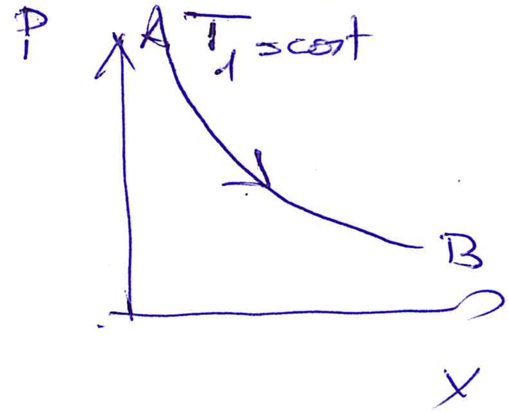
Secondo principio della termodinamica

- Il primo principio esprime la conservazione dell'energia, stabilendo l'impossibilità di "creare energia" e di realizzare il moto perpetuo di prima specie. Però non pone limiti alla possibilità di convertire calore in lavoro.

- Questi limiti sono stabiliti dal secondo principio della termodinamica, che esprime l'impossibilità di realizzare il moto perpetuo di seconda specie, ~~cioè~~ ~~lavoro~~ riconoscendo i limiti ~~nella trasformazione di~~ o nella possibilità di convertire calore in lavoro tramite una macchina termica (ciclica)

- Es. Espansione isoterma reversibile



$\Delta U = 0$

$W = Q = nRT_1 \log(V_B/V_A)$

Per $V_B > V_A$

$W = Q > 0$

Tutto il calore sottratto alla ~~sor~~ (unica) sorgente T_1 è convertito in lavoro

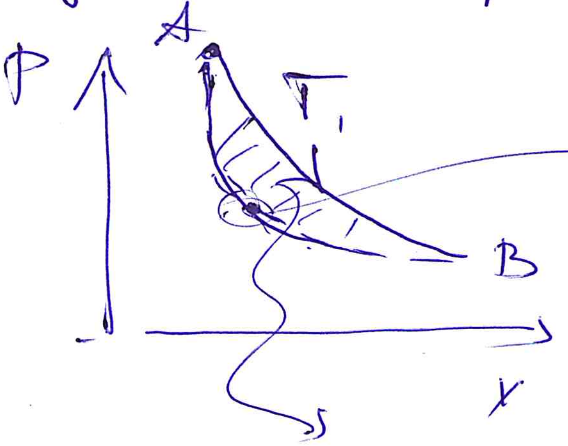
- Tuttavia l'espansione non può proseguire indefinitamente e per ottenere lavoro in modo utile è necessario operare con una macchina *ciclica*.

- ~~In un ciclo $\Delta U = 0$ e $W = Q$ dove Q rappresenta il calore netto scambiato~~ del

- Un ciclo ottenuto con *compressione isoterma* a T_1 che riporti il volume da V_B a V_A non produce lavoro positivo.

$W_{BA} = -W_{AB}$ $\quad W = 0$, $Q = 0$, ΔU

- Per realizzare un ciclo con $W > 0$ bisogna scambiare calore con più di una sorgente. *Esempio*



la temp. di qs. punto, ad esempio, è $\neq$ da T_1

$W > 0$ $\qquad W = Q$ perché $\Delta U = 0$

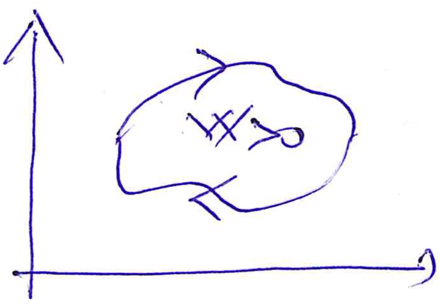
Però Q non è scambiato solo con T_1 e dunque [illegible]

In generale si hanno
<u>Cicli termici</u> (o cicli di macchina termica) ③

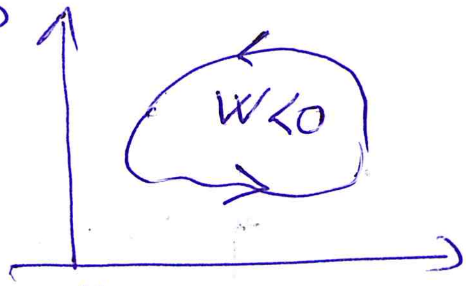
× trasformazioni cicliche con $\underline{\Delta U = 0}$
ottenute dalla sequenza di trasformazioni reversibili o irreversibili, con scambi di calore con n sorgenti a temp. differente ($n \longrightarrow \infty$ per cicli reversibili)

