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$$

- **NUMERO DI AVOGADRO**  $N_A \rightarrow$  numero di atomi in  $12 \text{ g}$  di  $^{12}\text{C}$  (carbonio 12)

⇒ **MOLE** = un certo sistema è costituito da un numero di molie  $n = \frac{\text{numero elementi del sistema}}{N_A}$   $\left( n = \frac{N}{N_A} \right)$  [mol]  
indica la quantità di materia

• UNITÀ DI MASSA ATOMICA :  $m_u = \frac{1}{12} m_{^{12}\text{C}}$  ( $\approx$  massa di NUCLEONE (proton + neutrone))

$$N_A = \frac{12 \text{ g}}{m_{^{12}\text{C}}} = \frac{12 \text{ g}}{12 m_u} = \frac{1}{m_u (\text{g})}$$

$$\Rightarrow m_u (\text{g}) = \frac{1}{N_A} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{27} \text{ kg}$$

• PESO ATOMICO / MOLECOLARE :

$$A = \frac{m_m}{m_u} \underset{\text{massa molecolare}}{\approx} n \cdot \text{n. di nucleoni}$$

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$\Rightarrow m = N m_m = N \cdot A m_u = N A \frac{1}{N_A} (\text{g}) = n A (\text{g})$$

$$\Rightarrow n = \frac{m (\text{g})}{A}$$

es. AZOTO.  $\text{N}_2 \rightarrow A = 28$

28 g di  $\text{N}_2 \rightarrow 1$  mole di  $\text{N}_2$

CALORE MOZARE :

$$c_s = \frac{1}{m} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)$$

$\hookrightarrow$  dipende da come viene scaricato il calore

$$C_V = \frac{1}{n} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

$\Rightarrow$  CALORE MOZARE A VOLUME COSTANTE

$$C_P = \frac{1}{n} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

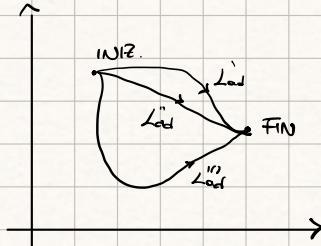
! CALORE  $\neq$  VAR. DI STATO

# ENERGIA INTERNA

Eperimentalmente si osserva che in un sistema termicamente isolato (no interaz. termica con l'ambiente) il LAVORO NON dipende dalla trasformazione

Un sistema che interagisce solo MECCANICAMENTE con l'ambiente:  
da STATO INIZIALE  $\rightarrow$  FINALE attraverso scambio di LAVORO.

**LAVORO ADIABATICO** L<sub>ad</sub> NON DEPENDE da trasformazione, ma da **STATO INIZIALE E FINALE**.



$$L_{ad} = L''_{ad} = L'''_{ad}$$

$\Rightarrow$  è possibile definire **FUNZIONE DI STATO**

( grandezza che dipende solo dello stato del sistema, cioè delle var. di stato)

- ENERGIA INTERNA
- ENTROPIA
- ENTALPIA

FUNZ. STATO:  $U = U(p, T, V, \dots)$   $\Rightarrow$  ENERGIA INTERNA DEL SISTEMA

(caratteristica di un sistema)

$$\Delta U = U^{(fin)} - U^{(ini)} = -L_{ad}$$

(non dipende da trasform.)

•  $U$  è definita a meno di una costante (ma non ci interessa perché ci interessa  $\Delta U$ , differenza di en. interna)

• Il "- deriva dalla convenzione:  
 $L > 0$  se **COMPIUTO DAL SISTEMA**  
 $L < 0$  se **SUBITO (COMPIUTO SUL) SISTEMA**

• **ESITO TRASF. ADIABATICA** : **VARIAZIONE TEMPERATURA** del sistema

$\Rightarrow$  si osserva che  $\Delta T \propto L_{ad}$

$\Rightarrow$  Se si esegue una trasformazione con interazione solo termica (volume cost) che comporti una variazione  $\Delta T$ , diremo che il sistema ha scambiato un calore  $Q = \Delta U = -L_{ad}$

lavoro adiabatico che produce la stessa variazione  $\Delta T$

( $\Rightarrow$  DEF. CALORE SCAMBIAZO)

• CALORIMETRIA  $\rightarrow$   $Q \propto \Delta T$   
 $L_{ad} \propto \Delta T$

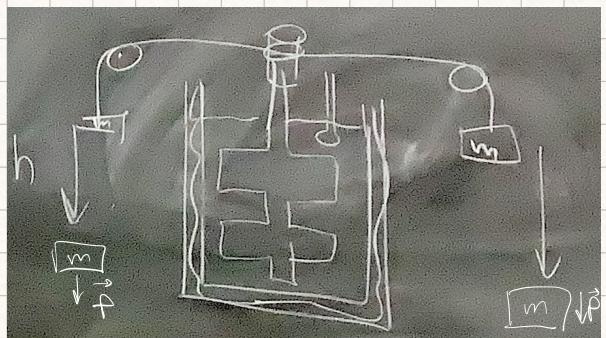
**PRINCIPIO DI EQUIVALENZA TRA CALORE E LAVORO**:  $Q = \Delta U = -L_{ad}$

$$[Q] = [L] = [E] = [U] = \text{J}$$

## EQUIVALENTE MECCANICO DELLA CALORIA

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

(fattore di conversione)



Per un certo  $h$ :  $T_1 \rightarrow T_2$

$$\Delta = E_K + L'$$

$L'$  sul sistema acqua:  $L' = L - E_K$

$$Q = m C_{H_2O} \Delta T$$

Aumento temperatura,  $Q$  invariato  $\Rightarrow$  LAV. ADIABATICO

$\Rightarrow$  CALORE, LAVORO = forme diverse di energia scambiata

## 1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

In una trasformazione term. che comporti INT. MECCANICA (scambio di energia a livello macroscopico,  $L$ ) e INT. TERMICA (scambio di energia a livello microscopico,  $Q$ ) si osserva che:

$$\Delta U = Q - L$$

$\hookrightarrow$  lavoro compiuto dal sistema

- $U$  = funz. stato
- $Q, L$  dipende da trasformazione ( $\neq$  funz. stato)
- 1° principio = bilancio di energia (livello di energie immagazzinate nel sistema)
- $U$  legata aspetti microscopici del sistema

Considerando SISTEMA DI N PUNTI :  $\Delta E_K = L = L_c + L_{nc}$

$$E_K = \frac{1}{2} M v_{cm}^2 + E'_K$$

$$L_c = -\Delta U^{(int)} - \Delta U^{(ext)}$$

$$\Rightarrow t. FORZE VIVE: \Delta \left( \frac{1}{2} M v_{cm}^2 + E'_K + U^{(int)} + U^{(ext)} \right) = L_{nc}$$

ENERGIA INTERNA DEL SISTEMA

$$\cancel{\Delta \left( \frac{1}{2} M v_{cm}^2 \right)} + \Delta U + \cancel{\Delta U^{(ext)}} = Q - L$$

$\cancel{\Delta U^{(ext)}}$  trascurabile  $\hookrightarrow$  anche interaz. non meccaniche

$$\begin{aligned} * & \left\{ \begin{array}{l} v_{cm} = 0 \quad \text{in generale} \\ \Delta U^{(ext)} = M g \Delta Z_{cm} \quad \text{variaz. quote cm} \end{array} \right. \\ & \Delta U^{(ext)} \approx 0 \end{aligned}$$

- FORMA INFINITESIMA DEL 1° PRINCIPIO:  $\Delta U = Q - L \Rightarrow dU = dQ - dL$

## GAS PERFETTO

DEF GAS  $\begin{cases} \text{NO volume, NO forza propria} \\ \text{facilmente compressibile} \end{cases}$

STATO DEL GAS descritto da valori di PRESSIONE  $p$ , VOLUME  $V$ , TEMPERATURA  $T$

(Legge di Stevino) dipende da profondità  
ma densità <<  
 $\Rightarrow$  variaz.  $p$  trascurabile

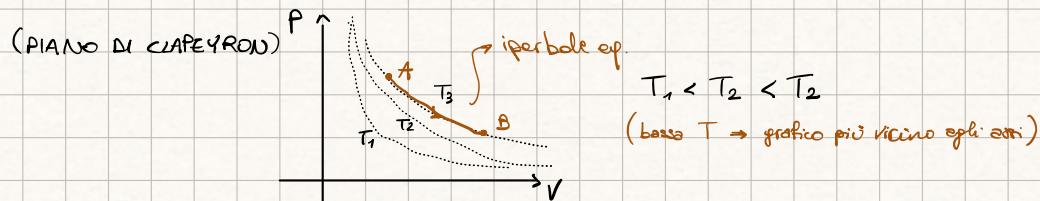
(uniforme, uguale in t punti)

• I GAS in condizioni di BASSA PRESSIONE, BASSA DENSITÀ, ALTA TEMPERATURA si comportano allo stesso modo  $\Rightarrow$  GAS IN CONDIZIONI IDEALI  $\Rightarrow$  GAS "PERFETTO"

## EQUAZIONE DI STATO DEL GAS PERFETTO:

$\rightarrow$  IN CONDIZIONI IDEALI:

• LEGGE DI BOYLE: in una tratt. isoterma ( $T = \text{cost}$ )  $\rightarrow pV = \text{cost}$

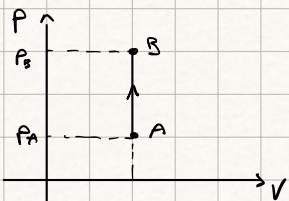


• LEGGI DI GAY-LUSSAC: - a volume cost (isocora)

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

$t$  temperatura

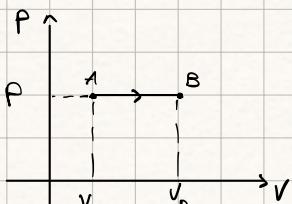
$p_0$  pressione a  $t = 0^\circ\text{C}$



- a pressione cost (isobara)  $\Rightarrow V = V_0 (1 + \alpha t)$

$t$  in Celsius

$V_0$  volume per  $t = 0^\circ\text{C}$



$$\Rightarrow \text{in condizioni ideali} : \alpha = \beta = \frac{1}{273,15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$P = P_0 \beta \left( t + \frac{1}{\beta} \right) \quad \approx V = \text{cost}$$

$$V = V_0 \beta \left( t + \frac{1}{\beta} \right) \quad \approx P = \text{cost}$$

TEMPERATURA

$$\Rightarrow \text{introdurre NUOVA SCALA DI TEMPER.} : T = t + \frac{1}{\beta} = t + 273,15 \quad \text{SCALA KELVIN}$$

$$\Rightarrow P = P_0 \beta T \quad \approx V = \text{cost}$$

$$V = V_0 \beta T \quad \approx P = \text{cost}$$

- $T$  sempre  $> 0$
- a  $T=0 \text{ K}$  ( $0$  assoluto) :  $P=0$ ,  $V=0 \Rightarrow$  TEMPERATURA LIMITE

### LEGGE DI AVOGADRO :

in condizione di  $P$  e  $T$  fissati lo stesso num. di mol. di gas diversi occupa lo stesso  $V$ .

