

Secondo principio della termodinamica: perché???

Primo principio: bilancio degli scambi energetici con l'ambiente, ma non dà nessuna spiegazione del fatto che in natura alcune trasformazioni procedono solo in un verso (ex. espansione libera, passaggio di calore nel contatto termico tra due corpi a temperatura diversa). Il secondo principio darà una giustificazione a tali risultati sperimentali; per poterlo enunciare occorre dare prima la definizione di reversibilità.

Definiamo “reversibile” una trasformazione avvenuta in modo che sia possibile ricondurre nelle condizioni iniziali non solo il sistema termodinamico ma anche tutto l'ambiente esterno. Se questo non è possibile, la trasformazione viene detta “irreversibile”.

Trasformazioni in natura → tutte irreversibili

Reversibilità → idealizzazione attuabile solo con un certo grado di approssimazione → sono reversibili le trasformazioni quasi statiche nelle quali sono completamente assenti gli effetti dissipativi.

Vediamone alcuni esempi:

-Espansione adiabatica quasi statica

(fluido contenuto in recipiente adiabatico avente una parete mobile)
-> se il pistone scorre senza attrito una successiva compressione adiabatica quasi statica riporta sistema ed ambiente alle condizioni iniziali

- Compressione isoterma quasi statica

(fluido contenuto in recipiente adiabatico con una parete diatermica per contatto con termostato e una parete mobile)
-> pistone scorrevole senza attrito rende reversibile la trasformazione tramite successiva espansione isoterma quasi statica

-Riscaldamento isocoro quasi statico

(fluido contenuto in recipiente adiabatico con una parete diatermica per contatto con termostati)
-> la disponibilità di infiniti termostati la cui temperatura differisce di un infinitesimo dT , rende reversibile la trasformazione tramite il successivo raffreddamento isocoro quasi statico

Macchine termiche

Per enunciare il secondo principio della termodinamica è necessario dare una definizione di macchina termica alla quale il principio fa riferimento

Si chiama **“macchina termica”** un qualunque dispositivo in grado di compiere lavoro positivo scambiando calore con un opportuno numero di termostati.

In pratica \rightarrow macchina termica = sistema termodinamico che esegue una determinata trasformazione durante la quale converte in lavoro una parte del calore scambiato con i termostati.

Se la trasformazione è ciclica la macchina termica è detta **“ciclica”**.
Macchine termiche cicliche possono continuare a compiere lavoro, ripercorrendo tante volte il ciclo.

Viene poi detta **“reversibile”** una macchina termica che opera tramite trasformazioni tutte reversibili.

Nelle trasformazioni che la caratterizzano, la macchina termica scambia con l'ambiente una quantità di calore Q data da

$$Q = Q_+ + Q_-$$

dove Q_+ è il calore ricevuto dalla macchina (ad es. da una caldaia) e Q_- quello negativo ceduto (ad es. all'ambiente)

Si chiama **“rendimento di una generica macchina termica ciclica”** il rapporto

$$\eta = L / Q_+$$

con L lavoro compiuto e Q_+ il calore ricevuto in un ciclo. Nella definizione non appare Q_- che non viene restituito alla caldaia ma disperso nell'ambiente.

$\eta > 0$ in quanto $L > 0$ (altrimenti non sarebbe una macchina termica) e $Q_+ > 0$.

Ricordando che in un ciclo l'energia interna non cambia, si ha che

$$L = Q_+ + Q_- \quad \rightarrow \quad \eta = 1 + (Q_- / Q_+) = 1 - (|Q_-| / Q_+)$$

Essendo $|Q_-| < Q_+$ (in quanto $L > 0$), il rendimento delle macchine cicliche è sempre minore o uguale a 1.

Ciclo di Carnot di un gas perfetto

Una macchina termica ciclica reversibile che utilizza due soli termostati, si chiama **“macchina di Carnot”**. La trasformazione ciclica corrispondente è detta **“ciclo di Carnot”**.