× lavoro della macchina termica

$W > 0$ ciclo termico
$W < 0$ ciclo frigorifero



ciclo "orario" → termico



"antiorario" → frigorifero

× Poiché $\Delta U = 0$, $Q = W > 0$

la macchina termica assorbe calore netto dall'ambiente, scambiandolo con ~~le~~ $\underline{n \text{ sorgenti}}$ a temp. costante (eventualmente $n = \infty$, nel limite continuo)

× Definiamo Q_i il calore netto scambiato con la i-esima sorgente

- Per calore netto si intende ~~che~~ durante il ciclo la macchina termica può scambiare calore con l'ambiente a temp T_i più di una volta.
  → la somma algebrica di tutto il calore scambiato

× Definiamo q.tà di calore assorbito durante il ciclo la somma del calore ~~netto~~ assorbito dalle ~~ciascuna~~ tutte le sorgenti ~~quando il calore netto per ciascuna~~ per cui $Q_i > 0$

$$Q_A = \sum_{i\,(Q_i>0)}' Q_i$$

Analogamente calore ceduto:

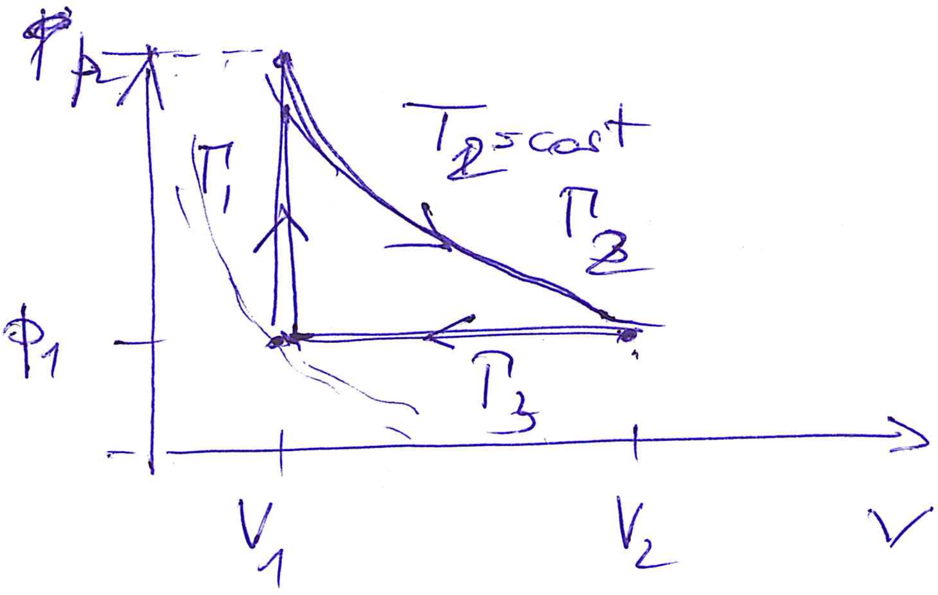
$$Q_C = \sum_{i\,(Q_i<0)}' Q_i$$

Lavoro di un ciclo termico è

$$W = Q_A + Q_C$$

Rendimento $\eta = \dfrac{W}{Q_A} = 1 + \dfrac{Q_C}{Q_A} = 1 - \dfrac{|Q_C|}{Q_A} < 1$

Esempio concreto per chiarire



Γ_1 : isocora $\qquad Q = C_V(T_2 - T_1) > 0$

Assorbito dal sistema da N sorgenti tra T_1 e T_2

Γ_2 : espansione isoterma $\qquad \Delta U = 0$

$$Q = \cancel{W} = nRT_2 \log(V_2/V_1) > 0$$

Assorbito a T_2

Γ_3 : compressione isobara $\qquad Q = (C_V + R)(T_1 - T_2) < 0$

calore ceduto a N sorgenti tra T_2 e T_1

Nel ciclo non viene assorbito calore netto dalle sorgenti comprese tra T_2 e T_1, ma solo durante la trasf. isoterma

