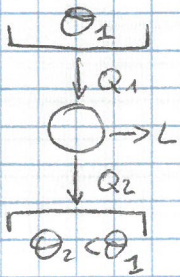


TEMPERATURA TERMODINAMICA

Attraverso il teorema di CARNOT posso inventare un termometro preciso ~~che~~ il cui risultato non dipende dal fluido ~~utilizzato~~, intermedio utilizzato.

Indichiamo con θ la temperatura empirica
e con T la temperatura termodinamica



$$\varepsilon = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

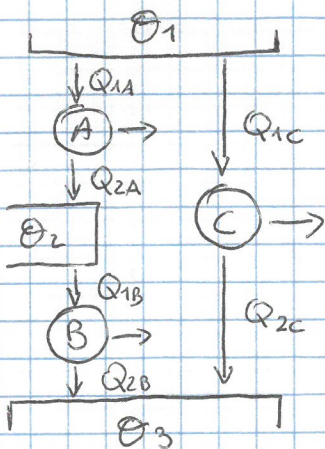
Per la macchina di Carnot

$$\varepsilon_c = f_\theta(\theta_1, \theta_2) = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{1}{\varphi(\theta_1, \theta_2)}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{|Q_2|} = \varphi(\theta_1, \theta_2)$$

Teorema: PER UNA MACCHINA DI CARNOT $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)}$

Dimostrazione:



A, B, C macchine di Carnot

$$\text{Imponiamo } |Q_{1A}| = |Q_{1C}| = |Q_1|$$

$$|Q_{2A}| = |Q_{1B}| = |Q_2|$$

$$|Q_{2B}| = |Q_{2C}| = |Q_3|$$

$$\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$$

Macchina A:

$$\bullet \quad \frac{|Q_{1A}|}{|Q_{2A}|} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \varphi(\theta_1, \theta_2)$$

Macchina B:

$$\bullet\bullet \quad \frac{|Q_{1B}|}{|Q_{2B}|} = \frac{|Q_2|}{|Q_3|} = \varphi(\theta_2, \theta_3)$$

Macchina C:

$$\frac{|Q_{1C}|}{|Q_{2C}|} = \frac{|Q_1|}{|Q_3|} = \varphi(\theta_1, \theta_3)$$

Moltiplico $\bullet$ e $\bullet\bullet$

$$\textcircled{A} \quad \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \cdot \frac{|Q_2|}{|Q_3|} = \varphi(\theta_1, \theta_2) \cdot \varphi(\theta_2, \theta_3)$$

$$\Rightarrow \quad \varphi(\theta_1, \theta_3) = \varphi(\theta_1, \theta_2) \cdot \varphi(\theta_2, \theta_3)$$

$$\Rightarrow \quad \text{deve accadere che } \varphi(\theta_1, \theta_3) = \frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_3)} = \frac{|Q_1|}{|Q_3|}$$

$$\text{e pi\u00f9 in generale } \frac{|Q_i|}{|Q_j|} = \frac{\varphi(\theta_i)}{\varphi(\theta_j)}$$

Per verifica riprendo le $\textcircled{A}$

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} \cdot \frac{|Q_2|}{|Q_3|} = \frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)} \cdot \frac{\varphi(\theta_2)}{\varphi(\theta_3)} = \frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_3)} \quad \text{(c.v.d.)}$$

la funzione $\varphi(\theta)$ definisce la nuova scala di misure della temperatura (a meno di una costante moltiplicativa):

due valori qualsiasi di temperatura stanno tra loro come i valori assoluti delle quantità di calore scambiate da una macchina di Carnot che lavora tra due serbatoi alle due temperature.