Le trasformazioni che costituiscono il ciclo di Carnot, essendo reversibili, devono essere anche quasi statiche.

Pertanto quando il fluido è in contatto termico con termostato deve avere la sua stessa temperatura -> un ciclo di Carnot deve essere quindi costituito da

2 trasformazioni isoterme +
2 trasformazioni adiabatiche

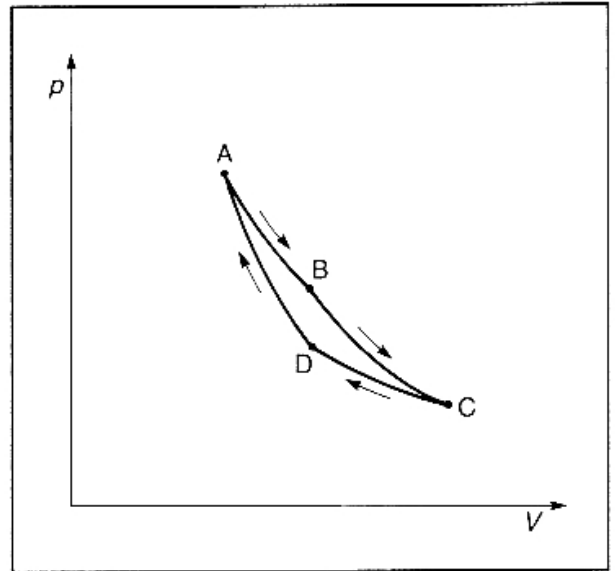
Nel caso di un gas perfetto:

AB – espansione isoterma a temp. Θ_1
($\Delta U = 0$, $Q_+ = L_{AB}$)

BC – espansione adiabatica

CD – compressione isoterma a temp. Θ_2
($\Delta U = 0$, $Q_- = L_{CD}$)

DA – compressione adiabatica



Si ha quindi

$$Q_+ = L_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p \, dV = \int_{V_A}^{V_B} (nR\Theta_1 / V) dV = nR\Theta_1 \ln(V_B / V_A)$$
$$Q_- = L_{CD} = nR\Theta_2 \ln(V_D / V_C)$$

da cui

$$\eta = 1 - (|Q_-| / Q_+) = 1 - [\Theta_2 \ln(V_C / V_D) / \Theta_1 \ln(V_B / V_A)]$$

Dalla formula di Poisson per le trasformazioni adiabatiche

$$\Theta_1 V_B^{\gamma-1} = \Theta_2 V_C^{\gamma-1} \quad \Theta_1 V_A^{\gamma-1} = \Theta_2 V_D^{\gamma-1}$$

dalle quali segue che $\ln(V_B/V_A) = \ln(V_C/V_D)$ e infine

$$\eta = 1 - \Theta_2 / \Theta_1$$

Le trasformazioni del ciclo di Carnot sono tutte invertibili: invertendole si ottiene una macchina frigorifera (che prende calore alla temperatura più bassa, riceve lavoro e cede calore alla temperatura più alta) anziché una macchina termica.

Secondo principio della termodinamica

Enunciato di Kelvin-Planck

“E' impossibile realizzare una macchina termica ciclica che riesca a sollevare un peso, scambiando calore con un solo termostato, senza altri effetti”

Sollevare un peso \rightarrow lavoro positivo

Macchina ciclica \rightarrow importante specifica (in una trasformazione aperta è facile sollevare un peso: espansione isoterma di un gas in contatto termico con un solo termostato)

In altre parole: la trasformazione di lavoro in calore, ceduto ad un determinato termostato tramite un qualunque effetto dissipativo, è una trasformazione irreversibile (cioè non si può ritrasformare tutto il calore ceduto al termostato in lavoro, facendo ritornare nello stato iniziale sia il sistema sia l'ambiente esterno)