$\Rightarrow$  non dipende da massa del gas, ma num. di molecole

$\Rightarrow$  in condiz. standard :  $P_0 = 1 \text{ atm}$ ;  $T_0 = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$

1 mole di gas occupa  $V_m = 22,4 \text{ l} = 22,4 \text{ dm}^3 = 0,0224 \text{ m}^3$  (VOLUME MOLARE)

Considerando  $n$  mol. di gas, in cond. standard :

$$\begin{cases} P_0 = 1 \text{ atm} \\ T_0 = 273,15 \text{ K} \\ V = n V_m \end{cases}$$

per  $T$  generica :

$$\begin{cases} T \\ V \\ P = P_0 \beta T \end{cases}; \quad \begin{cases} T \\ P_0 \\ V = V_0 \beta T \end{cases}$$

$$\Rightarrow PV = \text{cost} = (P_0 \beta T) V_0 = P_0 (V_0 \beta T)$$

$$\begin{cases} PV = P_0 (n V_m \beta T) = n RT \\ R = P_0 V_m \beta = 1 \text{ atm} \frac{22,4 \text{ l/mol}}{273,15 \text{ K}} = 0,082 \frac{\text{atm l}}{\text{mol K}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} PV = P_0 (n V_m \beta T) = n RT \\ R = P_0 V_m \beta = 1 \text{ atm} \frac{22,4 \text{ l/mol}}{273,15 \text{ K}} = 0,082 \frac{\text{atm l}}{\text{mol K}} \end{cases}$$

EQ. DI STATO DEL GAS PERFETTO :

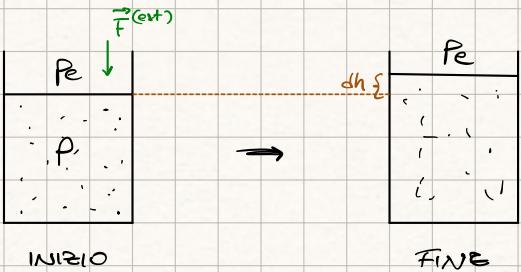
$$PV = nRT$$

COSTANTE UNIVERSALE DEL GAS PERFETTO  
 $L_{\text{gas perfetti}}$

$$\text{Nel S.I. : } \begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 1,013 \text{ Pa} \\ 1 \ell &= 10^{-3} \text{ m}^3 \end{aligned} \Rightarrow R = 8,31 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$\Rightarrow p, V, T$  non sono indipendenti tra loro

## LAVORO DI UN GAS



Per il pistone :

$$dE_K = \delta \tilde{L} = \delta L^{(\text{ext})} + \delta L_{\text{gas}}$$

$$dE_K = 0 \quad (\text{inizio : fermo ; fine : fermo})$$

$$\begin{aligned} \delta L_{\text{gas}} &= -\delta L^{(\text{ext})} = -\vec{F}^{(\text{ext})} \cdot d\vec{r} = \\ &= -F^{(\text{ext})} dh (-1) = F^{(\text{ext})} \cdot dh = P_e S dh \end{aligned}$$

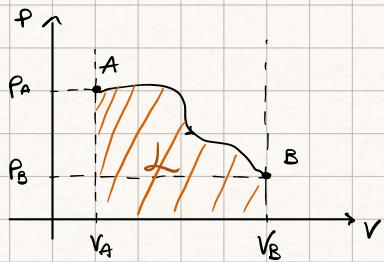
↑ Sezione cilindro

↑ incremento di volume di un gas

pressione esterna

$$\text{Per un gas in generale : } \delta L = P_e dV$$

$\rightarrow$  In particolare se trasf. REVERSIBILE :



$$P_e = P \Rightarrow \delta L = P dV$$

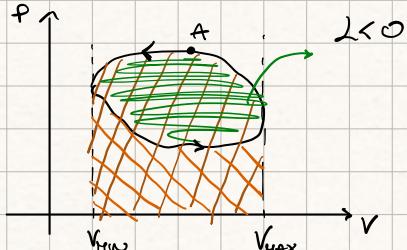
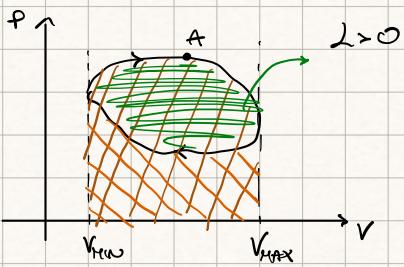
pressione del gas

$$\delta_{AB} = \int_A^B \delta L = \int_{V_A}^{V_B} P dV$$

! solo se REVERSIBILE

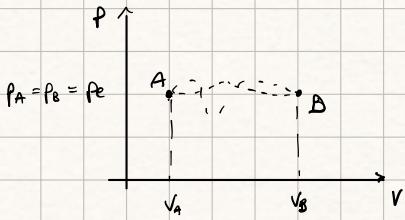
$\delta L > 0 \Leftrightarrow$  da sx a dx  
 $\delta L < 0 \Leftrightarrow$  da dx a sx (diminuzione V)

$\Rightarrow$  TRASF. CICLICA



$\Rightarrow$  se trasformaz. **IRREVERSIBILE** :  $p \neq p_e$   $\rightarrow \delta L = \underline{p_e dV}$   
 pressione esterna

• se  $p_e = \text{cost}$  : **LAVORO CONTRO  $p_e$  cost**  $L_{AB} = p_e \Delta V = p_e (V_B - V_A)$

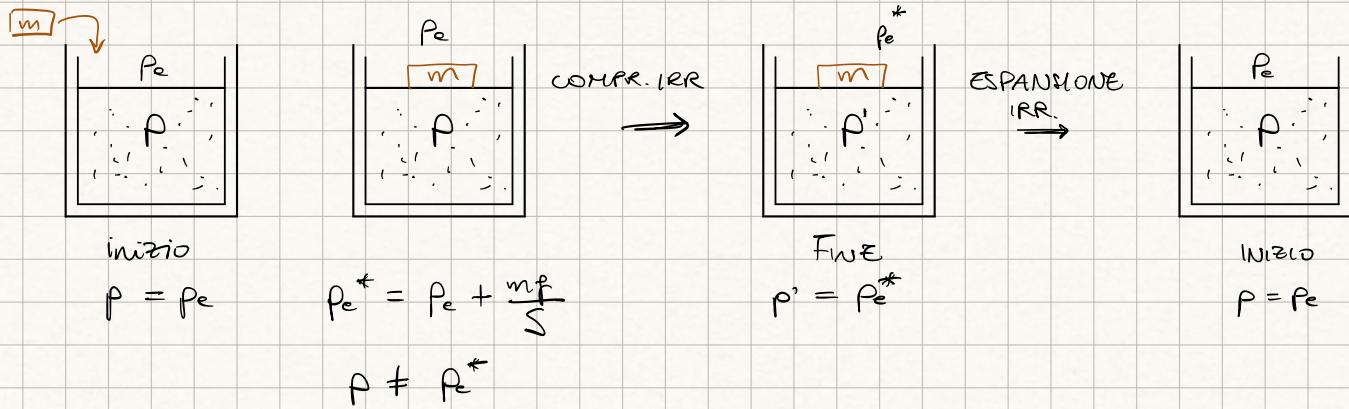


• se è **ADIABATICA** :  $\delta Q = 0$

$$1^{\circ} \text{ principio} \Rightarrow dU = \delta Q - \delta L \Rightarrow \delta L = -dU$$

$$\Rightarrow L_{AB} = -\Delta U = U_A - U_B$$

• **COMPRESSEIONE IRR.**



$$\text{DA INIZIO} \rightarrow \text{FINE} : L = p_e^* (V_{f_e} - V_{i_e}) < 0$$

$$\text{DA FINE} \rightarrow \text{INIZIO} : L' = p_e (V_{i_e} - V_{f_e}) > 0$$

$$\Rightarrow L + L' \neq 0 \Rightarrow |L| > |L'|$$

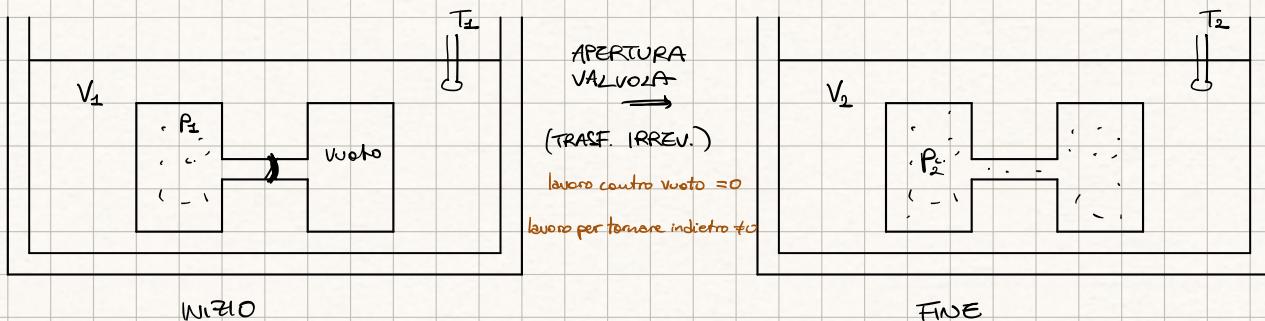
(AMB. non è tornato a prima)

↪ lavoro restituito all'amb. durante l'espansione

↪ lavoro compiuto dall'AMB per comprimere

# ENERGIA INTERNA DI UN GAS PERFETTO

→ ESPERIMENTO di Joule : espansione libera



$$\text{se} \quad T_2 = T_1 \quad \Rightarrow \quad Q = 0$$

$$P_e = 0 \quad (\text{vuoto}) \quad \rightarrow \quad \delta L = P_e dV = 0 \quad \rightarrow \quad L = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \Delta U = Q - L = 0$$

Quindi :  $\Delta U = 0 \quad \Rightarrow \quad U_1 = U_2$   
 (energia interna non è cambiata)

$P_1 \rightarrow P_2$  } cambiano  
 $V_1 \rightarrow V_2$   
 $T_1 = T_2$  → l'unico che non cambia  
 $U$  depende solo da  $T$

$$U = U(p, V, T, \dots) \quad \Rightarrow \quad U = U(V, T)$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad \Rightarrow \quad 0 = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

↑  
 $(dU=0, dT=0, dV \neq 0)$

per un gas perfetto :  $U = U(T)$

per un gas reale :  $U = U(T, V)$

Calcoliamo  $\Delta U$  :

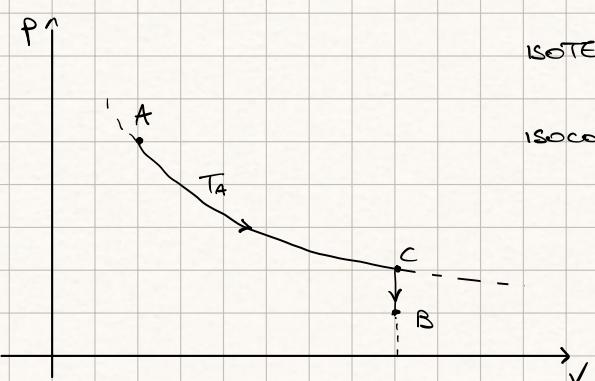
$$? \underline{\Delta U} = U_B - U_A$$

funz. di stato

(q.s trasform.)