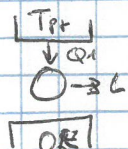
~~Metodo di misura istintivo da Lord Kelvin~~

- Metodo di misura istituito da Lord Kelvin, in cui ora la temperatura viene espressa in K (kelvin)
- Convenzione per la definizione delle SCAI TERMODINAMICHE:

$$T = 273,16 \frac{|Q|}{|Q_{pt}|} \quad p_t = \text{punto triplo H}_2\text{O}$$

Dato realizzare una macchina di Carnot che opera tra T (incognita) e il pt triplo e misurare i calori scambiati $|Q|$ e $|Q_{pt}|$

- Q è la grandezza termometrica
- la macchina di Carnot si può praticamente realizzare (comprese le due adiabatiche reversibili) e utilizzarla per misurare la temperatura termodinamica (un calorimetro costa + di 1ME quindi si utilizza questo metodo per temperature molto basse, vicino a $0 K$)
- $T = 0 K$ non è possibile perché avrei $E_c = 1$ e questo negherebbe l'enunciato di Kelvin-Planck ($Q_2 = 0$)

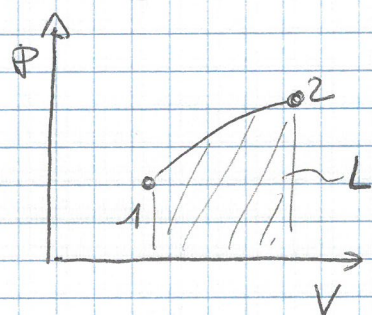


- Scala Celsius: ~~$T = T_{Carnot} + 273,15$~~ $t = T - 273,15 \text{ } ^\circ C$
(p.t. $\rightarrow 0,01 \text{ } ^\circ C$)

INEQUAZIONE DI CLAUSIUS

Dobbiamo fare un pò di premesse:

- Se il sistema è all'equilibrio riusciamo a conoscere le sue proprietà
- I processi irreversibili (reali) non sono descrivibili
- sarà utile graficare i processi, per esempio in un diagramma p, V :

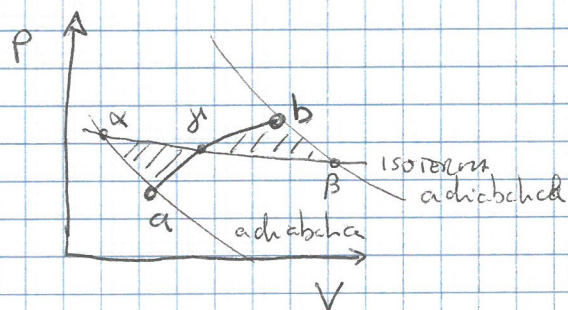


- L'area sottesa alla curva è il lavoro $L = \int_1^2 p dV$

- Le trasformazioni IRREVERSIBILI non possono essere disegnate, perché non conosco gli stati di equilibrio (posso usare il tratteggio come codice grafico).

- Se il processo è almeno INTERAMENTE INVERTIBILE posso disegnare la curva continua tra 1 e 2

- In generale non sarà facile conoscere esattamente la curva 1→2 (con tutti gli stati di equilibrio): posso sostituirla con un processo energeticamente equivalente usando ADIABATICHE e ISOTERME



Disegno due adiabatiche per a e b (le adiabatiche non si intersecano mai) (*)

Interseco con una isoterma tale per cui le due aree (///) siano uguali.

Si può dimostrare che l'adiabatica e l'isoterma intersecano in un solo punto.

Sostituisco $a \rightarrow b$ con $a \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta \rightarrow b$

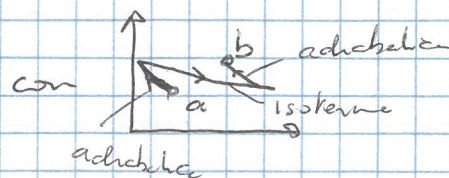
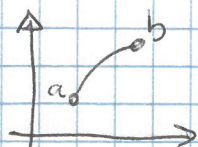
4.5

Il lavoro L è positivo se percorso in senso orario, negativo in senso anti-orario

Per come ho costruito le curve $L(a \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma \rightarrow a) = L(b \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow b)$,
quindi $L(a \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta \rightarrow b) \rightarrow \phi \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta \rightarrow a) = \phi$