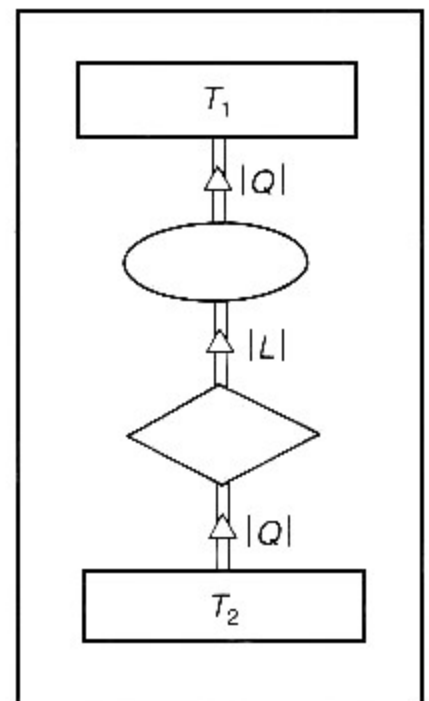
Enunciato di Clausius

“E' impossibile realizzare una serie di trasformazioni termodinamiche il cui unico effetto sia il trasferimento di calore da un termostato a temperatura più bassa ad un altro a temperatura più alta”

Importante \rightarrow “unico effetto” (nei frigoriferi il trasferimento di calore è possibile grazie ad un lavoro aggiuntivo)

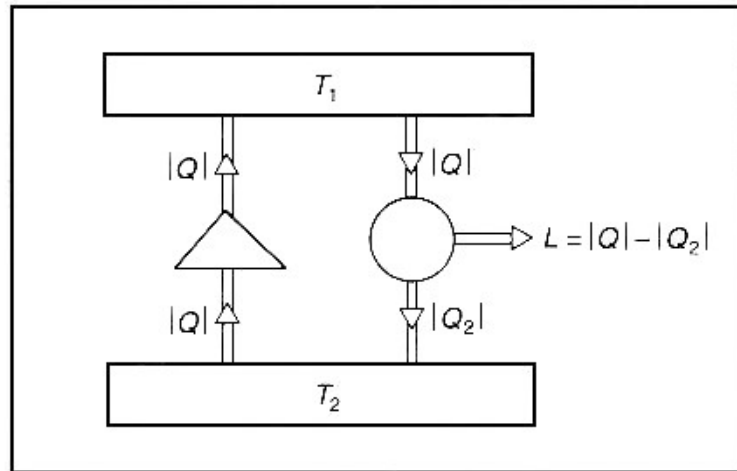
Equivalenza dei due enunciati: la negazione dell'uno implica la negazione dell'altro e viceversa \rightarrow consideriamo 2 termostati con $T_1 > T_2$.

Enunciato di Kelvin-Planck falso: esiste dispositivo (rombo) che preleva Q da T_2 e lo trasforma in lavoro $L \rightarrow$ tale lavoro può essere ritrasformato in calore, mediante effetto dissipativo (ellisse, ex. mulinello di Joule), ceduto a T_1 . Quindi il dispositivo combinato viola l'enunciato di Clausius



Secondo principio della termodinamica

Enunciato di Clausius falso: esiste dispositivo (triangolo) che preleva Q da T_2 e la cede a T_1 -> si può progettare una macchina termica ciclica (cerchio) che prelevi Q da T_1 e ne cede una parte $|Q_2|$ a T_2 , trasformando la parte rimanente in lavoro positivo. Il dispositivo combinato non utilizza T_1 e riceve il calore $|Q| - |Q_2|$ dal solo T_2 , trasformandolo tutto in lavoro e violando quindi l'enunciato di Kelvin-Planck.