DA  $A \rightarrow B$  : ISOTERMA + ISOCORA

$$\Delta U = U_B - U_A = U_B - U_C + U_C - U_A = \Delta U_{BC} + \cancel{\Delta U_{CA}}$$



ISOTERMA  $A \rightarrow C \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$  →  $T_C = T_A \rightarrow U_C = U_A \rightarrow \Delta U_{CA} = 0$

ISOCORA  $C \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$  →  $d_{CB} = 0 \rightarrow \Delta U_{CB} = (Q)_V$

↳ volume cost

$$\Rightarrow \Delta U = U_B - U_A = U_B - U_C = (Q_{\text{ca}})_V$$

$$Q_{\text{ca}} = n \int_{T_A}^{T_B} C_V dT = n \int_{T_A}^{T_B} C_V dT$$

$$\Delta U_{AB} = n \int_{T_A}^{T_B} C_V dT \quad | \text{ nei gas perfetti } C_V \text{ non dipende da } T$$

$$\Rightarrow \Delta U = n C_V \Delta T \quad *$$

$\Rightarrow$  in termini infinitesimi:

$$dU = n C_V dT$$

$$* \quad U = U(T) = n C_V T + \text{cost}$$

## CALORE

1° principio  $\Rightarrow$  Per una trasformaz. gass:  $\delta Q = dU + \delta L$   
 $\delta Q = n C_V dT + p_e dV$

calore molar:  $c = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} \quad \Rightarrow \quad \delta Q = n c dT$

| dipende dalla trasformazione

In particolare:

- se TRASF. ISOCORA:  $C_V = \frac{1}{n} \frac{(\delta Q)_V}{dT} \quad (dV=0)$
- se TRASF. ISOBARA:  $C_P = \frac{1}{n} \frac{(\delta Q)_P}{dT} \quad (dp=0)$

} ? che relazione  
hanno (MAYER)

TRASF. ISOBARA ( $dp=0$ ):  $(\delta Q)_P = n C_V dT + p dV$   
 $(\delta Q)_P = n C_P dT$

$$\Rightarrow n C_P dT = n C_V dT + p dV \quad *$$

(EQ. DI STATO DEL GAS)  $pV = nRT \rightarrow d(pV) = d(nRT) \rightarrow \cancel{V dp} + p dV = nR dT$   
 $\cancel{dp=0} \rightarrow p dV = nR dT$

\*  $nC_P dT = nC_V dT + nR dT \rightarrow C_P = C_V + R \quad \text{RELAZIONE DI MAYER}$

• Per un gas perfetto MONOATOMICO:  $C_V = \frac{3}{2} R \rightarrow C_P = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R$

• Per un gas perfetto BIATOMICO:  $C_V = \frac{5}{2} R \rightarrow C_P = \frac{7}{2} R$

| ! solo se i due atomi sono a distanza fissa

**PRINCIPIO DELL'EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA**:  $\frac{1}{2}$  grado di libertà  $\Rightarrow$  1 contributo pari a  $\frac{1}{2} R$  al calore molare  $C_V$

• GAS MONOATOMICO :  $\ell = 3$  ( $x, y, z$ )  $\Rightarrow C_V = \frac{\ell}{2} R = \frac{3}{2} R$

• GAS BIATOMICO :  $\ell = 5$   $\Rightarrow C_V = \frac{\ell}{2} R = \frac{5}{2} R$

↳ 3 traslazionali

2 rotazionali

(+ 1 vibrazionale, se distanza non fissa)

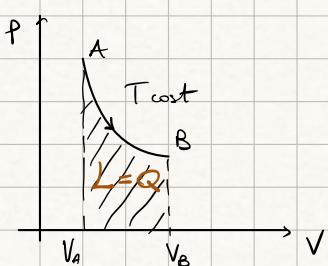
$$\Rightarrow U = \ell \left( \frac{1}{2} k_B T \right) \cdot N ; \quad k_B \text{ COST. DI BOLTZMANN} = \frac{R}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

↳ numero di elementi (atomi)

**EQUIPART. DI U**: L' a ogni grado di libertà compete una quantità di  $\frac{1}{2} k_B T$  di energia (cinetica se monoatomico)

## TRASFORMAZIONI PRINCIPALI :

- **ISOTERMA** :  $T \text{ cost}$   $\Rightarrow \Delta U = 0$ ;  $L = Q$

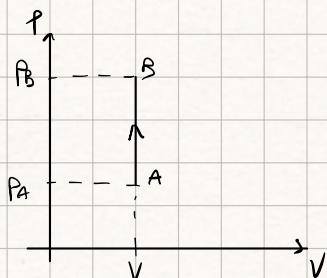


$$L = \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} = Q$$

(EQ. STATO)

$$P_A V_A = nRT = P_B V_B \rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{P_A}{P_B}$$

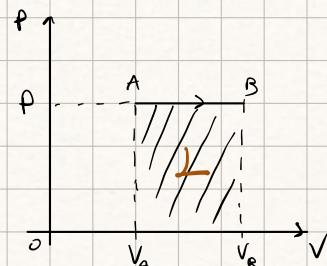
- **ISOCORA** :  $V \text{ cost}$   $\Rightarrow L = 0$



$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{T_A}{T_B}$$

$$\Delta U = (Q)_V = n C_V \Delta T = n C_V (T_B - T_A)$$

- **ISOBARA** :  $P = \text{cost}$



$$\Rightarrow L = \int_{V_A}^{V_B} P dV = PAV = P(V_B - V_A)$$

$$(Q_P) = \Delta U + L = n C_V \Delta T + P \Delta V =$$

$$= n C_V \Delta T + P V_A \left( \frac{V_B}{V_A} - 1 \right) = n C_V \Delta T + P V_A \left( \frac{T_B}{T_A} - 1 \right)$$

$$= n C_V \Delta T + \left( \frac{P V_A}{T_A} \right) \Delta T = n C_V \Delta T + \frac{n R T_A}{T_A} \Delta T$$

$$= n (C_V + R) \Delta T = n C_P \Delta T$$

vale in generale

$$\text{ENTALPIA} : H = U + pV = U(T) + nRT = H(T)$$

↳ funz. di stato

↳ dipende da T

[S]

$$\rightarrow dH = dU + pdV + Vdp = dU + \cancel{dV} = (\delta Q)_p = nC_p dT$$

~~$\delta L$~~       isobara

$$\rightarrow Q = \Delta H$$

$$\Rightarrow C_p = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT}; \quad C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}$$

- ADIABATICA :  $\delta Q = 0$

$$\rightarrow dU = \cancel{\delta Q} - \delta L = -\delta L$$

$$\rightarrow \delta L = -dU$$

$$L = -nC_V(T_B - T_A)$$

se REVER. delle IRR.

• se REVERSIBILE :

EQ DELLA TRASFORM.

(legame tra var di stato)

$$dU = -\delta L \quad \text{= per reversible}$$

$$nC_V dT = -pdV \Rightarrow nC_V dT = -\frac{nRT}{V} dV *$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$\text{separ. variab. *} \quad C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \Rightarrow \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln \frac{T_B}{T_A} = \left( -\frac{R}{C_V} \right) \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{T_B}{T_A} = \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{-\frac{R}{C_V}} \Rightarrow \frac{T_B}{T_A} = \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{-\frac{R}{C_V}} \Rightarrow T_B V_B^{\frac{R}{C_V}} = T_A V_A^{\frac{R}{C_V}}$$

In generale :

$$TV^{\frac{R}{C_V}} = \text{cost}$$

JHAYER

$$\Rightarrow TV^{\frac{C_P - C_V}{C_V}} = \text{cost}$$

$$\Rightarrow TV^{\left(\frac{C_P}{C_V}\right)-1} = \text{cost}$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma$$

$$= \frac{5}{3} \quad \text{MONOATOMICO}$$

$$= \frac{7}{5} \quad \text{BIATOMICO}$$

$$\Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{cost}$$

$$\Rightarrow \text{considerando } T = \frac{PV}{nR} :$$

$$\frac{PV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{cost}$$

$$\Rightarrow PV^\gamma = \text{cost}$$

$$\Rightarrow \text{considerando } V = \frac{nRT}{P} :$$

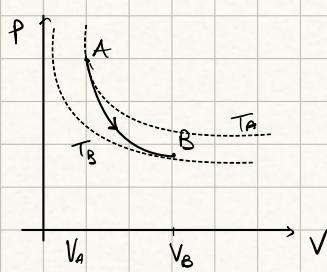
$$T \left( \frac{nRT}{P} \right)^{\gamma-1} = \text{cost}$$

$$\Rightarrow T^\gamma P^{\gamma-1} = \text{cost}$$

CONSEGUENZE:

⇒ ESPANSIONE ADIAB. REVERS.

$$PV^\gamma = \text{cost} \rightarrow P = \frac{\text{cost}}{V^\gamma} ; \gamma > 1$$



ISOTERMA

$$PV = \text{cost}$$

$$P = \frac{\text{cost}}{V}$$

$$\rightarrow T_B < T_A$$

perché adiabatica:  $Q=0$

$$\Rightarrow \Delta U = -L$$

⇒ espansione:  $L > 0 \Rightarrow \Delta U < 0$

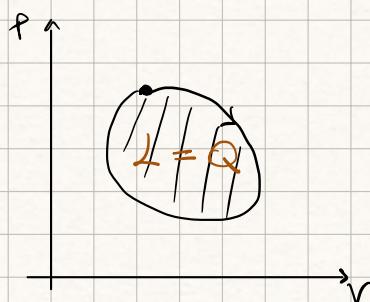
$$\Rightarrow \Delta T \propto \Delta U \Rightarrow \Delta T < 0$$

- TRASF. CICLICHE

STATO FIN - STATO INIZ.

$$\Delta U = 0$$

$$L = Q$$



• se  $L > 0$  : CICLO PERCORSO IN SENSO ORARIO ↗

⇒ CICLO TERMICO  
MACCHINA TERMICA

↳ produce lavoro a fronte di calore assorbito

$$\Rightarrow \text{RENDEIMENTO} : \eta = \frac{L}{Q_{\text{ass}}} = \frac{Q}{Q_{\text{ass}}} = \frac{Q_{\text{ass}} + Q_{\text{ced}}}{Q_{\text{ass}}} = 1 + \frac{Q_{\text{ced}}}{Q_{\text{ass}}} \quad \begin{cases} > 0 \\ < 1 \end{cases}$$

