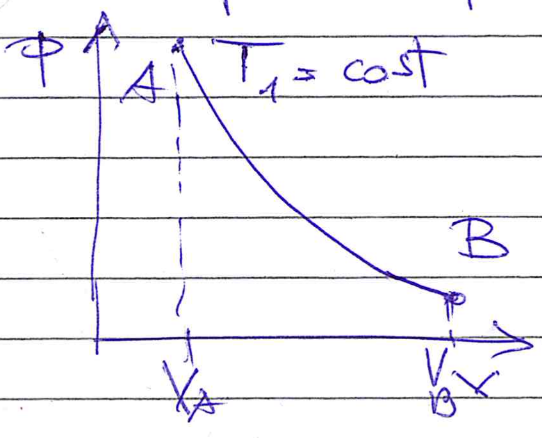
Secondo principio della termodinamica

- Il primo principio esprime la conservazione dell'energia, stabilendo l'impossibilità di "creare energia" e di realizzare il moto perpetuo di 1ª specie (macchina che sostiene indefinitamente il moto senza immissione di energia) – Però non pone limiti alle possibilità di convertire calore in lavoro

- Questi limiti sono definiti dal 2° principio della termodinamica che esprime l'impossibilità di realizzare il moto perpetuo di 2ª specie (macchina che produce lavoro sottraendo calore ad una sola sorgente). Il 2° principio riconosce i limiti nella possibilità di convertire calore il lavoro tramite una macchina termica (ciclica)

- Esempio: Espansione isoterma reversibile (gas ideale)



$\Delta U = 0$

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

Per $V_B > V_A$

$W = Q > 0$

Tutto il calore sottratto alla (unica) sorgente a temp. T_1 è convertito in lavoro". Però..

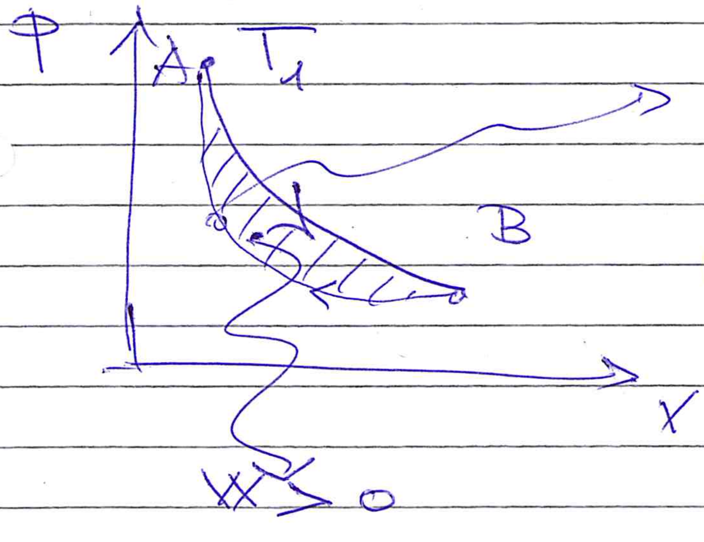
- ... L'espansione non può proseguire indefinitamente e per ottenere lavoro in modo utile è necessario operare con una macchina ciclica

- Un ciclo ottenuto con compressione isoterma alla medesima temp. T_1 e che riporti il volume da V_B a V_B non produce lavoro netto.

$$W_{BA} = -W_{AB} \Rightarrow W = 0,\ Q = 0,\ \Delta U = 0$$

- Per realizzare un ciclo con lavoro netto $W > 0$ bisogna scambiare calore con più di una sorgente (a temp. diverse)

- Esempio:



La temperatura dei punti lungo qs. trasformazione è $\neq T_1$ (non sono sulla stessa isoterma nel diagramma (p,V)).

In qs. trasformazione $W > 0$ e $W = Q$, perché $\Delta U = 0$ su un ciclo. Però Q non è scambiato con una sola sorgente, ed è la somma (algebrica) del calore assorbito e ceduto alle sorgenti

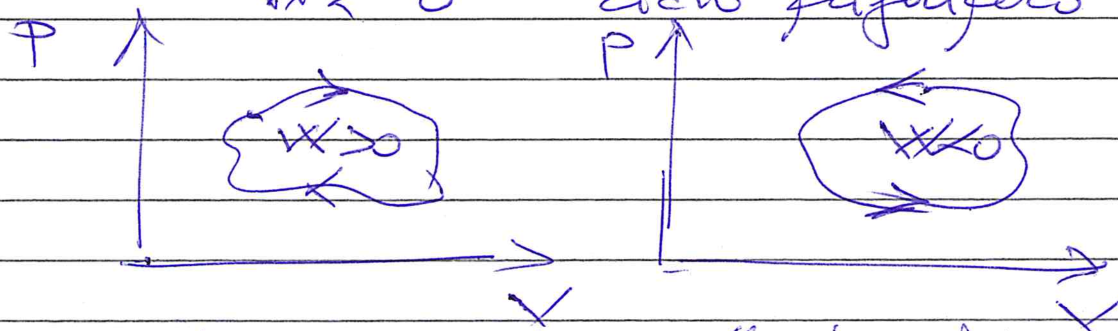
Cicli termici (cicli di macchina termica)

