

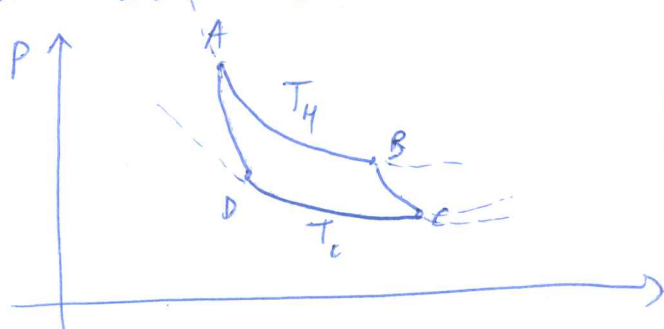
Temperatura assoluta

A prescindere dal sistema utilizzato e dal tipo di ciclo, e dalle caratteristiche della macchina (operante fra due termostati)

$$\eta_{rev} = \left(\frac{W}{Q_{in}} \right)_{rev} = 1 - \frac{|Q_{out}|_{rev}}{|Q_{in}|_{rev}}$$

primo principio $0 = \Delta U = Q - W = Q_{in} - |Q_{out}| - W$
 $\rightarrow W = Q_{in} - |Q_{out}|$

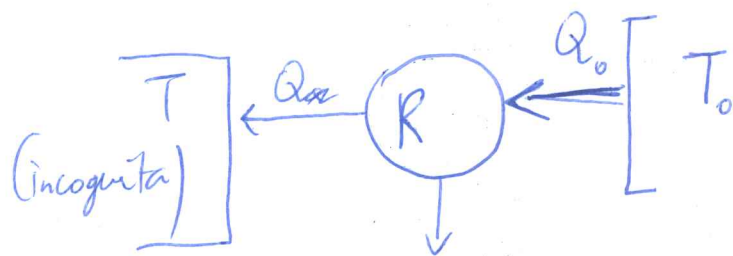
Quindi η_{rev} dipende solo dalle energie scambiate con i due serbatoi ideali, e di conseguenza dalle loro temperature
 Ciclo arbitrario, quindi scegliamo come riferimento il ciclo di Carnot reversibile



$$\left(\frac{|Q_{out}|}{Q_{in}} \right)_{rev} = \frac{T_C}{T_H}$$

Di conseguenza $\left(\frac{|Q_{out}|}{Q_{in}} \right)_{rev}$ non dipende dalla macchina, e

contiene solo informazioni sull'unica proprietà dei termostati: la loro temperatura! \Rightarrow possiamo usarlo come definizione di temperatura



$$\frac{T^*}{T_0} \equiv \left(\frac{|Q|}{|Q_0|} \right)_{rev}$$

↑
riservato [5]
riservato [3]

usando come riferimento (T_0) il punto triplo dell'acqua

$$T^* \equiv 273.16 \left(\frac{|Q|}{|Q_0|} \right)_{rev} \text{ K}$$

Con la scelta di 273.16 K la temperatura secondo questa definizione e usando gas rarefatti coincidono \Rightarrow scelta di comodo!!

$$(T^* \equiv T)$$

La temperatura misurata/dedotta non dipende dalle proprietà di alcuna sostanza \rightarrow temperatura assoluta*

Nessuna assunzione su proprietà di materiali, solo serve "solo" costruire una trasformazione il più vicina possibile a essere reversibile (nessun principio vieta di avvicinarsi arbitrariamente)

*vantaggio: non possiamo usare termometri a gas a ~~scelte~~ temperature arbitrariamente basse

Con questa nuova definizione $T \in \mathbb{R}^+$

Che significato ha $T=0$?

Potremmo usare un corpo a $T=0$ come termostato freddo per una macchina reversibile tra $T_1 > 0$ e $T_2 = 0$

$$\left(\frac{|Q_2|}{|Q_1|}\right)_{\text{rev}} = \frac{T_2}{T_1} = 0 \quad \forall Q_1!$$

$\Rightarrow |Q_2| = 0$, macchina non scambia calore col termostato freddo,

valida enunciato di Kelvin-Planck del II principio della termodinamica

Quindi il secondo principio vieta di raggiungere $T=0\text{ K}$ (zero assoluto)

Possiamo però avvicinarci arbitrariamente a $T=0\text{ K}$, usando frigoriferi

$$w_{\text{rev}} = \left(\frac{|Q_1|}{|W|}\right)_{\text{rev}} = \left(\frac{|Q_1|}{|Q_1| - |Q_2|}\right) = \frac{1}{\left(\frac{|Q_1|}{|Q_2|}\right)_{\text{rev}} - 1} = \frac{1}{\frac{T_2}{T_1} - 1} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