• se  $L < 0$  : CICLO PERCORSO IN SENSO ANTIORARIO ↘

⇒ CICLO FRIGORIFERO  
MACCHINA FRIGORIFERA

↳ assorbe calore a fronte di un lavoro fornito

$$\Rightarrow \text{EFFICIENZA FRIGORIFERA} : E = \frac{Q_{\text{ass}}}{|L|} = \frac{Q_{\text{ass}}}{|Q_{\text{ass}} + Q_{\text{ced}}|}$$

$$L = Q = Q_{\text{ced}} + Q_{\text{ass}} < 0$$

- TRASF. POLITROPICHE :  $C = \text{cost}$  (costante molare)

EQ. TRASFORM. :  $dQ = dU + dL = nC_VdT + p dV \quad (\text{1}^{\circ} \text{ pr.})$   
 $dQ = nC dT$

$$\Rightarrow nC dT = nC_V dT + p dV \Rightarrow n(C - C_V) dT = p dV$$

eq. stato :  $T = \frac{pV}{nR} \Rightarrow dT = \frac{1}{nR} d(pV) = \frac{1}{nR} (pdV + Vdp)$

$$\Rightarrow \frac{n(C - C_V)}{nR} (pdV + Vdp) = pdV \Rightarrow Vdp = \frac{R}{C - C_V} pdV - pdV$$

$$\Rightarrow Vdp = \frac{R - C + C_V}{C - C_V} pdV \Rightarrow Vdp = \frac{C_p - C}{C - C_V} pdV$$

separ. variab.  $\Rightarrow \int \frac{dp}{P} = \frac{C_p - C}{C - C_V} \int \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln P = \left( \frac{C_p - C}{C - C_V} \right) \ln V + \text{cost}$

$$\Rightarrow \ln P = \ln V^{\frac{C_p - C}{C - C_V}} + \text{cost} \Rightarrow e^{\ln P} = e^{\ln V^{\frac{C_p - C}{C - C_V}} + \text{cost}}$$

$$\Rightarrow e^{\ln P} = e^{\ln V^{\frac{C_p - C}{C - C_V}}} \cdot e^{\text{cost}} \Rightarrow P = V^{\frac{C_p - C}{C - C_V}} \cdot C \xrightarrow{\text{costante}} PV^{\frac{C_p - C}{C - C_V}} = \text{cost}$$

$$\frac{C - C_V}{C_p - C} = \gamma ; \quad PV^\gamma = \text{cost}$$

↳ in cui sono racchiuse le altre trasform. al variare di  $\gamma$

- ADIABATICA :  $dQ = 0 \Rightarrow C = 0 \Rightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \gamma \Rightarrow PV^\gamma = \text{cost}$

-  $\gamma = 0$  :  $P = \text{cost}$   $\Rightarrow$  ISOBARA ;  $C = C_V$

-  $P^{\frac{1}{\gamma}} V = \text{cost}$  :  $\gamma \rightarrow +\infty \xrightarrow{P^{\frac{1}{\gamma}} \rightarrow 1} V = \text{cost} \Rightarrow$  ISOCORA ;  $C \rightarrow C_V$

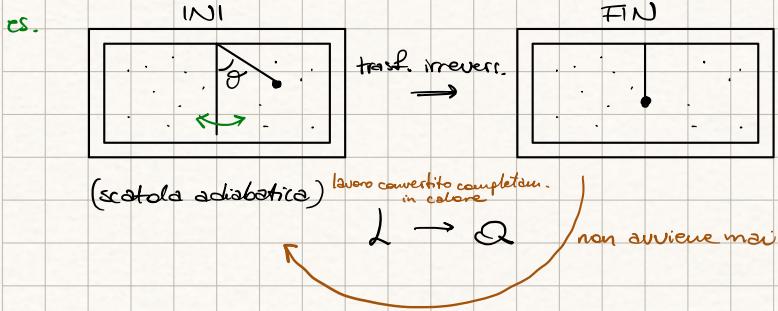
- ISOTERMA :  $PV = \text{cost} \Rightarrow \gamma = 1 \rightarrow \frac{C - C_V}{C_p - C_V} = 1 \quad \text{per } C \rightarrow +\infty$

$\gamma$	TRASF.
$\gamma$	ADIABATICA
0	ISOBARA
$\rightarrow +\infty$	ISOCORA
1	ISOTERMA

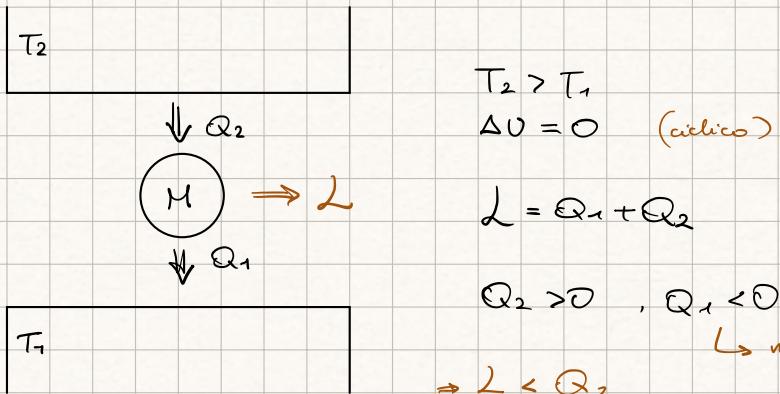
## 2° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

TRASF.

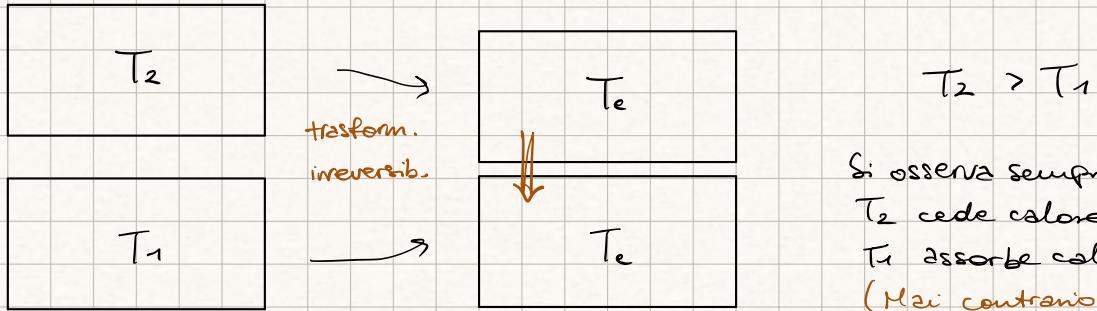
- SPONTANEE
- REVERSIBILI
- IRREVERSIBILI



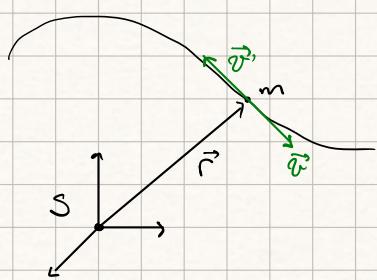
### es. MACCHINA TERMICA



### es.



### DESCRIZIONE MECCANICA DEL SISTEMA



$$S \rightarrow \vec{r}; t$$

(inversione temporale)

$$S' \rightarrow \vec{r}', t' = -t$$

$$\Rightarrow \vec{r}'(t') = \vec{r}(-t)$$

$$\Rightarrow \vec{v}'(t') = \frac{d\vec{r}'}{dt'} = \frac{d\vec{r}}{d(-t)} = - \frac{d\vec{r}}{dt} = - \vec{v}(-t)$$

$$\Rightarrow \vec{\alpha}'(t') = \frac{d\vec{v}'}{dt'} = \frac{d[-\vec{v}(-t)]}{d(-t)} = \vec{\alpha}(-t)$$

$$\Rightarrow \vec{F} = m\vec{a} = m\vec{a}$$

Le leggi fisiche sono invarianti per inversione temporale

**PARADOSSO** : non avviene in termodinamica : **NO trasformazioni inverse** (attualmente improbabili)  
 → coinvolge troppi elementi

} MECCANICA STATISTICA

## ENUNCIATI II PRINCIPIO < osservazione sperimentale

1) KELVIN-PLANCK : Non è possibile una trasf. in cui come unico risultato vi sia la trasf. in lavoro del calore scambiato a temperat. cost.

$$L = Q \quad \text{assorbito da un unico termostato}$$

es.



CICLO MONOTERMO

Non esiste → viola l'enunciato

! occorre sempre lavorare tra due temperature diverse per produrre lavoro

es. In una trasf. ISOTERMA :  $L = Q > 0$  ⇒ ma questo non è l'unico risultato, infatti si ha anche  $V^{\text{fin}} > V^{\text{ini}}$   
 (non viola il 1° enunciato)

2) CLAUSIUS : Non è possibile una trasf. il cui unico risultato sia il passaggio di calore da una sorgente a  $T$  più piccola a una sorgente a  $T$  maggiore.

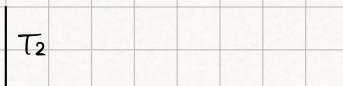
### es. MACCHINA FRIGORIFERA



Non è realizzabile  
 → viola l'enunciato di Clausius

$$T_1 < T_2$$

→ il contrario avviene spontaneamente



$$Q_1 > 0$$

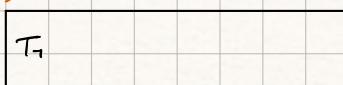
$$Q_2 < 0$$

$$L < 0$$

$$\Delta U = 0$$

$\rightarrow L = Q_1 + Q_2$  (lavoro compiuto sulla macchina)

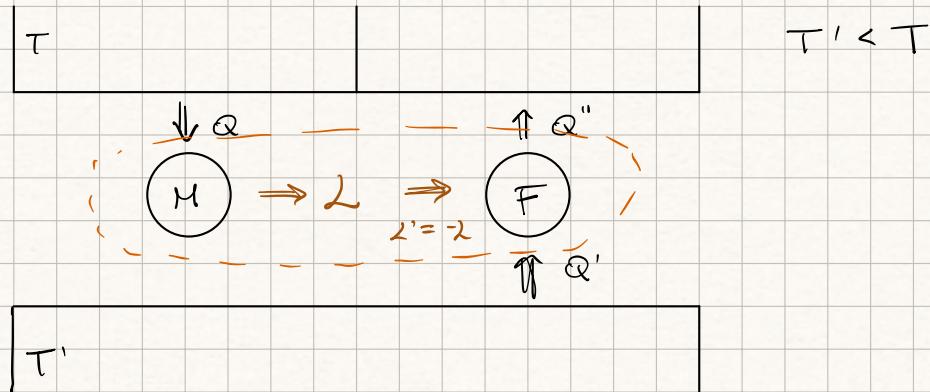
$L \Rightarrow$   
 (bisogna fornire lavoro)



