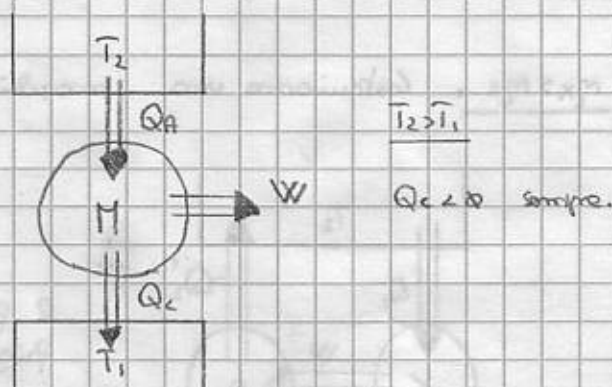


Non è sempre possibile trasformare integralmente calore in lavoro, non è possibile trasformare il calore completamente in lavoro, indipendentemente dal primo principio della termodinamica. Consideriamo:



Siccome:

$$W = Q_H + Q_C \quad \text{perché } \Delta U = 0 \text{ in un processo ciclico.}$$

Si noti che non si ha mai $W = Q_H$. Il secondo principio della termodinamica si basa su:

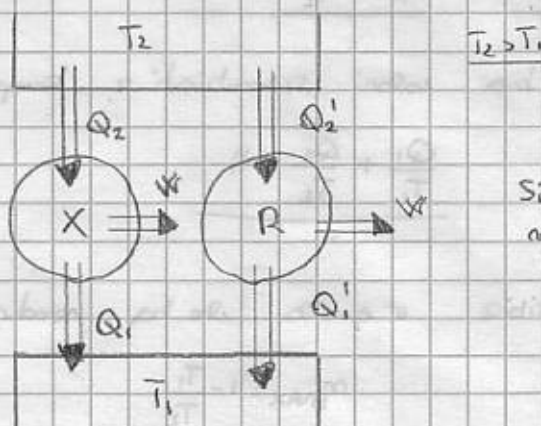
- **ENUNCIATO DI KELVIN - PLANCK:** È impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato la trasformazione del calore in lavoro.
- **ENUNCIATO DI CLAUSIUS:** È impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato il trasferimento di una quantità di calore da un corpo ad un altro avente temperatura maggiore.

Si presti attenzione alla seguente nota sui processi reversibili. Una trasformazione reversibile è una trasformazione che non comporta alterazioni permanenti del sistema e dell'ambiente.

Per quanto riguarda le trasformazioni irreversibili non è più possibile tornare allo stato di partenza senza modificare lo stato dell'universo.

Il teorema di CARNOT fornisce una prima formulazione matematica del secondo principio della termodinamica. Consideriamo:

- X, R due macchine termiche



Sia R una macchina reversibile.

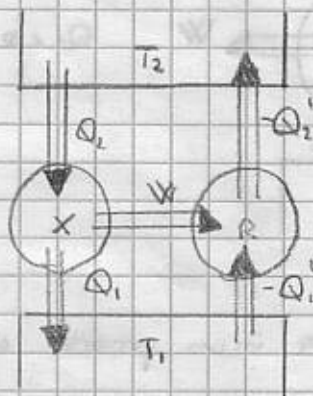
Ⓐ

I rendimenti delle due macchine sono:
Inoltre:

$$\begin{cases} \eta_X = \frac{W}{Q_2} \\ \eta_R = \frac{W}{Q_2'} \end{cases}$$

$$Q_2 + Q_1 = W = Q_2' + Q_1'$$

Supponiamo che $\eta_X > \eta_R$. Costruiamo una macchina composta:



R funziona come una macchina frigorifera.

Se come $\eta_X > \eta_R$ ne segue che:

$$\frac{W}{Q_2} > \frac{W}{Q_2'} \Rightarrow Q_2' > Q_2, \quad Q_2 - Q_2' < 0$$

↓

$$Q_1 - Q_1' = Q_2' - Q_2 > 0$$

Ma, in contrasto con l'enunciato di Clausius, vi è passaggio da un corpo più freddo ad un corpo più caldo di calore, e questo è l'unico risultato. Quindi deve essere:

$$\eta_X \leq \eta_R$$

In particolare $\eta_X = \eta_R$. In conclusione il TEOREMA DI CARNOT afferma che tutte le macchine reversibili che lavorano tra le stesse sorgenti alle temperature T_1, T_2 hanno rendimenti uguali. Il risultato non dipende dal particolare sistema.
In particolare tale rendimento è:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Quindi la relazione tra calori scambiati e temperature è:

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

La macchina reversibile è quella che ha rendimento massimo:

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

e svolge il lavoro massimo:

$$W_{\max} = Q_A \eta_{\max} = Q_A \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = T_1 \left(\frac{Q_A}{T_1} - \frac{Q_A}{T_2}\right)$$

La macchina reversibile è quella che assorbe meno calore:

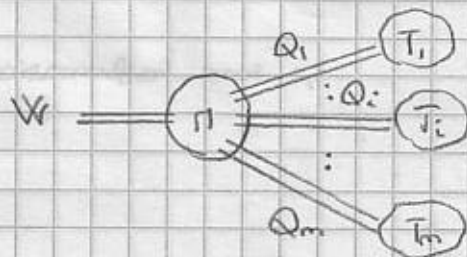
$$Q_{\min} = \frac{W}{\eta_{\max}} = \frac{W}{1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

La relazione:

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

può essere estesa a macchine termiche operanti tra più sorgenti. Vale cioè la
TEOREMA DI CAUSIUS:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$



$$\text{NB: } \eta = \frac{Q_c + Q_A}{Q_A} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$



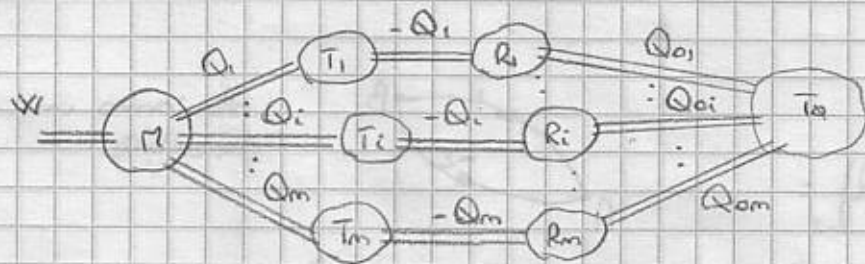
$$\frac{Q_c + Q_A}{Q_A} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\text{Quindi: } Q_c T_2 + Q_A T_2 = Q_A T_2 - Q_A T_1$$



$$Q_c T_2 + Q_A T_1 = 0$$

Supponiamo di avere:



Quindi:

$$\begin{aligned} \text{per } R_1 &\rightarrow -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_{o1}}{T_0} = 0 \Rightarrow \frac{Q_{o1}}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1} \\ \text{per } R_i &\rightarrow -\frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_{oi}}{T_0} = 0 \Rightarrow \frac{Q_{oi}}{T_0} = \frac{Q_i}{T_i} \\ \text{per } R_m &\rightarrow -\frac{Q_m}{T_m} + \frac{Q_{om}}{T_0} = 0 \Rightarrow \frac{Q_{om}}{T_0} = \frac{Q_m}{T_m} \end{aligned}$$

$$\frac{1}{T_0} \sum_i Q_{oi} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

Alla fine le sorgenti T_m sono rimaste invariate. Quindi la macchina complessiva è RIVOLTERIA (scambia calore solo con la sorgente T_0), e quindi:

62

$$\sum_i Q_i \leq 0 \Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

In particolare:

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

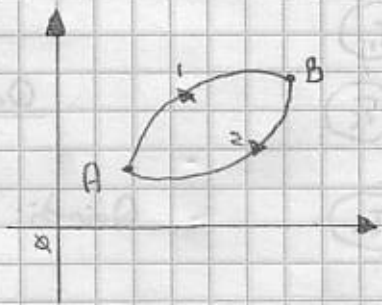
Se la macchina è reversibile, si ha:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0, \quad \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Per le macchine irreversibili si ha:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0, \quad \oint \frac{dQ}{T} < 0$$

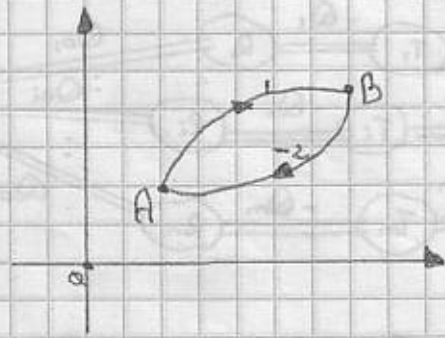
Consideriamo ora:



1, 2 sono trasformazioni reversibili.

Se percorriamo la trasformazione 2 nel verso opposto:
Quindi:

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



otteniamo un ciclo reversibile.

