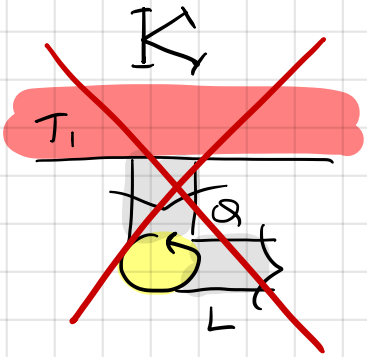
LEZIONE 16/12/2021

RIASSUNTO

II PRINCIPIO



TEOREMA CARNOT

$$\Rightarrow \eta \leq \eta_R$$

T ASSOLUTA

$$\Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|}$$

TEOREMA CLAUSIUS

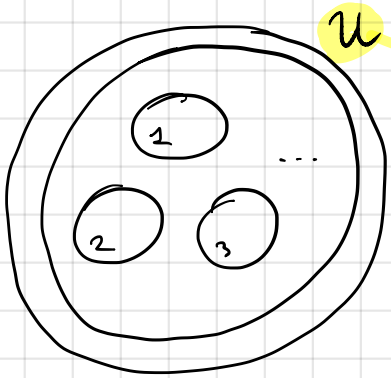
$$\Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

DEFINIZIONE ENTROPIA

(• ESPANSIONE LIBERA
• EQUILIBRATURA TRA 2 SOLIDI A T DIVERSE)

ABBIAMO VISTO CHE PER ALCUNI PROCESSI PRECEDENTEMENTE CLASSIFICATI COME IRREVERSIBILI (POICHÈ IL LORO INVERSO IMPLICA LA NEGAZIONE DI K) $\Delta S > 0$. VOGLIAMO ORA DIMOSTRARE CHE È POSSIBILE RIFORMULARE IL II PRINCIPIO COME LEGGE DI AUMENTO DELL'ENTROPIA.



UNIVERSO: COLLEZIONE DI SISTEMI TERMODINAMICI TRA LORO INTERAGENTI MA ISOLATI DAL MONDO ESTERNO

UNA TRASFORMAZIONE PORTA I SISTEMI DAGLI STATI DI EQ. $\{A_1, A_2, A_3, \dots\}$ A $\{B_1, B_2, B_3, \dots\}$

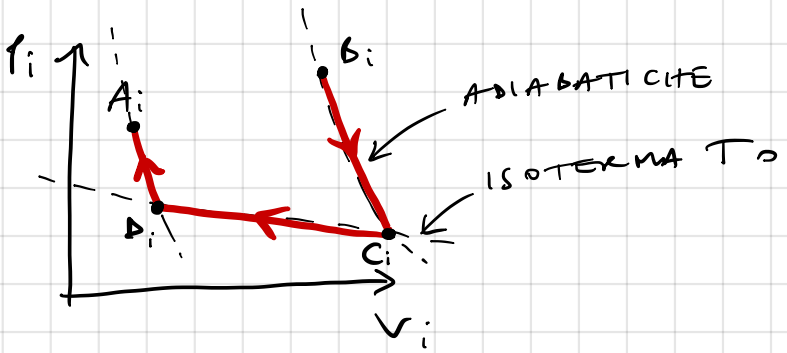
$$S_{\mathcal{U}}^A = S_1^A + S_2^A + \dots = \sum_i S_i^A \qquad S_{\mathcal{U}}^B = \sum_i S_i^B$$

VOGLIAMO DIMOSTRARE CHE $K \Rightarrow \Delta S_{\mathcal{U}} = S_{\mathcal{U}}^B - S_{\mathcal{U}}^A \geq 0$

PER ASSURDO: $\Delta S_{\mathcal{U}} < 0 \rightarrow S_{\mathcal{U}}^B < S_{\mathcal{U}}^A$

SIA T_0 LA TEMPERATURA DI UNA SORGENTE ESTERNA

PER UN GENERICO SISTEMA i



POSSO RIPORTARE REVERSIBILMENTE IL SISTEMA i NEL SUO STATO INIZIALE MEDIANTE LA TRASFORMAZIONE $B_i \rightarrow C_i \rightarrow D_i \rightarrow A_i$

SCAMBIANDO CON LA SORGENTE T_0 UNA QUANTITÀ DI CALORE Q: TALE CHE

$$S_i^A - S_i^B = \int_{B_i}^{A_i} \frac{\delta Q}{T} = \cancel{\int_{B_i}^{C_i} \frac{\delta Q}{T}} + \int_{C_i}^{D_i} \frac{\delta Q}{T} + \cancel{\int_{D_i}^{A_i} \frac{\delta Q}{T}} = \frac{Q_i}{T_0}$$

$$Q_i = T_0 (S_i^A - S_i^B) \qquad Q = \sum Q_i = T_0 \sum (S_i^A - S_i^B) = T_0 (S_{\mathcal{U}}^A - S_{\mathcal{U}}^B) > 0$$