Dimostriamo L'EQUIVALENZA DEI DUE ENUNCIATI

→ per assurdo : neppure uno si neppure anche l'altro

1. Negliamo l'enunciato di K-F : Ciclo monofero possibile



**MACCHINA COMPOSTA** :  $M \oplus F$

$$L_{M \oplus F} = L_M + L_F = L + L' = L - L = 0$$

calore scambiato a  $T \rightarrow Q_{M \oplus F} = Q_M + Q_F = Q + Q'' = -Q' < 0$

calore scambiato a  $T' \rightarrow Q'_{M \oplus F} = Q'_M + Q'_F = 0 + Q' = Q' > 0$

$$U_{M \oplus F} = U_M + U_F$$

\* 1° p. :  $Q = L$

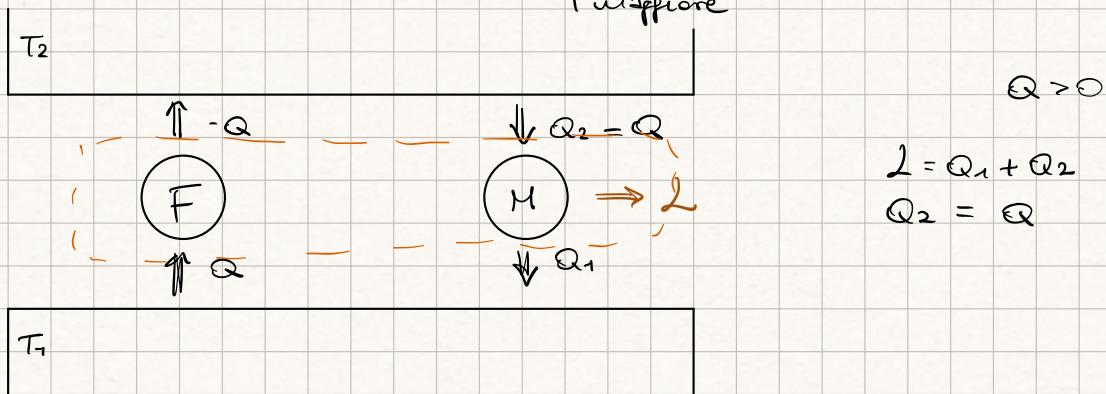
$$L' = -L = Q' + Q''$$

$$-Q = Q' + Q''$$

$$Q + Q'' = -Q'$$

⇒ viola clausius

2. Neghiamo l'enunciato di Cl. :  $\exists$  macchina frig. che assorbe calore da  $T_{minore}$  e cede a  $T_{maggiore}$



$$Q > 0$$

$$\begin{aligned} L &= Q_1 + Q_2 \\ Q_2 &= Q \end{aligned}$$

$$F \oplus M : L_{F \oplus M} = \cancel{L_F} + L_M = L$$

$$T_1 \rightarrow Q_F^{\cancel{F \oplus M}} = Q + Q_1$$

$$T_2 \rightarrow Q_M^{\cancel{F \oplus M}} = -Q + Q_2 = -Q + Q = 0$$

$\Rightarrow$  la macchina assorbe calore solo dalla sorgente  $T_1$ , e produce lavoro  $\Rightarrow$  ciclo MONOTERMO

$\Rightarrow$  viola K-P

✓ dimostrato

## TEOREMA DI CARNOT : DIMOSTRAZIONE (per assurdo)

cicli che scambiano calore con due termostati:

$$\eta_x = \frac{L^x}{Q_2^x} \quad \text{reversibile}$$

$$Q_2^x > 0$$

$$Q_1^x < 0$$

$$L^x > 0$$

$$L^x = Q_1^x + Q_2^x$$

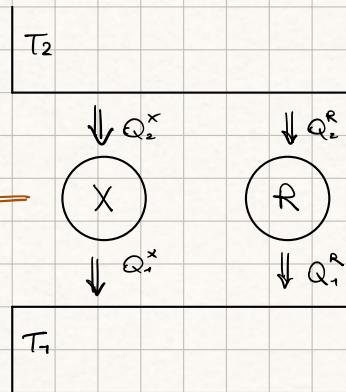
$$\eta_R = \frac{L^R}{Q_2^R} \quad \text{reversibile}$$

$$Q_2^R > 0$$

$$Q_1^R < 0$$

$$L^R > 0$$

$$L^R = Q_1^R + Q_2^R$$



Assumo che  $L^x = L^R$

Supponiamo che il  $\eta_x > \eta_R$   $\Rightarrow Q_2^x < Q_2^R$

Considero  $X \oplus \bar{R}$ :

$\hookrightarrow$  macchina  $\bar{R}$   
che opera al contrario

$$Q_{\bar{R}} = -Q_R$$

$$L^{\bar{R}} = -L^R$$

$$(T_1) Q_1^{\bar{x} \oplus \bar{R}} = Q_1^x + Q_{\bar{R}} = Q_1^x - Q_1^R = 0$$

$$(T_2) Q_2^{\bar{x} \oplus \bar{R}} = Q_2^x + Q_{\bar{R}} = Q_2^x - Q_2^R < 0$$

perciò  $\eta_x > \eta_R \Rightarrow Q_2^x < Q_2^R$  (F)

La macchina composta  $X \oplus \bar{R}$  viola Clausius

$\Rightarrow \eta_R \geq \eta_x$

Le macchine reversibili hanno rendimento maggiore rispetto a tutte le altre macchine operanti tra 2 temperature.

✓ 1° parte

Se anche  $X$  è reversibile: assumendo che  $\eta_R > \eta_x$  si dimostra che la macchina composta  $\bar{X} \oplus R$  viola Clausius

$$\Rightarrow \begin{cases} \eta_R \leq \eta_x \\ \eta_R \geq \eta_x \end{cases}$$

$$\Rightarrow \eta_x = \eta_R$$

✓ 2° parte

### MACHINE DI CARNOT

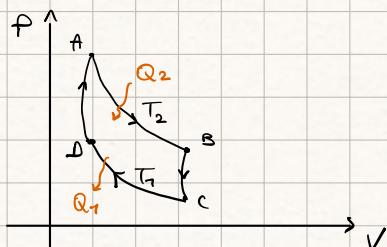
tutte le macchine reversibili operanti tra due temperature hanno lo stesso rendimento:  $\eta_C$  (RENDIMENTO DI CARNOT)

dipende solo dalle temperature a cui operano le macchine ( $T_1, T_2$ )

### CALCOLO RENDIMENTO DI CARNOT $\eta_C$ :

→ CICLO DI CARNOT:

trasformazione di un gas perfetto composta da 2 isoterme e 2 adiabatiche (REVERSIBILI)



$$\eta = \frac{L}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = *$$

$$Q_1 < 0$$

$$Q_2 > 0$$

$$Q_2 = Q_{AB} = L_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} nRT_2 \frac{dV}{V} = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} > 0$$

$$Q_1 = Q_{CD} = L_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} p dV = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} < 0$$

$$\ast \eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{nRT_1 \ln V_D/V_C}{nRT_2 \ln V_B/V_A} = \ast$$

$$B \rightarrow C : \text{adiabatica} \rightarrow pV^r = \text{cost}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{cost} \rightarrow T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \rightarrow T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$$

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

$$D \rightarrow A : \text{adiabatica} \rightarrow T_D V_D^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1} \rightarrow T_1 V_D^{\gamma-1} = T_2 V_A^{\gamma-1} \rightarrow \frac{V_D}{V_A} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

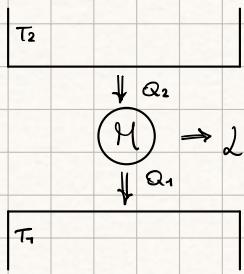
$$\rightarrow \frac{V_D}{V_A} = \frac{V_C}{V_B} \rightarrow \frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$$

$$\ast \eta = 1 + \frac{T_1 \ln V_D/V_A}{T_2 \ln V_B/V_C} = 1 - \frac{T_1 \ln V_D/V_A}{T_2 \ln V_B/V_A} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

RENDIMENTO DI QLS MACCHINA REVERSIBILE OPERANTE TRA DUE TEMPERATURE (MACC DI CARNOT)

↳ qls altra macchina opera con  $\eta$  minore rispetto  $\eta_C$

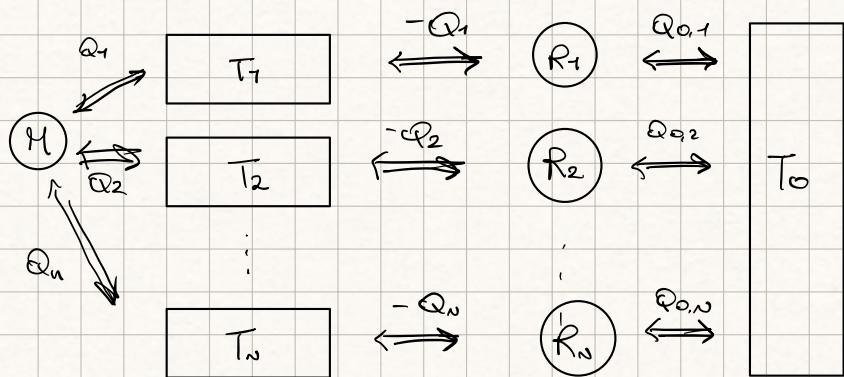
## DISUGUAGLIANZA DI CLAUSIUS



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

$$\Rightarrow \cancel{1 + \frac{Q_1}{Q_2}} \leq \cancel{1 - \frac{T_1}{T_2}} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} \leq -\frac{Q_2}{T_2}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \begin{matrix} \Leftarrow \\ \text{se REV} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \Leftarrow \\ \text{se IRREV.} \end{matrix}$$



$H \bigoplus_i^N R_i$  scambia calore solo con  $T_0$

esegue un CICLO MONOTERMO  
per k-U: no lavoro  
 $\Rightarrow Q_o = L \leq 0$

$$Q_o = \sum_i^N Q_{o,i}$$

$$\cancel{\forall R_i :} \quad -\frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_{o,i}}{T_0} = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_{o,i} = T_0 \frac{Q_i}{T_i}$$

per H vale

$$\Rightarrow \sum_i^N T_0 \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_i^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

temperat. a cui viene scambiato  $Q_i$

Se in più  $H$  è REVERSIBILE:  $\bar{H} \bigoplus_i^N R_i$  esegue ciclo monotermo con  $T_0$

$$\Rightarrow Q'_i \leq 0 \quad \text{per k-P}$$

$$\Rightarrow Q'_o = \sum_i^N (-Q_{o,i}) \leq 0 \quad \Rightarrow \quad Q'_o = \sum_i^N \left( -T_0 \frac{Q_i}{T_i} \right) \leq 0$$

$$\Rightarrow \sum_i^N \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 \quad \text{se } H \text{ è REV.}$$

