Teorema di Carnot "generalizzato"

Teorema di Carnot

$$T_1 > T_2$$

$$\eta < \eta_{rev} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}}$$

Si può estendere a un sistema che lavora con $N > 2$ termostati?

Dal teorema di Clausius

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \qquad \text{ma} \qquad \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = \underbrace{\sum_j \frac{Q_{aj}}{T_j} - \sum_k \frac{|Q_{ck}|}{T_k}}_{\geq \sum_j \frac{Q_{aj}}{T_{max}} - \sum_k \frac{|Q_{ck}|}{T_{min}}} \leq 0$$

assorbiti → Q_{aj} ; ceduti → Q_{ck}

j ← assorbiti ; k ← ceduti

perché i due termini sono individualmente più grandi!

Quindi

$$\sum_j \frac{Q_{aj}}{T_{max}} - \sum_k \frac{|Q_{ck}|}{T_{min}} \leq 0 \Rightarrow \frac{1}{T_{max}} \sum Q_{aj} \leq \frac{1}{T_{min}} \sum |Q_{ck}|$$

$$\Rightarrow \frac{\sum |Q_{ck}|}{\sum Q_{aj}} \geq \frac{T_{min}}{T_{max}}$$

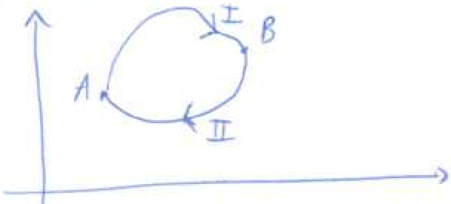
$$\eta = 1 - \underbrace{\frac{\sum |Q_{ck}|}{\sum Q_{aj}}}_{\geq \frac{T_{min}}{T_{max}}} \leq 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}}$$

$$\eta \leq 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}}$$

teorema di Carnot generalizzato

Entropia

Dal teorema di Clausius costruiamo una nuova funzione di stato



A, B stati di equilibrio

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

$$0 = \oint_{(I)+(II)} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{AB\,(I)} \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \int_{BA\,(II)} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{AB\,(I)} \frac{\delta Q_{rev}}{T} - \int_{AB\,(II)} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\Longrightarrow \int_{AB\,(I)} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{AB\,(II)} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Siccome A e B sono generici possiamo concludere

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

purché la trasformazione sia reversibile!

Quindi esiste una funzione delle coordinate termodinamiche tale che

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

lungo qualsiasi cammino reversibile che collega i a f

Forma differenziale (i e f infinitesimamente vicini)

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

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

$$\left.\begin{aligned} \delta Q &= n c_V dT + PdV \\ \delta Q &= n c_p dT - VdP \end{aligned}\right\}$$ trasformazioni infinitesime quasistatiche (I principio) se non ci sono forze dissipative sono anche reversibili!

$$\delta Q_{rev} = n c_V dT + PdV = n c_p dT - VdP$$

$$\Rightarrow \quad dS = \frac{(\delta Q)_{rev}}{T} = n c_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = n c_P \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP$$

$$PV = nRT \rightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}, \quad \frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$$

$$\Rightarrow \boxed{dS = n c_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = n c_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}}$$

Possiamo integrare dS tra due stati di equilibrio lungo una trasformazione termodinamica con coordinate termodinamiche ben definite

$$\Delta S = n c_V \int_A^B \frac{dT}{T} + nR \int_A^B \frac{dV}{V} = n c_V \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$\Delta S = n c_P \int_A^B \frac{dT}{T} - nR \int_A^B \frac{dP}{P} = n c_P \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) - nR \ln\left(\frac{P_B}{P_A}\right)$$

→ Sono uguali! Basta verificarlo usando

$$\frac{P_B}{P_A} = \frac{T_B}{T_A}\frac{V_A}{V_B}, \quad c_P = c_V + R$$

~~Quindi~~ ~~il~~ Quindi l'entropia di un gas ideale è

$$\boxed{S(T,V) = n c_V \ln T + nR \ln V + const = n c_P \ln T - nR \ln P + const}$$

~~ha senso solo per differenze ΔS!~~

S è una grandezza **estensiva** dato che è proporzionale a n

ha senso solo per differenze ΔS (altrimenti argomento ln è dimensionale)

S è direttamente legata ai calori specifici

$$\cancel{S(T,V)} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{n c_V}{T} \longrightarrow \boxed{c_V = \frac{T}{n}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}$$

$dS = n c_V \frac{dT}{T} + \cancel{nR\frac{dV}{V}} \to 0$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{n c_P}{T} \longrightarrow \boxed{c_P = \frac{T}{n}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}$$

$dS = n c_P \frac{dT}{T} - \cancel{nR\frac{dP}{P}} \to 0$