SE, PER ASSURDO, $S_{\mathcal{U}}^B < S_{\mathcal{U}}^A$ ALLORA $\mathcal{U}$ PUÒ ESSERE RIPORTATO NEL SUO STATO INIZIALE A ASSORBENDO UNA QUANTITÀ DI CALORE $Q > 0$ DALLA SORGENTE T_0

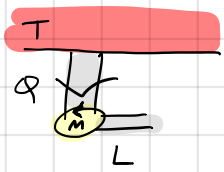
ALLA FINE DEL CICLO LUNGO CUI $\mathcal{U}$ VA DA $A \to B$ IN ISOLAMENTO E TORNA POI DA $B \to A$ SCAMBIANDO CALORE CON LA SORGENTE T_0

$\Delta U = 0 \Rightarrow L = Q \Rightarrow$ ABBIAMO REALIZZATO UNA TRASFORMAZIONE CICLICA IL CUI UNICO RISULTATO È STATO QUELLO DI PRELEVARE Q DA UNA SORGENTE E TRASFORMARLO INTEGRALMENTE IN LAVORO

$$\Delta S_u < 0 \Rightarrow \cancel{K} \longrightarrow \underbrace{K}_{\text{ENUNCIATO KELVIN}} \Rightarrow \underbrace{\Delta S_u \geq 0}_{\text{LEGGE AUMENTO ENTROPIA}}$$

DIMOSTRIAMO ORA $\Delta S_u \geq 0 \Rightarrow K$

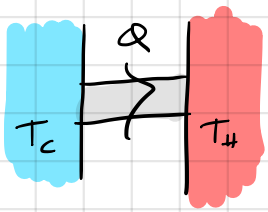
NEGHIAMO K



$$\Delta S_u = \underbrace{\overset{0}{\overset{\shortparallel}{\Delta S_M}}}_{\substack{\text{SISTEMA} \\ \text{(MACCHINA)}}} + \underbrace{\Delta S'}_{\substack{\text{AMBIENTE} \\ \text{(SORGENTE)}}} = -\frac{Q}{T} < 0$$

$$\cancel{K} \Rightarrow \Delta S_u < 0$$

ANALOGAMENTE $\Delta S_u \geq 0 \Rightarrow C$



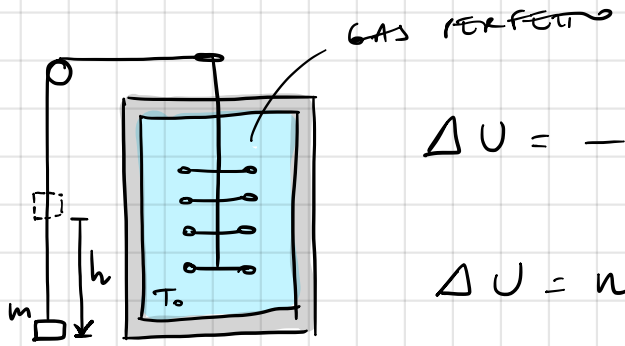
$$\Delta S_u = \frac{Q}{T_H} - \frac{Q}{T_C} < 0$$

AVEVAMO DEFINITO UN PROCESSO IRREVERSIBILE QUANDO IL SUO INVERSO COMPORTEREBBE UNA VIOLAZIONE DEL II PRINCIPIO (K). DALL'EQUIVALENZA $K \Leftrightarrow \Delta S_u \geq 0$ POSSIAMO ORA DEFINIRE IRREVERSIBILE UN PROCESSO CHE COMPORTA UN <u>AUMENTO</u> DELL'ENTROPIA DELL'"UNIVERSO".

$$\Delta S_u \geq 0 \begin{cases} \Delta S_u > 0 & \text{IRREVERSIBILE} \quad \left(\begin{array}{l}\text{NEL PROCESSO INVERSO} \\ \text{SI AVREBBE } \Delta S_u < 0 \\ \text{CONTRO II PRINCIPIO}\end{array}\right) \\ \Delta S_u = 0 & \text{REVERSIBILE} \quad \left(\begin{array}{l}\text{NEL PROCESSO INVERSO} \\ \text{SI AVREBBE } \Delta S_u = 0 \\ \text{COMPATIBILE CON II PRINCIPIO}\end{array}\right)\end{cases}$$