Quindi: se  $H$  è REV:

$$\begin{cases} \sum_i^N \left( \frac{Q_i}{T_i} \right) \leq 0 \\ \sum_i^N \left( -\frac{Q_i}{T_i} \right) \geq 0 \end{cases} \Rightarrow \sum_i^N \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

DISUG. DI CLAUSIUS

$$\Rightarrow \sum_i^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \left\{ \begin{matrix} = & \text{se REV} \\ < & \text{se IRR} \end{matrix} \right.$$

## TRASF. CICLICA

$\delta Q$  a temperatura  $T$

$$\Rightarrow \int \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

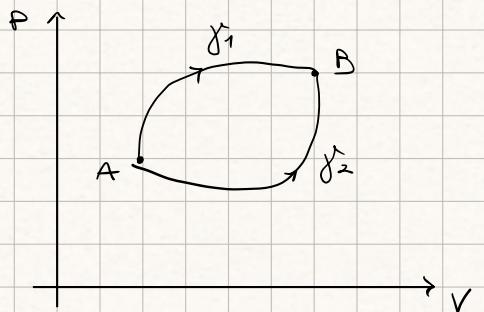
integrale su un ciclo

$\Rightarrow$  INTEGRALE DI CLAUSIUS

= se CICLO REV  
< se CICLO IRR

## ENTROPIA

= funzione di stato



$f_1, f_2$  TRASF. REVERSIBILI

$f_1 \oplus f_2$  è un CICLO REVERSIBILE

$$\Rightarrow \int_{f_1 \oplus f_2} \frac{\delta Q}{T} = 0 = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{\delta Q}{T} - \int_A^{f_2} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \int_A^{f_1} \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

perché  $f_1, f_2$  generiche,  $\int_A^B \frac{(\delta Q)_{REV}}{T}$  non dipende da trasform. rev. che unisce A e B (dipende solo da A, B)

$\Rightarrow$  È possibile definire una funzione di stato

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{(\delta Q)_{REV}}{T}$$

ENTROPIA DEL SISTEMA (Fuz. stato)

↳ definita a meno di una costante

Per calcolare  $\Delta S$  si esegue l'integrale di Clausius lungo una qualsiasi trasformaz. reversib. che unisce A con B

$S$  = grandezza **estensiva**

$$\Rightarrow SIST = SIST_1 \oplus SIST_2 \oplus SIST_3 \oplus \dots \oplus SIST_n$$

$$\Rightarrow \Delta S_{SIST} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \dots + \Delta S_n$$

SIST	1	2	3	- - - - -	1 N
------	---	---	---	-----------	-----

$$T_1 = T_2 = T_3 = \dots = T_N$$

Per sest  $j$ :  $\delta Q_j = \delta Q_j^{(ext)} + \sum_{i \neq j}^N \delta Q_{ij}$

$$\Rightarrow dS_j = \frac{\delta Q_j}{T_j} = \frac{\delta Q^{(ext)} + \sum_{i \neq j}^N \delta Q_{ij}}{T}$$

$$\Rightarrow dS = \sum_j^N dS_j = \frac{\sum_j^N \delta Q_j^{(ext)}}{T} + \cancel{\sum_j^N \delta Q_{ij}} = \frac{\delta Q^{(ext)}}{T}$$

Variazione dell'entropia totale

$$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{(\delta Q)_{REV}}{T}$$

calore scambiato

in modo reversibile

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

$$\Rightarrow \begin{cases} (\delta Q)_{REV} = T dS & \text{con var. entropia} \\ (\delta Q)_{REV} = dU + p dV & \text{L° pr.} \\ (\delta Q)_{REV} = n c dT & \text{calore mol.} \end{cases}$$

CALCOLO  $\Delta S$ :

- Per un termostato a temp.  $T$ :

Quando scambia  $Q$ :  $\Delta S = \int \frac{(\delta Q)_{REV}}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T}$

- TRASF. CICLICA:

$$\Delta S_{sist} = 0 \Rightarrow \Delta S_{universo} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} = \Delta S_{amb}$$

- TRASF. ISOTERMA

$$\Delta S = \int_A^B \frac{(\delta Q)_{REV}}{T} = \int_A^B \frac{p}{T} dV = nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$pV = nRT$

- ISOCOPRA:

$$\Delta S = \int_A^B \frac{(\delta Q)_{REV}}{T} = \int_A^{T_B} \frac{n c_v dT}{T} = n c_v \ln \frac{T_B}{T_A}$$

$\delta Q = n c_v dT$

- ISOBARA :

$$(\delta Q)_{REV} = n c_p dT$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_A^B \frac{(\delta Q)_{REV}}{T} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{n c_p dT}{T} = n c_p \ln \frac{T_B}{T_A}$$

- TRASF. GENERICA DI UN GAS PERFETTO

$$\Delta S = \int_A^B \frac{(\delta Q)_{REV}}{T} \stackrel{\text{z° pr.}}{=} \int_A^B \frac{(dU + \delta Q)_{REV}}{T} = \int_A^B \frac{n c_v dT + P dV}{T} = n c_v \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} + \int_A^B \frac{P}{T} dV \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S = n c_v \ln \frac{T_B}{T_A} + n R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

→ si può calcolare la var. di entropia conoscendo 2 var. di stato dello stato iniziale e finale.

- PER UN FLUIDO O UN SOLIDO :

si assume  $dV = 0$

$$\delta Q = m c_s dT$$

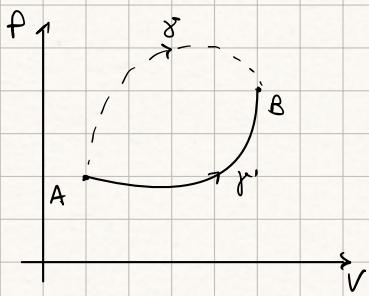
$$\Rightarrow \Delta S = \int_A^B \frac{m c_s dT}{T} = m \int_{T_A}^{T_B} \frac{c_s(T) dT}{T}$$

- PER UN CAMBIAMENTO DI FASE :

↳ processo isotermico e reversibile

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{m \lambda}{T}$$

# PRINCIPIO DI ACCRESCIMENTO DI S



$\gamma$  IRR. da  $A \rightarrow B$   
 $\gamma'$  REV.

$\gamma + \bar{\gamma}$  CICLO IRREVERSIBILE

$$\int \frac{dQ}{T} < 0 \quad (\text{IRR})$$

$$\Rightarrow \int_{A^{\text{IRR}}}^B \frac{(SQ)_{\text{IRR}}}{T} + \int_{B^{\text{REV}}}^{A^{\text{REV}}} \frac{(SQ)_{\text{REV}}}{T} < 0$$

$$\Rightarrow \int_{A^{\text{IRR}}}^B \frac{(SQ)_{\text{IRR}}}{T} - \underbrace{\int_{A^{\text{REV}}}^{B^{\text{REV}}} \frac{(SQ)_{\text{REV}}}{T}}_{\Delta S = S_B - S_A} < 0$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{(SQ)_{\text{IRR}}}{T} < \Delta S \quad \text{vale in generale}$$

In particolare:

- Se il sistema è **termicamente isolato** (non scambia calore con l'ambiente, nella  $\gamma$  non c'è interaz. termica):

$$(SQ)_{\text{IRR}} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S > 0 \quad \text{PRINCIPIO DI ACCRESCIMENTO}$$

- se il sistema è **termicamente isolato**:  $\Delta S \geq 0$

= se trasf. REV  
 > se trasf. IRR

In particolare l'**UNIVERSO** è un **SISTEMA ISOLATO** (non solo termicamente)

$$\Delta S_U \geq 0$$

$\rightarrow$  la varia. dell'entropia dell'Universo può solo aumentare

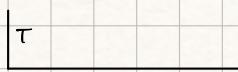
L'ENTROPIA UNIVERSALE AUMENTA SEMPRE

$\Rightarrow$  significa che sono possibili solo trasformazioni che non fanno diminuire l'entropia dell'universo.

$\Rightarrow \Delta S_U$  è una misura dell'**IRREVERSIBILITÀ** di una trasform.

Dagli enunciati del 2° pn.  $\Leftrightarrow \Delta S_U \geq 0$

Sia  $\Delta S_U \geq 0$ :



CICLO MONOTERMO

$$\Delta S_U = \cancel{\Delta S_{SIST}} + \Delta S_{AMB} \geq 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_{AMB} \geq 0$$

$$\Delta S_{AMB} = \frac{-Q}{T} \geq 0$$

$T = \text{termostato}$

per il termostato:  $Q$  è ceduto

$\Rightarrow Q \leq 0$  il calore scambiato può essere solo negativo

•  $L = Q \leq 0 \Rightarrow$  ENUNCIATO DI KELVIN - PLANCK

=

CLAUSIUS

Il pr. di accrescimento e il 2° pr. sono due modi per dire la stessa cosa.

- TRASF. CICLICA:

$$\Delta S_U = \cancel{\Delta S_{SIST}} + \Delta S_{AMB} \geq 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_{AMB} = 0 \quad \begin{array}{l} \text{CICLO REV} \\ > 0 \end{array}$$

IRR.

- TRASF. ADIABATICA: (no scambio calore)

$$SQ = 0$$

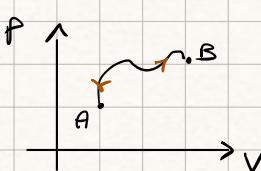
Se REV.  $\Rightarrow \Delta S_{SIST} = 0$   
 $\Delta S_{AMB} = 0$

Una trasf. ADIABATICA REVERSIBILE è anche ISOENTROPICA

Se IRR  $\Rightarrow \Delta S_{SIST} \geq 0$  (SISTEMA ISOLATO TERMIGAMENTE)  
 $\Delta S_{AMB} \geq 0$

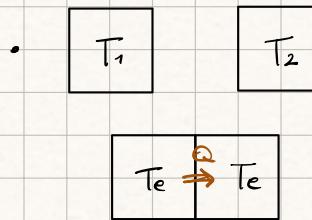
$$\Rightarrow \Delta S_U \geq 0$$

## TRASF. REV. E IRR.

- Trasf. rev. • se
- non escono forze dissipative }  $\Delta_{AB} = -\Delta_A$
  - procede in modo quasi-statico }  $Q_{AB} = -Q_A$
- 
- posso riportare il sistema e l'universo alla condiz. iniziale
- non causa cambiamenti permanenti nell'universo

TRASF. IRR. → causa CAMBIAMENTI PERMANENTI nell'universo  
 ↳ aumento entropia che non può tornare al valore iniziale

- es. • se trasform. in cui ho atti: : parte del lavoro si trasforma in calore  
 → non posso ritrasformarlo integralmente in lavoro  
 (CAMB. PERMANENTE)
- ESPANSIONE LIBERA DI UN GAS : per riportare il sistema allo stato iniziale devo compiere lavoro → camb. perman- nell'ambiente