T coefficiente di prestazione

Tanto più $T_2 \rightarrow 0$, peggiorante più $w_{\text{rev}} \rightarrow \infty$: a data potenza (lavoro/tempo), il frigorifero ci metterà sempre più tempo a estrarre calore dal serbatoio freddo

per $T_2 \rightarrow 0$, $w \rightarrow \infty$, $t \rightarrow \infty$

Si può raggiungere 0K solo asintoticamente per $t \rightarrow \infty$, altrimenti solo avvicinarsi arbitrariamente

$T = 0K$ è un limite irraggiungibile termodinamicamente
(“terzo” principio)

Teorema di Clausius

Consideriamo due macchine termiche, una generica e l'altra

● reversibile, operanti tra due termostati $T_1 > T_2$

Teorema di Carnot: $\eta \leq \eta_{rev}$ ($Q_2 < 0, Q_1 > 0$)

$$\Rightarrow 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \leq 1 - \left(\frac{|Q_2|}{|Q_1|}\right)_{rev} \Rightarrow \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \geq \left(\frac{|Q_2|}{|Q_1|}\right)_{rev} = \frac{T_2}{T_1}$$

↑
definizione di
temperatura assoluta

$$\Rightarrow \frac{|Q_2|}{T_2} \geq \frac{|Q_1|}{T_1} \Rightarrow \frac{-Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0}$$

↑ $Q_2 < 0$

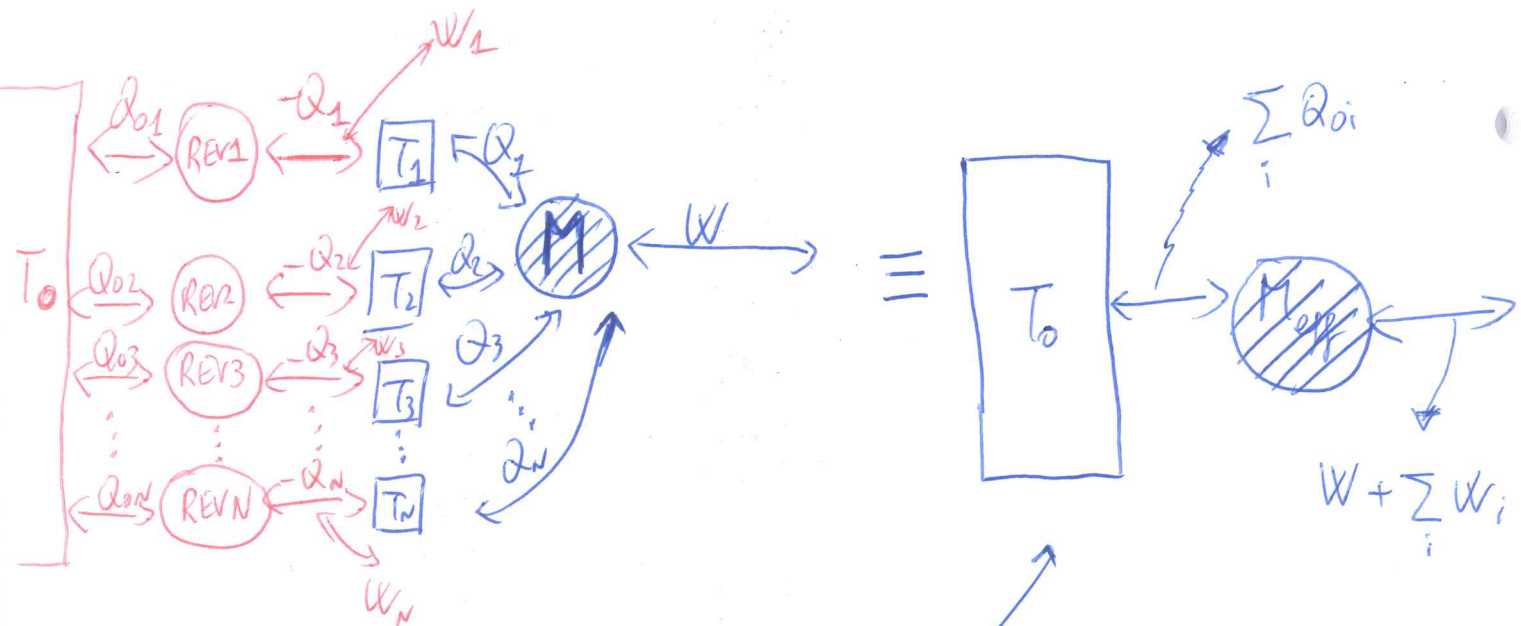
Nota: se entrambe le macchine fossero reversibili:

$$\Rightarrow \boxed{\frac{Q_{1,rev}}{T_1} + \frac{Q_{2,rev}}{T_2} = 0}$$

Somma dei calori presi con il loro segno (!), ciascuno diviso per la temperatura del proprio termostato, non è MAI