Per il primo principio, se $L = \phi$ anche $Q_{TOT} = 0$ e
poiché lungo le adiabatiche non si scambia calore,
 Q scambiato lungo $\alpha\gamma\beta$ è uguale a quello scambiato
lungo $\alpha\gamma\beta$

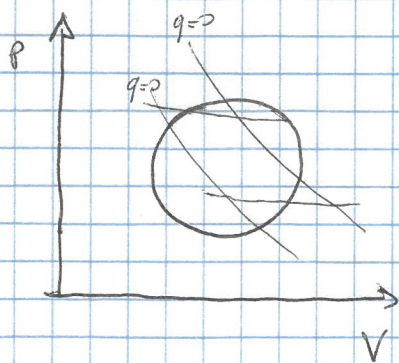
Allora posso sostituire



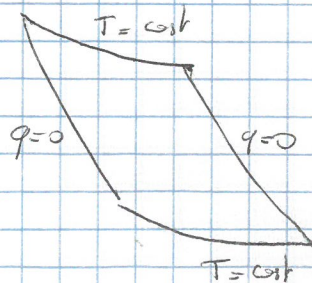
perché non aggiungo lavoro e mantengo
lo stesso calore scambiato.

TORNIAMO ALLA NOSTRA INEGUAZIONE DI CLAVSIUS:

Disegniamo sul diagramma p, V un ciclo almeno internamente
invertibile

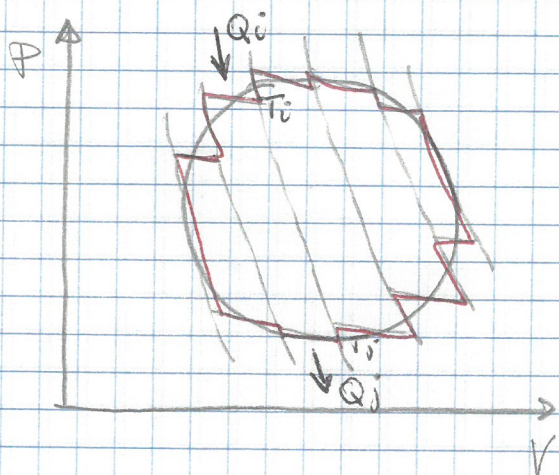


Considero 2 adiabatiche che intersecano il
ciclo e 2 isoterme ~~scelte~~ tali da
avere le due aree uguali



Ho disegnato un
ciclo di CARNOT

$$\epsilon = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_i} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$



Ricopro tutto il ciclo di
adiabatiche e disegno le isoterme
con la regola delle aree uguali.
Le adiabatiche sono percorse in
parte nei due sensi e si elimina-
no, rimane la parte rossa

Poiché per il ciclo di CARNOT $\mathcal{E}_c = 1 - \frac{|Q_j|}{Q_i} = 1 - \frac{T_j}{T_i}$

$$\Rightarrow \frac{|Q_j|}{T_j} = \frac{Q_i}{T_i}$$

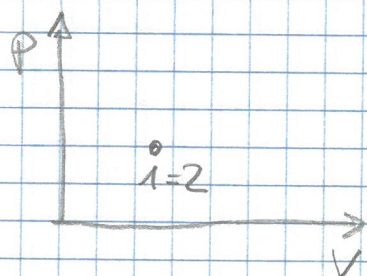
$$-\frac{Q_j}{T_j} = \frac{Q_i}{T_i} \Rightarrow \frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_j}{T_j} = 0 \quad (Q \text{ con segno algebrico})$$

Per gli N cicli che ho disegnato

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{o per cicli infinitesimi}$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (\text{valido per ciclo almeno internamente invertibile})$$

Se considero ora un ciclo NON INVERTIBILE



posso disegnare solo il punto di inizio
(e fine) del ciclo perché non so
per quali stati ~~si~~ passa.