$\xrightarrow{\Delta S_u > 0}$ FRECCIA DEL TEMPO TERMODINAMICA

ESEMPI



DISSIPAZIONE ADIABATICA DI LAVORO

$$\Delta U = -L = |L| = mgh$$

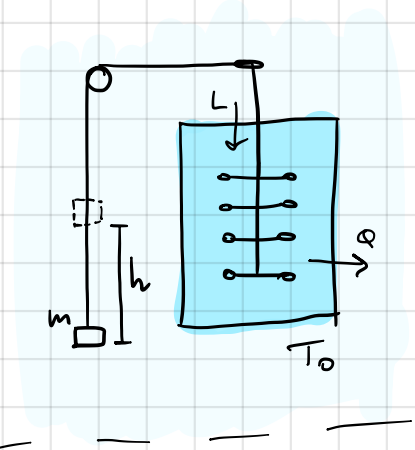
$$\Delta U = nc_v \Delta T = |L| \rightarrow \Delta T = \frac{|L|}{nc_v}$$

$$\Delta S_u = \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} \frac{nc_v\, dT}{T} = nc_v \ln \frac{T_0+\Delta T}{T_0} =$$

$$= nc_v \ln\left(1 + \frac{|L|}{nc_v T_0}\right) > 0$$

$$\xrightarrow{nc_v \to \infty} \frac{|L|}{T_0}$$

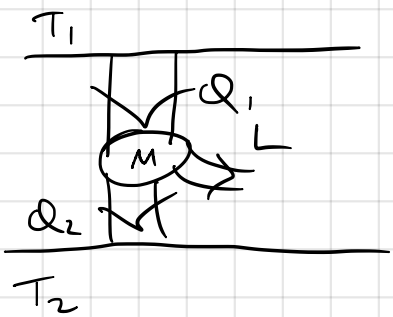
DISSIPAZIONE ISOTERMA DI LAVORO



$$\Delta U = 0 \Rightarrow |Q| = |L|$$

$$\left.\begin{array}{ll} \Delta S = 0 & \text{SISTEMA} \\ \Delta S' = \dfrac{|Q|}{T_0} = \dfrac{|L|}{T_0} & \text{AMBIENTE} \end{array}\right\} \Delta S_u = \Delta S + \Delta S' > 0$$

SE RIFORMULIAMO LA TERMODINAMICA ASSUMENDO DA SUBITO COME PRINCIPIO LA LEGGE DELL'AUMENTO DELL'ENTROPIA L'ESISTENZA DI UNA EFFICIENZA MASSIMA SI DEDUCE

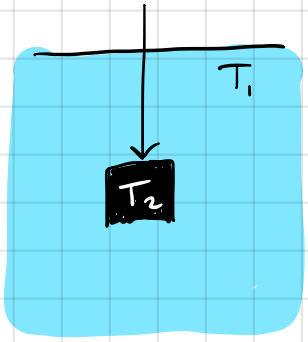


$$\Delta S_u = \cancel{\Delta S_u}^{\,0} + \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_u = -\frac{|Q_1|}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2} \geq 0 \Rightarrow \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \geq \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{MAX}$$

AUMENTO DELL'ENTROPIA NEL PROCESSO IRREVERSIBILE DI EQUILIBRATURA CON UNA SORGENTE TERMICA



LA MASSA DI CAPACITÀ TERMICA C PASSA DA T_2 A T_1 CON VARIAZIONE DI ENTROPIA

$$\Delta S = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C\,dT}{T} = C \ln \frac{T_1}{T_2}$$

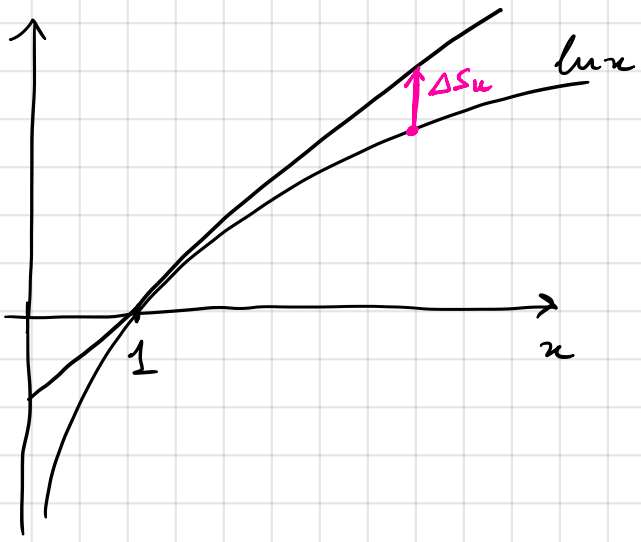
LA SORGENTE ASSORBE CALORE $-C(T_1 - T_2)$ ALLA TEMPERATURA COSTANTE T_1