× trasformazioni cicliche con $\Delta U = 0$ ottenute dalla SEQUENZA DI TRASFORMAZIONI REVERSIBILI o IRREVERSIBILI, con scambi di calore con n sorgenti a temp. differenti (n può essere infinito per trasformazioni reversibili – quasi equilibrio)

× Lavoro della macchina termica:

$W > 0$ ciclo termico

$W < 0$ ciclo frigorifero



"ORARIO" → Termico "ANTIORARIO" → Frigorifero

× Poiché $\Delta U = 0$, $Q = W \gtrless 0$ → termico / → frigorifero

. La macchina termica (frigorifera) assorbe (cede) calore netto dall'ambiente, scambiandolo con n sorgenti a temp. costante (eventualmente con $n = \infty$, nel limite continuo)

× Per ciascuna sorgente a temperatura T_i indichiamo con Q_i il $\boxed{\text{calore netto}}$ scambiato con essa

• Per $\boxed{\text{CALORE NETTO}}$ si intende la somma algebrica di tutto il calore scambiato con la i-esima sorgente. Durante un ciclo la macchina termica può scambiare calore con l'ambiente alla temp T_i più volte

Definiamo q.tà di CALORE ASSORBITO durante il ciclo la somma del calore netto Q_i assorbiti da tutte le sorgenti per cui $Q_i > 0$

$$Q_A = \sum_{Q_i > 0} Q_i \qquad \text{CALORE ASSORBITO}$$

Analogamente, CALORE CEDUTO:

$$Q_C = \sum_{Q_i < 0} Q_i \qquad \text{CALORE CEDUTO}$$

Il lavoro di un ciclo termico (o frigorifero) è

$$W = Q_A + Q_C$$

Si definiscono:

Rendimento di macchina termica $\quad \eta = \frac{W}{Q_A} = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A} < 1$

Coeff. di Prestazione di macchina frigorifera $\quad \xi = \frac{Q_F}{|W|} \qquad$ (Q_F dalla sorg. fredda) segue

× In una macchina termica $W > 0$
e in generale $Q_A \geq W$, poichè
$Q_c \leq 0$ (per convenzione di segni il
calore ceduto è negativo)

× In una macchina frigorifera $W < 0$.
Nella situazione più semplice il
sistema assorbe calore da una sorgente
FREDDA (cioè quella a temp. minore nel
ciclo), assorbe lavoro dall'ambiente ($W<0$)
e cede calore Q_c ad una sorgente calda

In qs. configurazione $Q_F = Q_A$ (il calore
è assorbito da una sola sorgente).

Poichè $W = Q_A + Q_c = Q_F + Q_c < 0$

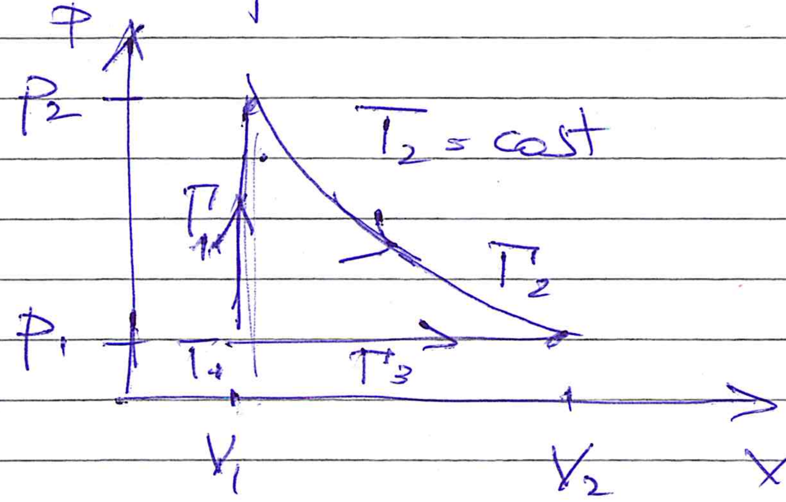
Si ha che $|Q_c| > Q_F$

Dunque:

macchina termica ideale $\eta = 1$
" frigorifera " $\varepsilon = \infty$

(calore sottratto ad una sorgente senza consumo
di lavoro nel ciclo – $W = 0$)

