

Complemento al Formulario. Alcune formule sul 2° Principio.

Teorema di Carnot.

- Tutte le macchine reversibili che lavorano fra le stesse sorgenti a temp. T_1 e T_2 hanno lo stesso rendimento.
- Nessuna macchina può avere rendimento maggiore di una macchina reversibile che lavora fra le stesse temperature.

In particolare il rendimento di una macchina reversibile (ad es. ciclo di Carnot) che lavora fra T_1 e T_2 (con $T_1 < T_2$) vale: $\eta_R = 1 - \frac{T_1}{T_2}$.

Un'altra macchina avrà rendimento minore: $\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{|Q_1|}{Q_2} \leq \eta_R$.

Questo risultato si può anche scrivere nella forma $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$, dove l'uguaglianza vale se, e solo se, il ciclo è reversibile.

Teorema di Clausius.

Il teorema di Clausius rappresenta una generalizzazione dell'ultima formula.

Se in una trasformazione ciclica un sistema scambia calore con più sorgenti, allora indicato con Q_1 il calore scambiato con la sorgente a temperatura T_1 , Q_2 il calore scambiato con la sorgente a temperatura T_2 ecc., vale la relazione:

$$\sum_K \frac{Q_K}{T_K} \leq 0 \quad \text{ovvero} \quad \oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \text{per una trasformazione "continua"}$$

- Il teorema vale per ogni ciclo, reversibile o irreversibile. In quest'ultimo caso le temperature sono quelle delle sorgenti, non necessariamente del sistema (ma se la trasformazione è reversibile sistema e ambiente, in questo caso la sorgente, hanno la stessa temperatura).
- Il segno di uguaglianza vale solo per un ciclo reversibile.

La funzione di stato entropia.

Dal teorema di Clausius si ricava che, in una trasformazione reversibile, la quantità $\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{REV}$ non dipende dalla trasformazione ma solo dallo stato iniziale A e dallo stato finale B. Ciò consente di

definire una nuova **funzione di stato**, l'**entropia**: $\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{REV}$.

E' opportuno sottolineare che, se la trasformazione AaB è irreversibile, la variazione di entropia ΔS è la stessa (dipende solo da stato iniziale e finale), che però in questo caso non è rappresentata dall'integrale precedente.

Nel caso generale $\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{IRR} \leq \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{REV} = \Delta S$ (al solito, uguaglianza solo se reversibile)

Ne segue che **in una trasformazione adiabatica l'entropia può solo aumentare, o al più resta costante** se la trasformazione è reversibile.

Questo è il **Teorema di aumento dell'entropia**.

Un corollario del teorema riguarda l'entropia dell'universo $\Delta S_U = \Delta S_{SIS} + \Delta S_{AMB} \geq 0$. Ovvero, in una trasformazione irreversibile l'entropia dell'universo aumenta; rimane costante solo in una trasformazione reversibile, ma non può mai diminuire.

Esempi di calcolo della variazione di entropia

1) Sorgente ideale a temperatura T. Se la sorgente assorbe il calore Q $\Delta S = \frac{Q}{T}$.

2) Ambiente. Se non è specificato diversamente, l'ambiente è assimilato ad una sorgente di calore a temperatura T_{AMB} . Pertanto $\Delta S_{AMB} = \frac{Q_{AMB}}{T_{AMB}} = -\frac{Q_{SIST}}{T_{AMB}}$.

2) Corpo di massa m e calore specifico c, che passa dalla temperatura iniziale T_A alla temperatura finale T_B . $\Delta S = mc \ln \frac{T_B}{T_A}$

4) Gas ideale (n moli) che passa dallo stato iniziale A allo stato finale B:

$$\Delta S = nc_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta S = nc_V \ln \frac{p_B}{p_A} + nc_P \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta S = nc_P \ln \frac{T_B}{T_A} - nR \ln \frac{p_B}{p_A}$$