$$\Delta S' = \frac{C(T_2 - T_1)}{T_1} = C\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right)$$

$$\Delta S_u = \Delta S + \Delta S' = C\left[\ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{T_2}{T_1} - 1\right]$$

$$x = \frac{T_2}{T_1} \qquad \Delta S_u = C\left[x - 1 - \ln x\right]$$

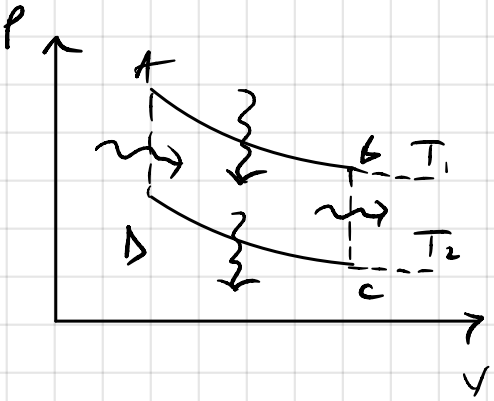
STUDIAMO IL SEGNO



ENTRAMBE LE FUNZIONI PASSANO PER 0 A $x = 1$ CON DERIVATA 1

$$\Rightarrow \Delta S_u > 0 \qquad \forall\, x > 0$$

CICLO DI STIRLING (IRREVERSIBILE)



$$Q_{AB} = L_{AB} = \int_A^B P\,dV = nRT_1 \ln\frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_{CD} = nRT_2 \ln\frac{V_D}{V_C} = -nRT_2 \ln\frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_{BC} = nC_V(T_2 - T_1) \qquad Q_{DA} = nC_V(T_1 - T_2)$$

$$Q_{ASS} = Q_{AB} + Q_{DA} \qquad Q_{CED} = -Q_{BC} - Q_{CD}$$

$$Q_{ASS} = nRT_1 \ln\frac{V_B}{V_A} + nC_V(T_1 - T_2)$$

$$Q_{CED} = nRT_2 \ln\frac{V_B}{V_A} + nC_V(T_1 - T_2)$$

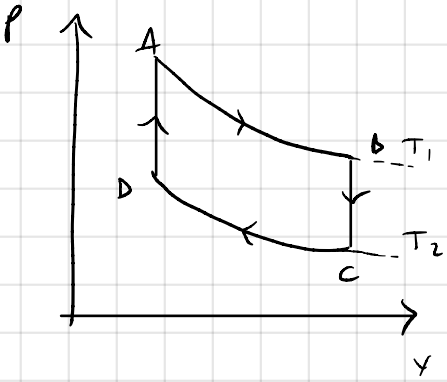
$$\eta_S = 1 - \frac{Q_{CED}}{Q_{ASS}} = 1 - \frac{nRT_2 \ln\frac{V_B}{V_A} + nC_V(T_1 - T_2)}{nRT_1 \ln\frac{V_B}{V_A} + nC_V(T_1 - T_2)} =$$

$$= 1 - \frac{T_2 + \frac{C_V(T_1 - T_2)}{R\ln V_B/V_A}}{T_1 + \frac{C_V(T_1 - T_2)}{R\ln V_B/V_A}} = 1 - \frac{T_2 + r}{T_1 + r} \qquad r = \frac{C_V(T_1 - T_2)}{\ln V_B/V_A} > 0$$

$$\eta_S < \eta_C \Rightarrow 1 - \frac{T_2 + r}{T_1 + r} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{T_2 + r}{T_1 + r} > \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \cancel{T_2T_1} + T_1\cancel{r} > \cancel{T_2T_1} + T_2\cancel{r} \Rightarrow T_1 > T_2 \qquad r > 0$$

CICLO DI STIRLING (REVERSIBILE)



$B \rightarrow C$

$dT = T_{i+1} - T_i$ $\qquad$ $\delta Q_i = C_v\, dT$

CALORE ASSORBITO DALLA SORGENTE i

$D \rightarrow A$

$\delta Q_i = -C_v\, dT$

LE SORGENTI T_i NON SCAMBIANO CALORE NETTO

$$Q_{ASS} = Q_{AB} = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_{CED} = |Q_{CD}| = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_{CED}}{Q_{ASS}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$= \eta_c$ (CARNOT) !

MA UTILIZZA INFINITE SORGENTI