Il ciclo comunque scambierà calore con dei serbatoi

$$\mathcal{E} = 1 - \frac{|Q_j|}{Q_i}$$

Se i serbatoi hanno temperature T_i e T_j , se il ciclo fosse
di CARNOT avrei $\mathcal{E}_c = 1 - T_j/T_i$ con $\mathcal{E}_c > \mathcal{E}$

quindi:

$$1 - \frac{T_j}{T_i} > 1 - \frac{|Q_j|}{Q_i}$$

$$\frac{|Q_j|}{Q_i} > \frac{T_j}{T_i}$$

$$\frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_j}{T_j} < 0$$

In generale per N macchine $\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} < 0$ e per cicli infinitesimi $\oint \frac{dQ}{T} < 0$

In generale quindi:

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

(=0 per ciclo internamente reversibile)

INEGUAGLIANZA DI CLAUSIUS

DEFINIZIONE DI ENTROPIA:

Per un processo che va dallo stato 1 allo stato 2
1 a 2 l'entropia varia da S_1 a S_2 :

$$S_2 - S_1 = \int_{1R2} \frac{dQ}{T} \quad (\text{processo almeno internamente reversibile})$$

INDICA LA REVERSIBILITÀ DEL PROCESSO

$$\oint_R \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{quindi l'entropia è una grandezza di STATO}$$

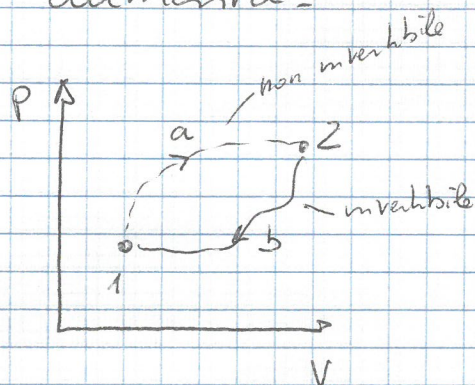
$$\int_{1a2} \frac{dQ}{T} + \int_{2b1} \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_{1a2} \frac{dQ}{T} = - \int_{2b1} \frac{dQ}{T} = \int_{1b2} \frac{dQ}{T} \Rightarrow \text{La variazione di } S \text{ è indipendente dal percorso.}$$

- Anche S è definita a meno di una costante arbitraria

TEOREMA DELLA NON DIMINUIZIONE DELL'ENTROPIA

Per effetto di una trasformazione NON INVERTIBILE
l'entropia di un sistema termicamente isolato
aumenta.



$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (\text{INEQUAZIONE DI CLAUSIUS})$$

$$\int_{1a}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{2b}^1 \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\int_{1a}^2 \frac{dQ}{T} \neq \int_{1b}^2 \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\int_{1a}^2 \frac{dQ}{T} - (S_2 - S_1) < 0$$

↓ INVERTIBILE



$$S_2 - S_1 > \int_{1a}^2 \frac{dQ}{T}$$

↳ NON INVERTIBILE

Se considero l'ipotesi iniziale di sistema ISOLATO $dQ=0$

$$\Rightarrow S_2 - S_1 > 0 \quad (\text{l'entropia aumenta})$$

Si può osservare che:

l'energia dell'universo si conserva (I° PRINCIPIO)

l'ENTROPIA " " " aumenta (II° PRINCIPIO)

(a causa del fatto che i processi reali non sono invertibili)

per:

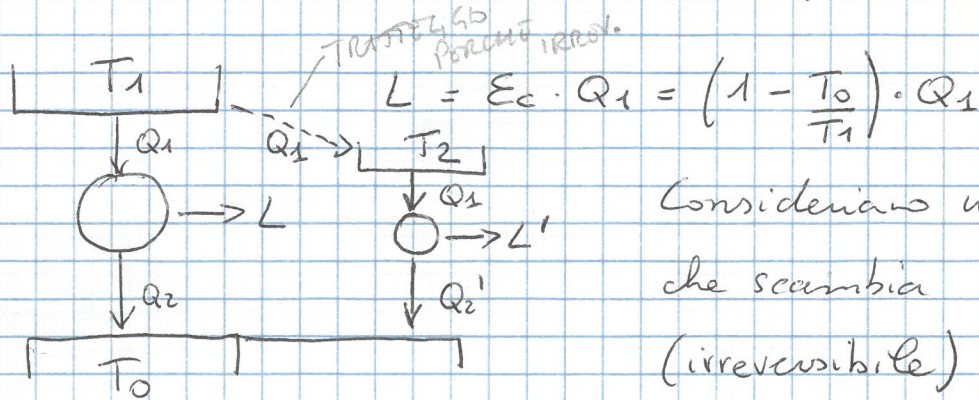
- scambi termici con ΔT
- dissipazioni interne per attrito
- altri fenomeni interni per mancanza di equilibrio (chimici, elettrici, ...)

TEOREMA DEL LAVORO PERDUTO

Quando si verifica una trasformazione non invertibile si rende inutilizzabile come lavoro una certa quantità di energia pari al prodotto dell'aumento di entropia per la temp. T_0 più bassa tra quella delle sorgenti disponibili

$$\Delta L = T_0 \cdot \Delta S'$$

Consideriamo una macchina reversibile:



Consideriamo un serbatoio $T_2 < T_1$ che scambia Q_1 con T_1 (irreversibile) e una macchina reversibile tra T_2 e T_0

$$\Rightarrow L' = E_c \cdot Q_1 = \left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) \cdot Q_1$$

$$\begin{aligned} \Delta L = L - L' &= \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) \cdot Q_1 - \left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) \cdot Q_1 \\ &= |Q_1| \cdot T_0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = T_0 \left(\frac{|Q_1|}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1} \right) \end{aligned}$$

uso 11 a ch se $Q_1 > 0$
per comodità

DEVO DIMOSTRARE CHE
QUESTA È $\Delta S'$

La variazione di entropia del serbatoio 1 : $\Delta S'_1 = -\frac{|Q_1|}{T_1}$

" " " " " 2 : $\Delta S'_2 = \frac{|Q_1|}{T_2}$

(trasformazione non invertibile)

(le altre trasformazioni non contano perché le macchine di Carnot sono reversibili e non producono aumento di entropia), $\Delta S_3 = -\frac{|Q_1|}{T_2}$ $\Delta S_4 = \frac{|Q_2|}{T_0}$ } $\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$

La variazione di entropia dell'intero sistema sarà

$$\Delta S' = \Delta S_1 + \Delta S_2 = |Q_1| \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta L = T_0 \cdot \Delta S'$$

cond.

DEFINIZIONE DI RENDIMENTO TERMODINAMICO:

rapporto tra energia trasformata in presenza di irreversibilità e quella ottenibile da un processo reversibile

$$\eta_T = \frac{L}{L'} \rightarrow \begin{matrix} \text{energia trasformata} \\ \text{energia trasformabile} \end{matrix}$$

$$\eta_T = \frac{L}{L + T_0 \Delta S'}$$

$$\text{Poiché } E_c = \frac{L'}{Q_1} \text{ e } E = \frac{L}{Q_1} \Rightarrow \eta_T = \frac{E}{E_c}$$

$$\text{oppure } E = E_c \cdot \eta_T$$

$$\text{Per la macchina di Carnot } \eta_T = 1$$

Abbiamo visto il TEOREMA DELLA DISTRIBUZIONE DELL'ENTROPIA che per processi reali

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

$$\text{Possiamo scriverla: } S_2 - S_1 = \int \frac{dQ}{T} + \Delta S_I$$

(si preferisce l'uguaglianza)

$\int \frac{dQ}{T}$ $\downarrow$ INTERNO PROCESSO INVERT. ΔS_I PRODUZIONE DI IRREVERSIBILITÀ

FINE SIST. CHIUSI