Però:

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_2 = \dots = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_i$$

Il valore dell'integrale $\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev}$ è sempre lo stesso. Quindi:

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

L'entropia è una funzione di stato. Quindi:

A $\rightarrow$ B

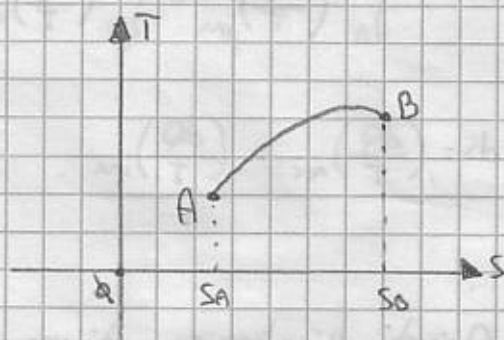
$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} \Rightarrow S_B = S_A + \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}}$$

In forma infinitesimale:

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

L'entropia è una quantità additiva, e cioè: $S = S_1 + S_2$. Essa ha le caratteristiche di una grandezza estensiva. Inoltre per il calcolo della variazione di entropia nelle trasformazioni irreversibili da A a B, basta scegliere una trasformazione reversibile da A a B e applicare la definizione. L'unità di misura dell'entropia è Joule / Kelvin (J/K).

Spesso T e S vengono viste come variabili termodinamiche indipendenti.



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

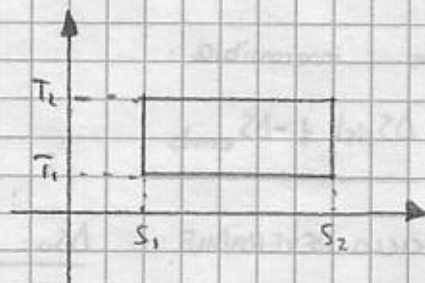
Il calore scambiato durante la trasformazione è l'area sotto la curva, come per il lavoro meccanico (P.V.).

In una trasformazione adiabatica reversibile si ha:



$$S = \text{cost.} \Rightarrow dS = 0$$

Quindi una trasformazione adiabatica reversibile è ISOLTRONICA. Per un ciclo di Carnot si ha:



$$Q_A = T_2 (S_2 - S_1)$$

$$Q_C = T_1 (S_1 - S_2)$$

$$\eta = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Siccome:

$$S_2 - S_1 = Q_A / T_2 = -Q_C / T_1 \Rightarrow W = (T_2 - T_1) (S_2 - S_1) = (T_2 - T_1) Q_A / T_2$$

Quindi:

$$dS = \frac{dQ}{T} \rightarrow \text{ISOTERMIA REVERSIBILE.}$$

$$dS = 0 \rightarrow \text{TRASFORMAZIONE CICLICA.}$$

$$dS = 0 \rightarrow \text{ADIABATICA REVERSIBILE.}$$

(6)

Assumiamo ora che la trasformazione 1 sia irreversibile e che la due sia reversibile. Quindi:



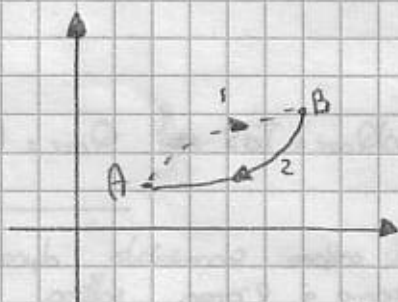
Il teorema di Clausius si scrive:
Quindi:

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} > \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{im}}$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 + \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{-2} =$$

$$= \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{+2} =$$

$$= \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{im}} - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} < 0$$



$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} > \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{im}}$$

Se $dQ = 0 \Rightarrow S_B - S_A \geq 0 \Rightarrow S_B \geq S_A$
Quindi:

$dS \geq 0$ $\rightarrow$ PRINCIPIO DI AUMENTO DELL'ENTROPIA

Quindi l'entropia di un sistema termicamente isolato non può diminuire, essa aumenta se la trasformazione è irreversibile o rimanere costante se la trasformazione è reversibile.