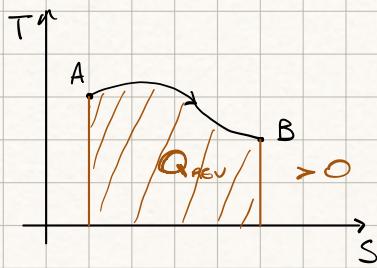
Per riportare l'universo allo stato iniziale ( $T_1, T_2$ ) devo compiere lavoro → camb. perman-

$$\Rightarrow S_U^{\text{fin}} > S_U^{\text{ini}}$$

$$\Delta S_{\text{u}} \geq 0 \quad = \text{REV.} \quad (\text{SISTEMA TERMICAMENTE ISOLATO})$$

$> \text{IRR.}$

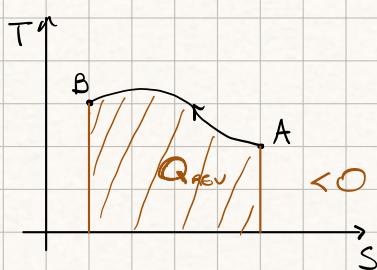
## DIAGRAMMI T-S (PIANO DI GIBBS)



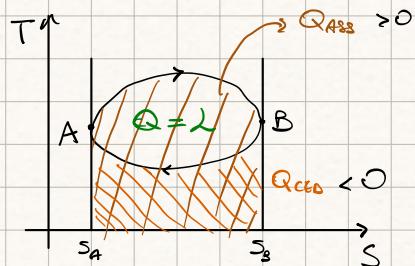
$$\Delta S = \frac{(SQ)_{\text{REV}}}{T}$$

$$(SQ)_{\text{REV}} = T dS$$

$$Q_{\text{REV}} = \int_A^B T dS$$



### • TRASF. CICLICA



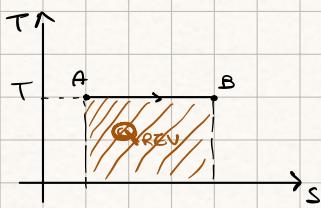
$$Q = Q_{AB} + Q_{CD}$$

↳ area racchiusa dal ciclo

$> 0$  se orario ↗

$< 0$  se antiorario ↘

### • ISOTERMA $T = \text{cost}$

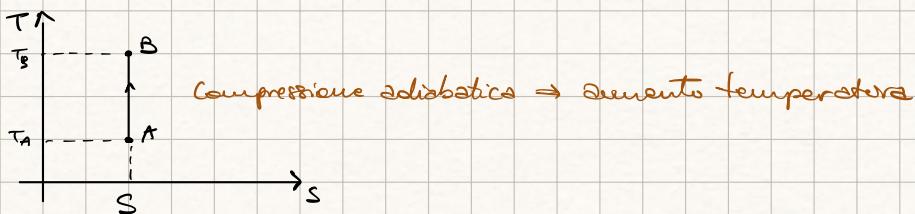


$$Q_{\text{REV}} = T(S_B - S_A) = T \Delta S$$

$$\hookrightarrow nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

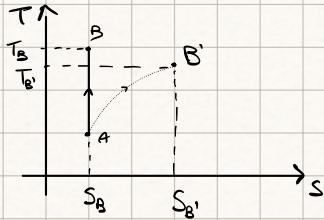
### - ADIABATICA : $Q = 0$

• REV  $\Rightarrow$  ISOENTROPICA  $Q_{\text{REV}} = 0$



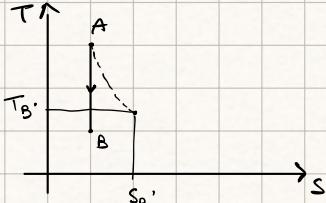
• AD. IRR.:  $\Delta S > 0 \Rightarrow S_B' > S_B^{(REV)} = S_A$

- COMPR. AD.:  $T_{B'} < T_B^{(REV)}$



- ESP. ADIAB. REV.:

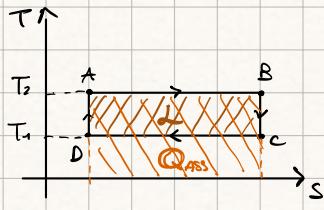
$$T_{B'} > T_B$$



$$\lambda_{IRR} < \lambda_{REV}$$

$$\begin{aligned} -\Delta U' &< -\Delta U \\ \Rightarrow -nC_V(T_B - T_A) &< -nC_V(T_B' - T_A) \\ \Rightarrow T_A - T_B' &< T_A - T_B \end{aligned}$$

### - CICLO DI CARNOT

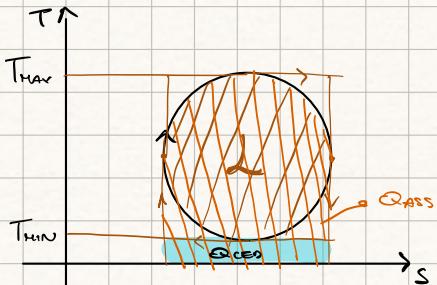


$$\lambda = (S_B - S_A)(T_2 - T_1)$$

$$Q_{AB} = Q_{CD} = (S_B - S_A)T_2$$

$$\eta_c = \frac{\lambda}{Q_{AB}} = \frac{(S_B - S_A)(T_2 - T_1)}{(S_B - S_A)T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

### LIMITE SUPERIORE DI $\eta$ :



$$\eta = \frac{\lambda}{Q_{ABSS}} = \frac{Q_{ABSS} - |Q_{CED}|}{Q_{ABSS}} = 1 - \frac{|Q_{CED}|}{|Q_{ABSS}|}$$

$$\lambda < \lambda^{\text{CARNOT}}$$

$\hookrightarrow$  tra  $T_{\text{MAX}}$  e  $T_{\text{MIN}}$

$$Q_{ABSS} < Q_{ABSS}^{\text{CARNOT}} = T_{\text{MAX}} \Delta S$$

$$|Q_{CED}| > |Q_{CED}^{\text{CARNOT}}|$$

$$\Rightarrow \frac{|Q_{CED}|}{|Q_{ABSS}|} > \frac{|Q_{CED}^{\text{CARNOT}}|}{|Q_{ABSS}|} \Rightarrow -\frac{|Q_{CED}|}{|Q_{ABSS}|} < -\frac{|Q_{CED}^{\text{CARNOT}}|}{|Q_{ABSS}|}$$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{|Q_{CED}|}{|Q_{ABSS}|} < 1 - \frac{|Q_{CED}^{\text{CARNOT}}|}{|Q_{ABSS}|} = \eta_c = 1 - \frac{T_{\text{MIN}}}{T_{\text{MAX}}}$$

Il rendimento di una qss macchina ciclica è minore rispetto al  $\eta_c$

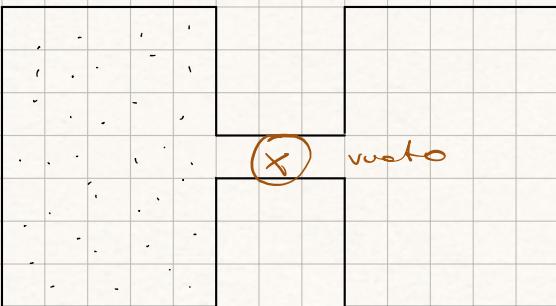
conseguente principio:

## PRINCIPIO DI MASSIMA ENTROPIA

→ Un sistema isolato termicamente è all'equilibrio termodinamico quando ha raggiunto il massimo valore di entropia possibile.

↳ NO trasformazioni possibili

### es. ESPANSIONE LIBERA



TRASF.

ISOTERMA

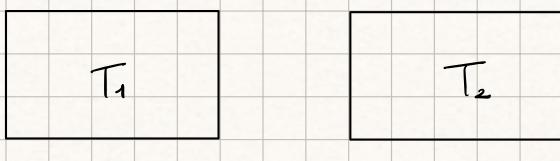
ADIABATICA

} IRR.

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_{fin}}{V_{ini}}$$

⇒ EQUILIBRIO se  $V_{fin}$  è MAX  $\Leftrightarrow \Delta S_{max}$

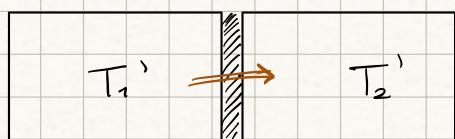
### es. INTERAZIONE TERMICA



$$T_1' = T_2' = T_{ep} \quad \text{quando } \Delta S_{tot} \text{ è max}$$

$$Q_1 = m_1 c_1 (T_1' - T_1)$$

$$Q_2 = m_2 c_2 (T_2' - T_2)$$



$$Q_1 + Q_2 = 0 ; \quad m_1 c_1 = C_1$$

$$m_2 c_2 = C_2$$

$$\Rightarrow C_1 (T_1' - T_1) + C_2 (T_2' - T_2) = 0$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \ln \frac{T_1'}{T_1} + C_2 \ln \frac{T_2'}{T_2} \quad (\text{funz. di } T')$$

(no scambio con AHB)

$$T_2' = - \frac{C_1}{C_2} (T_1' - T_1) + T_2 \quad (*)$$

?  $T_1'$  |  $\Delta S$  è max

$$\Rightarrow \frac{\partial \Delta S_{tot}}{\partial T_1'} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \Delta S_1}{\partial T_1'} = C_1 \frac{T_2}{T_1'} \frac{1}{T_1} + C_2 \frac{T_1}{T_2} \frac{1}{T_2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial T_1'} = C_1 \frac{1}{T_1'} + C_2 \frac{1}{T_2} \cdot \left( - \frac{C_1}{C_2} \right)$$

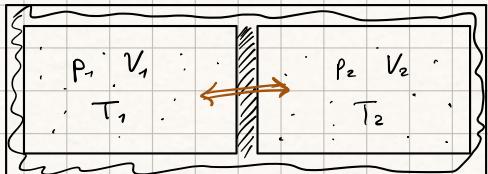
$$\Delta S_{tot} \text{ è max} \Leftrightarrow \frac{\partial \Delta S_{tot}}{\partial T_1'} = 0 : \quad C_1 \frac{1}{T_1'} - C_2 \frac{1}{T_2} = 0 \Rightarrow T_2' = T_1' = T_{ep}$$

$$\Rightarrow - \frac{C_1}{C_2} (T_1' - T_1) + T_2 = T_1' \Rightarrow -C_1 T_1' + C_1 T_1 + C_2 T_2 - C_2 T_1' = 0 \Rightarrow T_1' = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2} = T_2$$

$\Delta S$  è max possibile quando le temperature dei sottosistemi sono uguali.

es. ??