● positiva (al più nulla)

Proviamo a estendere il discorso a N macchine termiche



MONOTERMA

equivalente a una macchina efficace che opera con un solo termostato T_0 con cui scambia $\sum_i Q_{0i}$, compiendo lavoro $W + \sum_i W_i$

$$\sum_i Q_{0i} \leq 0, \quad W + \sum_i W_i \leq 0$$

altrimenti si violerebbe il secondo principio (Kelvin-Planck)

$$\sum_{i=1}^N Q_{0i} \leq 0$$

Per ogni i -esima macchina vale

$$\frac{Q_{0i}}{T_0} + \frac{(-Q_i)}{T_i} = 0 \Rightarrow Q_{0i} = T_0 \frac{Q_i}{T_i}$$

\uparrow = e non $<$ in quanto reversibile

$$\sum Q_{0i} = \sum T_0 \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

\uparrow $T_0 > 0$

valida tenendo conto dei segni del calore!

Vale per qualsiasi trasformazione ciclica di un sistema termodinamico che scambia calore con un numero arbitrario di termostati T_i

(nessuna assunzione su macchina M)

Vale anche se M è reversibile, con un alteratore vincolato.

↓
 posso invertire tutto senza modificare i
 moduli di calore e lavoro ma solo
 i segni

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \implies \sum_i \frac{Q_{i,rev}}{T_{i,rev}} \geq 0 \implies \boxed{\sum_i \frac{Q_{i,rev}}{T_i} = 0}$$

↑ Inverso fatto ↑ se > 0 viola il secondo principio!

Il ragionamento funziona con N qualsiasi,
 anche $N \rightarrow \infty$, scambiando calore infinitesimo con ogni
 termostato, e $\Sigma \rightarrow \int$.

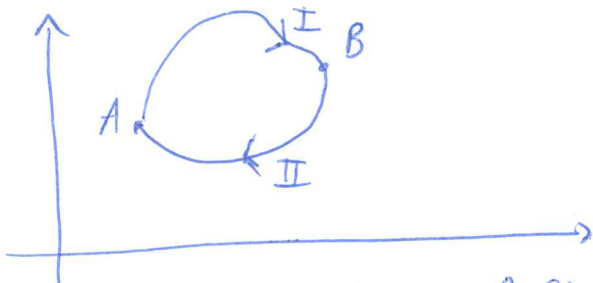
$$\implies \boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0}$$

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0}$$

\oint : integrale eseguito lungo percorso chiuso nello spazio di
 coordinate termodinamiche
→ Disuguaglianza di Clausius → Teorema di Clausius

Entropia

Dal teorema di Clausius costruiamo una nuova funzione di stato



A, B stati di equilibrio

$$0 = \oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{AB} \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \int_{BA} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{AB} \frac{\delta Q_{rev}}{T} - \int_{AB} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

(I)+(II) (I) (II) (I) (II)

trasformazioni reversibili
 → posso invertire il
 verso dell'integrale
 cambiando il segno

$$\implies \int_{AB} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{AB} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

(I) (II)

Siccome A e B sono generici possiamo concludere

$$\int \frac{\delta Q_{rev}}{T} \text{ è indipendente dal cammino percorso}$$

Quindi esiste una funzione delle coordinate termodinamiche tale che

perché la trasformazione sia reversibile.

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad S: \text{Entropia}$$

lungo qualsiasi cammino reversibile che collega i a f

Forma differenziale (i e f infinitesimamente vicini)

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

Note:

- $(\delta Q)_{rev}$ non è un differenziale esatto, ma dS lo è
- $[S] = \frac{[Q]}{[T]} = \frac{J}{K}$
- Come U, S definita a meno di costante arbitraria. Importa solo ΔS !
- Il significato fisico di S non è subito chiaro, lo testeremo su un gas ideale prima di approfondire ulteriormente...

Entropia di un gas ideale

Ricordiamo delle espressioni utili

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= nC_v dT + PdV \\ \delta Q &= nC_p dT - VdP \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{trasformazioni infinitesime qualsiasi} \\ \text{se non ci sono forze dissipative sono} \\ \text{anche reversibili!} \end{array} \quad (\text{I principio})$$

$$\delta Q_{rev} = nC_v dT + PdV = nC_p dT - VdP$$