Per quanto riguarda l'universo termodinamico:

$$\Delta S_u \geq 0 \quad \text{con} \quad \Delta S_u = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}}$$

Se l'universo compie una trasformazione reversibile:

$$\Delta S_u = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{sist}} = -\Delta S_{\text{amb}}$$

Se l'universo compie una trasformazione irreversibile:

$$\Delta S_u > 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{sist}} \neq -\Delta S_{\text{amb}}$$

Se l'universo compie un ciclo $\Rightarrow$

$$\begin{cases} \text{CICLO REVERSIBILE} & \Delta S_u = \Delta S_{\text{amb}} = 0 \\ \text{CICLO IRRVERSIBILE} & \Delta S_u = \Delta S_{\text{amb}} > 0 \end{cases}$$

In una trasformazione adiabatica:

$$\Delta S_{\text{amb}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{sist}} = \Delta S_u \geq 0$$

Se la trasformazione è reversibile $\Rightarrow \Delta S_u = 0$, ciò comporta che:

66

ed è sempre positiva. Vediamo infine lo scambio di calore tra due corpi.



RECIPIENTE ISOLATO TERMICAMENTE

$$T_2 > T_1$$

$$T_e = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

Quindi:

$$\begin{cases} \Delta S_1 = m_1 c_1 \ln \frac{T_e}{T_1} > 0 \\ \Delta S_2 = m_2 c_2 \ln \frac{T_e}{T_2} < 0 \end{cases}$$

L'intero processo è adiabatico e quindi $\Delta S_u = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$

Per quanto riguarda i cambiamenti di fase si ha:

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

Consideriamo ora n moli di gas ideale che passano dallo stato $A(P_A, V_A, T_A)$ allo stato $B(P_B, V_B, T_B)$. Si ha:

$$dQ = n C_v dT + P dV \Rightarrow \begin{matrix} dV = \frac{P dV}{P} \\ P = nRT \end{matrix}$$

Quindi:

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} = \int_A^B n C_v \frac{dT}{T} + \int_A^B n R \frac{dV}{V}$$

In conclusione:

$$S_B - S_A = n C_v \ln \frac{T_B}{T_A} + n R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$S_B - S_A = n C_p \ln \frac{P_B}{P_A} + n C_p \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$S_B - S_A = n C_p \ln \frac{T_B}{T_A} - n R \ln \frac{P_B}{P_A}$$

oppure:

$$S_B - S_A = n C_v \ln \frac{T_B V_B^{\gamma}}{T_A V_A^{\gamma}}$$

$$S_B - S_A = n C_v \ln \frac{P_B V_B^{\gamma}}{P_A V_A^{\gamma}}$$

$$S_B - S_A = n C_p \ln \frac{T_B P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{T_A P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}$$

Quindi:

TRASFORMAZIONE	ISOTERMA	$S_B - S_A = mR \ln \frac{V_B}{V_A} = -mR \ln \frac{P_B}{P_A}$
TRASFORMAZIONE	ISOCORA	$S_B - S_A = mC_V \ln \frac{T_B}{T_A} = mC_V \ln \frac{P_B}{P_A}$
TRASFORMAZIONE	ISOBARA	$S_B - S_A = mC_P \ln \frac{T_B}{T_A} = mC_P \ln \frac{V_B}{V_A}$

L'irreversibilità dei processi naturali comporta un aumento di entropia e questo comporta una degradazione dell'energia interna ovvero la perdita di disponibilità di lavoro.

- ESPANSIONE LIBERA: Non c'è equilibrio meccanico. Quindi:

$$W_R = Q = 0$$

$$DS_U = mR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

TR. ISOTERMA

A $\xrightarrow{\quad}$ B $\Rightarrow W_R = mRT \ln \frac{V_B}{V_A} = T DS_U$

Quindi: $W_R - W = T DS_U$

- PASSAGGIO DI CALORE DA UNA SORGENTE CALDA A UNA FREDDA:

$$DS_U = -\frac{Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1} \quad T_1 < T_2 \quad (W = 0)$$

$$W_R = Q_{M.R.} = Q \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = T_1 DS_U$$



$$W_R - W = T_1 DS_U$$

- MACCHINA IRREVERSIBILE CHE LAVORA TRA DUE SORGENTI:

$$W_R - W = Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) - (Q_1 + Q_2) = T_1 \left(-\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}\right)$$

Quindi:

$$W_R - W = T_1 DS_U$$

Perciò, in linea generale, quando avviene un processo irreversibile in cui l'entropia dell'universo aumenta di DS_U , la grandezza:

$$E_W = T_0 DS_U$$

è pari alla differenza del lavoro che si sarebbe potuto ottenere se il processo fosse stato reversibile, e il lavoro effettivamente ottenuto.

(68)

T₀ è la temperatura più bassa tra quelle disponibili. È in nome chiamata
ENERGIA INUTILIZZABILE. Si tratta di energia sprecata.