trasf. IRR., NO scambio calore (NO interaz. termica)



$$P_2 > P_1$$

All'equilibrio:  $P_1' = P_2' = P_e$  ?  
(meccanico)

$$P_1', V_1', T_1', P_2', V_2', T_2' \quad (6 \text{ incognite})$$

$$\rightarrow \text{eq. stato: } P_1' V_1' = n_1 R T_1' \quad (1)$$

$$P_2' V_2' = n_2 R T_2' \quad (2)$$

$$P_2' = P_1' \quad (3)$$

$$\rightarrow \text{cond. volumi: } V_1' + V_2' = V_1 + V_2 \quad (4)$$

$$\rightarrow 1^{\circ} \text{ princ: } L_1 + L_2 = 0 \quad (5) \text{ lavoro compiuto da uno = lavoro esercitato dall'altro}$$

$$\rightarrow \text{cond. equil. finale: } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \text{ è MAX} \quad (6)$$

Consideriamo: stesso pos,  $V_1 = V_2 = V$

$$\text{se } n_1 = n_2 \Rightarrow P_e = \frac{P_1 + P_2}{2}$$

se  $n_1 \neq n_2 \Rightarrow \times \text{ CASA}$

## ENERGIA INUTILIZZABILE

$\Delta S_u$  è una misura dell'irreversibilità

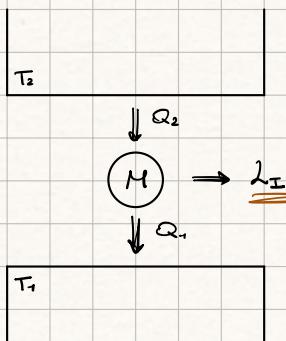
• ESPANSIONE LIBERA trasf. IRR, ISOT. + AD.  $\Rightarrow L_I = 0$

dove ci potuto ottenere lavoro considerando una trasf. isoterma reversibile

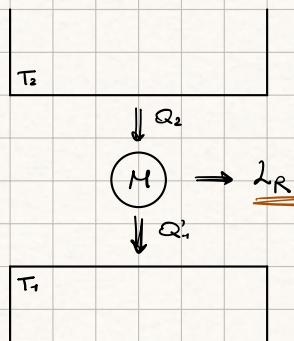
$$L_R = nRT \ln \frac{V_{FW}}{V_{INI}}$$

$$\Rightarrow E_{INUT.} = L_R - L_I = nRT \ln \frac{V_{FW}}{V_{INI}} = T \Delta S$$

• MACCHINA CHE OPERA TRA DUE TEMPERATURE



A partita di  $Q_2$ :



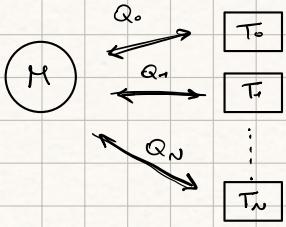
$$L_I = Q_2 + Q_1$$

$$L_R = Q_2 + Q_1' = \eta_c Q_2 = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) Q_2$$

$$\Rightarrow L_R - L_H = \cancel{Q_2} - \frac{L_1}{T_2} \cancel{Q_2} - \cancel{Q_2} - Q_1 = T_1 \left( -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \right) = T_1 \Delta S_o$$

$$\Delta S_o = \cancel{\Delta S_H} + \Delta S_{AHS} = -\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}$$

• MACCHINA CHE SCAMBIA CALORE CON N+1 SORGENTI

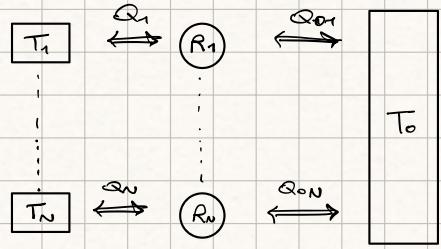


$$T_0 < T_i \quad i = 1, \dots, N$$

$$L_H = \sum_{i=0}^N Q_i$$

$$\Delta S_o = \Delta S_{AHS} = \sum_{i=0}^N \left( -\frac{Q_i}{T_i} \right)$$

$Q_0$  sarà ceduto



$$L_R = \sum_{i=1}^N L_{i,R} = \sum_{i=1}^N (Q_i + Q_{oi}) = \sum_{i=1}^N Q_i + \sum_{i=1}^N Q_{oi}$$

$$R_i : \frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_{oi}}{T_0} = 0 \quad (\text{CLausws})$$

$$Q_{oi} = -T_0 \frac{Q_i}{T_i}$$

$$\Rightarrow L_R = \underbrace{\sum_{i=1}^N Q_i}_{Q_0} + Q_0 - Q_0 + \sum_{i=1}^N \left( -T_0 \frac{Q_i}{T_i} \right)$$

$$\Rightarrow L_R = \underbrace{\sum_{i=1}^N Q_i}_{Q_0} + T_0 \left\{ -\frac{Q_0}{T_0} + \sum_{i=1}^N -\frac{Q_i}{T_i} \right\} = L_H + T_0 \sum_{i=0}^N \left( -\frac{Q_i}{T_i} \right) = L_H + T_0 \Delta S_o$$

$$E_{\text{inut}} = L_R - L_H = T_0 \Delta S_o \rightarrow \begin{array}{l} \text{temperatura più piccola} \cdot \text{var. entropia causata dal procedere della} \\ \text{lavoro che avrei potuto ottenere} \end{array}$$

# TERMOMETRO A GAS PERFETTO

- $P$  : caratteristica termometrica (parametro che varia con la temperatura)  
 → misurata  $\propto V \text{ cost}$  (Gay-Lussac  $\Rightarrow \propto nRT$ )

$$P = P_0 \beta \left( t + \frac{1}{\beta} \right) \quad \Rightarrow P \propto T$$

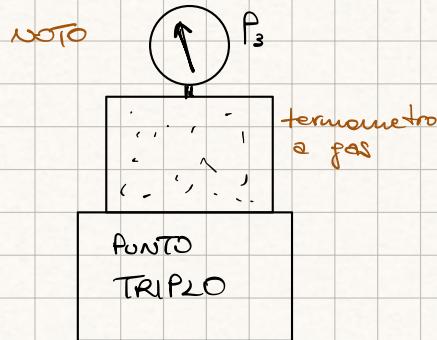
$T$

$$T = a(P)_V \quad ; \quad T = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

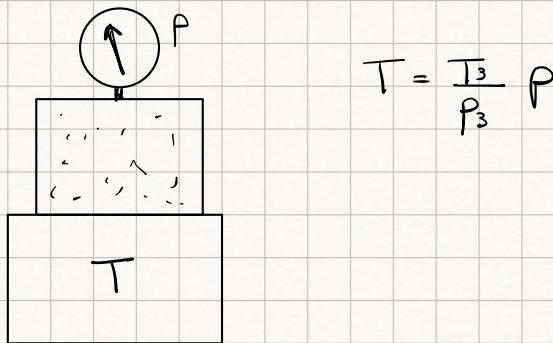
solido, liquido  
a conferma

⇒ serve solo un 1! punto fisso : **PUNTO TRIPLO DELL'ACQUA** (condiz. I coesistono i 3 fasi)

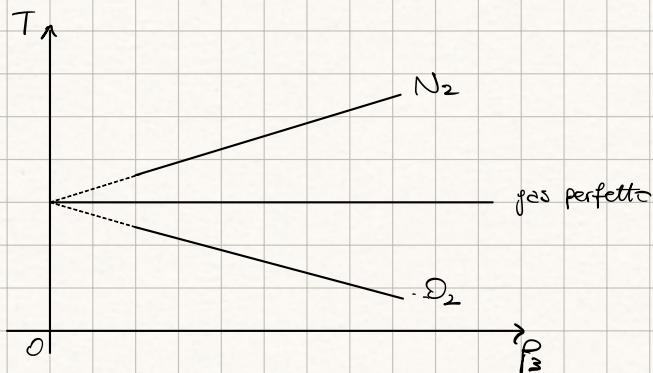
$$\begin{cases} P = 611 \text{ Pa} \\ t = 0,01^{\circ}\text{C} \end{cases}$$



$$\text{per } P = P_3 : \quad T = T_3 = 273,15 \text{ K}$$



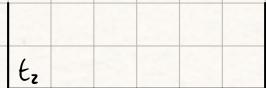
$$T = \frac{T_3}{P_3} P$$



$$T = T_3 \lim_{\beta \rightarrow 0} \left( \frac{P}{P_3} \right)$$

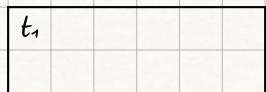
definizione della  
temper. in kelvin

## TEMPER. TERMICA ASSOLUTA

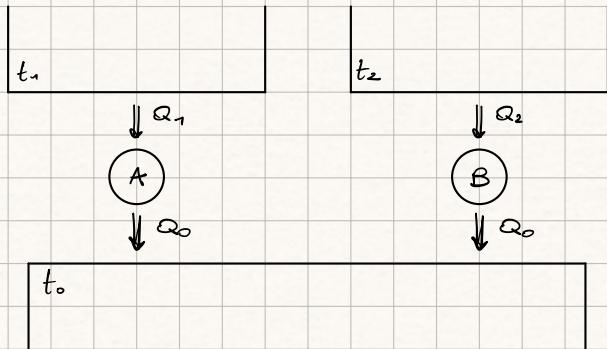


$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(t_1, t_2)$$

fusione solo di  $t_1, t_2$ , non del sistema  
(TEMPERATURA EMPIRICA)



$A \oplus B$  scambia calore con  $t_1$  e  $t_2$



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

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

$$\Rightarrow f(t_1, t_2) = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)}$$

$$t_0 \text{ è } g/f : f(t_1, t_2) = h(t_1) f(t_2)$$

si fattorizza

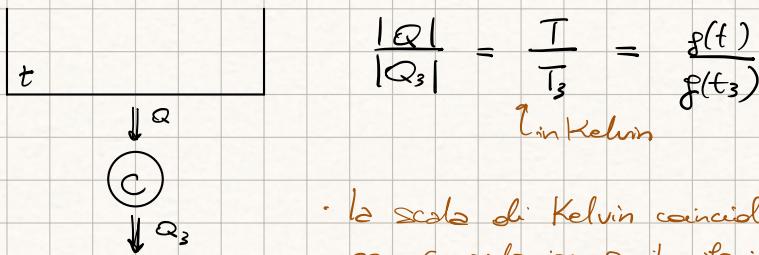
$$h(t_1) f(t_2) = \frac{h(t_0) f(t_2)}{h(t_0) f(t_1)}$$

$$\Rightarrow h(t_1) = \frac{1}{f(t_1)} \quad \Rightarrow \quad f(t_1, t_2) = \frac{f(t_2)}{f(t_1)} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

$g(t)$  è la temperatura termodinamica assoluta

## TERMOMETRO A CICLO DI CARNOT

→ La caratteristica termodinamica è il calore scambiato con una macchina di carnot



$$\frac{|Q|}{|Q_3|} = \frac{T}{T_3} = \frac{g(t)}{g(t_3)}$$

in Kelvin

PUNTO FISSO  
 $T_3$

- La scala di Kelvin coincide con la scala delle temperature assolute se consideriamo il riferimento  $f(t_3) = T_3$
- "temp. assoluto" perché si basa su t. CARNOT (dipende solo da var. T)