Conseguenza del secondo principio:

per una macchina termica che utilizzi due termostati a temperatura $T_1 > T_2$, le quantità di calore scambiate con essi devono essere tali che $Q_1 > 0$ (ricevuto dalla macchina) e $Q_2 < 0$ (ceduto dalla macchina) affinché il lavoro da essa prodotto ($L = Q_1 + Q_2$) sia positivo (ogni altra combinazione o non produce lavoro positivo o viola il secondo principio)

Conseguenza del secondo principio:

per una macchina termica che utilizzi più di due termostati (ex. N), i calori scambiati non possono essere tutti positivi, almeno uno deve essere negativo e quindi

$Q_+ =$ somma dei calori ricevuti

$$\rightarrow 0 < \eta = (1 - |Q_-|/Q_+) < 1$$

$Q_- =$ somma dei calori ceduti $\neq 0$

Teorema di Carnot

“Fra tutte le macchine termiche cicliche che utilizzano due ben determinati termostati, hanno il massimo rendimento quelle reversibili, le quali hanno tutte lo stesso rendimento (purché utilizzino gli stessi due termostati)”

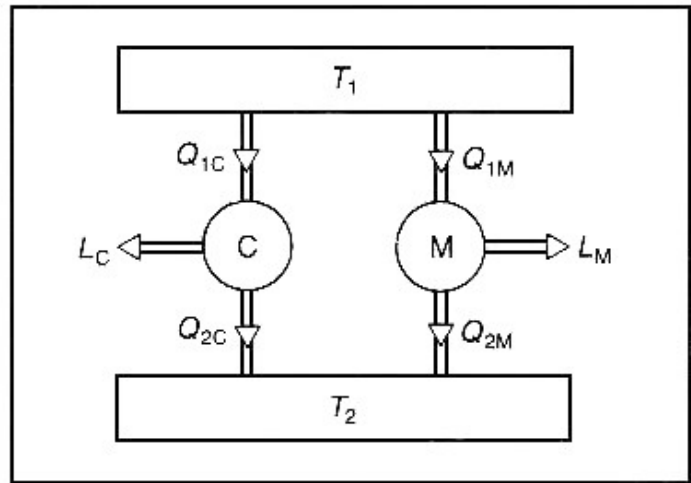
Dimostrazione: consideriamo

- 2 termostati alle temp. T_1 e T_2 ($T_1 > T_2$)

- 2 macchine cicliche M e C,
C reversibile (macchina di Carnot)
 scambia Q_{1C} e Q_{2C} e produce il
 lavoro L_C

M non reversibile scambia Q_{1M} e
 Q_{2M} e produce L_M

Invertiamo il ciclo di C e facciamo
 compiere N_C cicli a C e N_M a M tali
 che $-N_C Q_{1C} = -Q_1$ $N_M Q_{1M} = Q_1$
 ovvero $-N_C Q_{1C} + N_M Q_{1M} = 0$
 $\rightarrow T_1$ non usato



In tali condizioni avremo

$$L'_C = -N_C L_C \quad \text{e} \quad L'_M = N_M L_M$$

Applicando l'enunciato di Kelvin-Planck alla macchina combinata si ha $L_{TOT} = L'_M + L'_C = N_M L_M - N_C L_C \leq 0 \rightarrow N_M L_M = L'_M \leq -L'_C = N_C L_C$

Dividendo ambo i membri per Q_1 si ha:

$$L'_M / Q_1 \leq -L'_C / Q_1 \rightarrow N_M L_M / N_M Q_{1M} \leq N_C L_C / N_C Q_{1C} \rightarrow \eta_M \leq \eta_C$$

Se anche M reversibile si può ripetere la procedura invertendo M e facendo lavorare in forma diretta C, ottenendo $\eta_M \leq \eta_C$ che combinata alla precedente porta a $\eta_M = \eta_C$

Il rendimento delle macchine reversibili è quindi massimo ed è indipendente dalla macchina scelta, dal tipo di sostanza lavorante, dalla larghezza del ciclo, ecc., dipendendo solo dalle temperature dei termostati usati \rightarrow utilizzo della macchina di Carnot come termometro