Secondo le definizioni

$$Q_A = nRT_2 \log(V_2/V_1) > 0$$

$$Q_C = R(T_1 - T_2) < 0$$

[$Q_{A1} = C_V(T_2 - T_1)$ e $Q_{C1} = C_V(T_1 - T_2)$ si elidono]

$$W = nRT_2 \log(V_2/V_1) + R(T_1 - T_2)$$

Notare che ~~se~~ sommando tutti i termini del lavoro si ottiene lo stesso W

$$W = W(T_1) + W(T_2) + W(T_3) =$$

$$= C_V(T_2 - T_1) + nRT_2 \log(V_2/V_1) + (C_V + R)(T_1 - T_2)$$

$$= nRT_2 \log(V_2/V_1) + R(T_1 - T_2)$$

Quindi $W = Q_A + Q_C$ e $W = \sum_i W(T_i)$

sono consistenti

Quello ~~che contribuisce~~ cui si deve prestare attenzione e' Q_A, di conseguenza il rendimento, la cui definizione richiede Q_A:

$$\eta = 1 + \frac{\cancel{R}(T_1 - T_2)}{\cancel{R}T_2 \log(V_2/V_1)} = 1 + \frac{1}{\log(V_2/V_1)}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_2}\right)$$

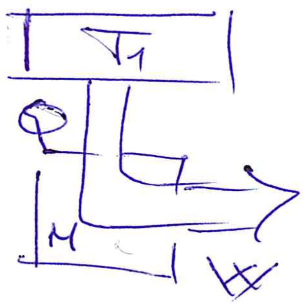
$$= 1 - \frac{\Delta T}{T_2}\left(\frac{1}{\log T_2/T_1}\right) < 1$$

~~Per dovendo avere η~~

- Per **non** potendo realizzare cicli con una sola sorgente possiamo chiederci se è possibile realizzare cicli in cui il calore è scambiato con n sorgenti, ma Q_A è assorbito da una sorgente e $Q_C = 0$ scambiato con le altre sorgenti

Per qs. macchine si avrebbe $\eta = 1$, ma l'evidenza sperimentale indica l'impossibilità di realizzare macchine termiche di qs. tipo -

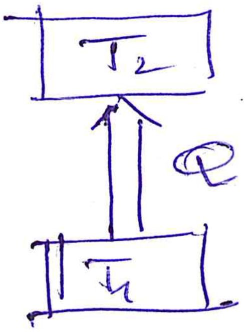
$\Longrightarrow$ Postulato di Kelvin :



Impossibile trasf. il cui unico effetto è trasf. in W del Q sottratto ad una sola sorgente a T costante

Una formulazione alternativa del II principio è espressa dal postulato di Clausius, che esprime ~~che~~ l'impossibilità di realizzare un ciclo frigorifero con coefficiente di prestazione infinito

Postulato di Clausius



Impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il trasferimento di calore Q da una sorgente a T_1 ad una a temp. T_2 con $T_2 > T_1$ -

x Note :

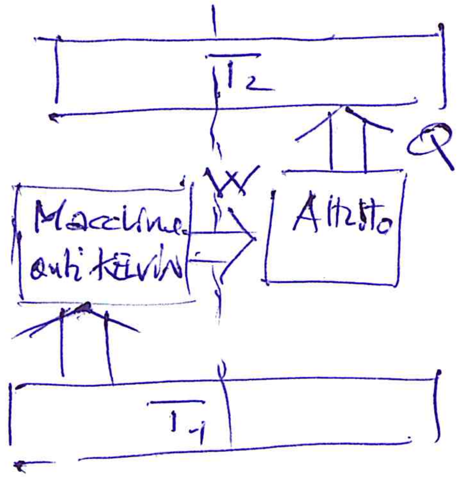
* ~~Grado di T~~ Criterio di ordine di T $(T_1 \gtrless T_2$ definito in riferimento al processo di equilibrio termico spontaneo

* I postulati limitano trasformazioni il cui unico effetto sia quello definito, ma non impediscono :

1) La conversione di W in calore
2) La realizzazione di macchine frigorifere (trasf. di Q da T_1 a T_2 con immissione di lavoro dell'ambiente sul sistema)
3) la realizz. di macchine termiche che scambino calore con più sorgenti

Equiv. dei postulati

A) Si neghi post. Kelvin, allora è possibile la macchina illustrata:



× La macchina di sx nega Kelvin e sottrae Q a T_1 convertendolo in W

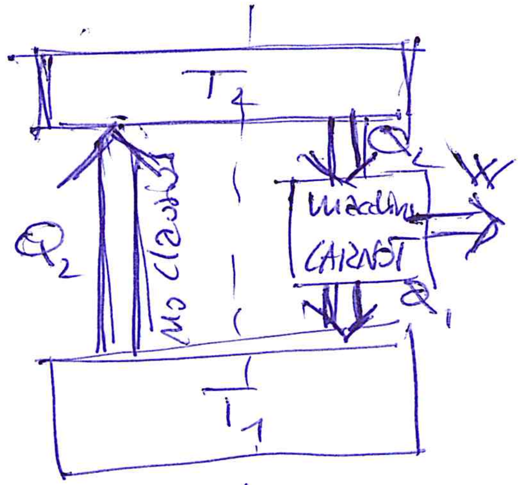
× La macchina di dx converte W in Q per attrito (non ci sono limitazioni) e la cede a T_2 con $T_2 > T_1$

⇒ La trasformazione complessiva trasferisce Q da T_1 a T_2 ⇒ INCOMPATIBILE CON P. CLAUSIUS

B) Si assuma che esiste una macchina (*) che può lavorare tra DUE sorgenti T_1 e T_2 ~~con zeu~~ scambiando calori Q_1 e Q_2 e producendo lavoro $W = Q_1 + Q_2$

(*) Mostreremo tra poco che esiste almeno una macchina teorica con qs. caratt.: la macchina di CARNOT

× Si neghi post Clausius
allora è possibile la macchina
illustrata;



× A sx, negando Clausius,
si trasferisce Q_2 da T_1 a T_2
× A dx, tramite macchina
opportunamente dimensionata, si ~~sottrae~~ assorbe Q_2
a T_2 e si cede Q_1 a T_1 convertendo una
frazione di calore in lavoro $W = Q_2 + Q_1$

In qs. macchina si ottiene lavoro senza
Q_{ass} da T_2 e assorbendo calore netto solo
a T_1 $\Longrightarrow$ INCOMPATIBILE CON POST. KELVIN

× Dunque i postulati sono equivalenti: se non
valesse l'uno, non varrebbe nemmeno l'altro
× I due postulati esprimono il 2° principio della
termodinamica

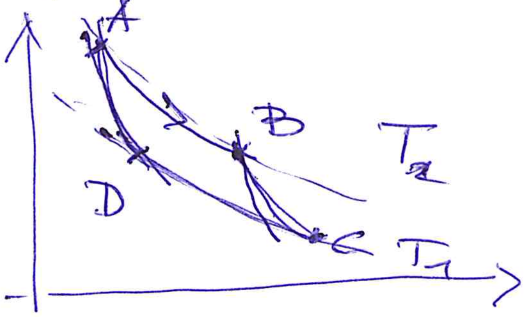
~~Nota: nella macchina di CARNOT $|Q_1| < Q_2$~~

Chiariamo ora la macchina di CARNOT specificando che è l'unica possibile
realizzazione di un ciclo reversibile con un
gas ideale tra DUE sole sorgenti di temp.

segue →

CICLO DI CARNOT

Macchina reversibile tra T_1 e T_2 (solo DUE SORGENTI A T costante)



$T_2 > T_1$

Γ_{AB} = isoterma a T_2 espansione

$$W = Q_2 = nRT_2 \log(V_B/V_A) > 0$$

Lavoro positivo e calore assorbito dal sistema: $Q_A = Q_2$

Γ_{BC} = espansione adiabatica $Q_{BC} = 0$

$$W_{BC} = -\Delta U_{BC} = C_V(T_1 - T_2)$$

Γ_{CD} = compressione isoterma a T_1

$$W = Q_1 = nRT_1 \log(V_D/V_C) < 0$$

Lavoro negativo e calore ceduto dal sistema: $Q_C = Q_1$

Γ_{DA} = compressione adiabatica $Q_{DA} = 0$

$$W_{DA} = -\Delta U_{DA} = C_V(T_2 - T_1) = -W_{BC}$$

Rendimento: $\eta = \dfrac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 - \dfrac{|Q_1|}{Q_2}$

Calcolo del rendimento della macchina di CARNOT

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{nRT_1 \log(V_D/V_C)}{nRT_2 \log(V_B/V_A)} \qquad (*)$$

I volumi sono legati alle temp. dalle condizioni di equilibrio adiabatico :

$$T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$$
$$T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1}$$

Dal rapporto ed elevando per $\gamma-1$, si ottiene

$$V_B/V_A = V_C/V_D$$

Sostituendo in (*) e sfruttando proprietà log

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \qquad \left(= 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \right)$$

Il rendimento della macchina di Carnot a gas perfetto dipende solo da T_1 e T_2

Questioni !

- Come dipende il rendimento dalla sostanza ?
- Qual è il rendimento massimo di una macchina termica ?