Esempio (per chiarire la def. di Q_A e Q_C)



Ciclo reversibile

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

<u>Assorbito</u> dal sistema da $N = \infty$ sorgenti tra T_1 e T_2

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

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

<u>Assorbito</u> a T_2

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

<u>Ceduto</u> a $N = \infty$ sorgenti tra T_1 e T_2

Nel ciclo <u>non</u> viene assorbito calore netto dalle sorgenti a temp. compresa tra T_2 e T_1, ma <u>solo</u> durante la trasformazione isoterma

$\rightarrow Q_A = \sum_{Q_i > 0} Q_i$ comprende solo il Q_i della trasformazione isoterma

Dunque, secondo definizione:

- $Q_A = nRT_2 \log(V_2/V_1) > 0$
- $Q_C = nR(T_1 - T_2) < 0$

[$Q_{A,1} = nC_V(T_2 - T_1)$ e $Q_{C,3} = C_V(T_1 - T_2)$ si elidono]

- $W = Q_A + Q_C = nRT_2 \log(V_2/V_1) + nR(T_1 - T_2)$

[Notare che sommando tutti i lavori su ciascuna trasf. si ottiene lo stesso risultato

$$W = \cancel{Q}(T_1') + \cancel{Q}(T_2') + \cancel{Q}(T_3') =$$
$$= nC_V(T_2 - T_1) + nRT_2 \log(V_2/V_1) + (C_V + R)n(T_1 - T_2)$$
$$= nRT_2 \log(V_2/V_1) + nR(T_1 - T_2)$$

Dunque $W = Q_A + Q_C$ e $W = \sum_i Q_i(T_i')$
(e anche $W = \sum_i W(T_i')$, ovviamente)

$\Longrightarrow$ Ciò a cui si deve prestare attenzione è Q_A, e di conseguenza il rendimento, prendendo solo i termini con $Q_i > 0$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A} = 1 - \frac{nR(T_2 - T_1)}{nRT_2 \log(V_2/V_1)}$$

$\left(\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}\right.$ isobara$\left.\right)$

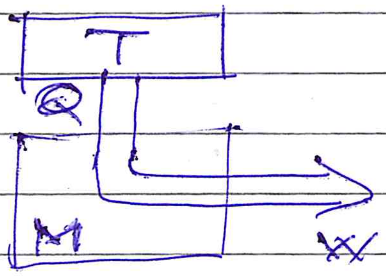
$$= 1 - \frac{\Delta T}{T_2} \frac{1}{\log(T_2/T_1)} < 1$$

Poi non potendo realizzare cicli che scambiano calore con una sola sorgente, ci si può chiedere se sia possibile realizzare cicli in cui il calore è scambiato con N sorgenti, ma Q_A è assorbito da una sola sorgente e $Q_C = 0$.

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

Qs. impossibilità è promossa a Postulato (2° principio della termodinamica)

⟹ Postulato di KELVIN

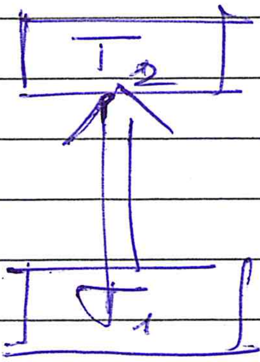


trasformazione
conversione

Impossibile realizzare una macchina termica ~~trasformazione~~ il cui unico effetto è la ~~trasformazione~~ integrale in W del calore Q sottratto ad un'unica sorgente a Temp costante

Una formulazione alternativa del 2° principio della termodinamica è espressa dal postulato di CLAUSIUS, che sancisce 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 Q da una sorgente a T_1 ad una a T_2 con temp $T_2 > T_1$

× Note:

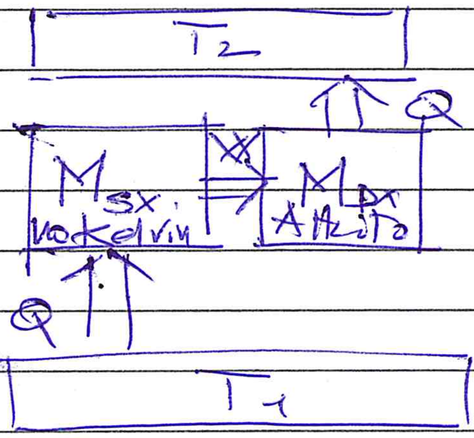
- Il criterio d'ordine $T_2 > T_1$ è stato definito in riferimento al processo di equilibrio termico spontaneo
- I postulati limitano trasformazioni il cui unico effetto sia quello descritto, ma non impediscono:

1) La conversione di Q in W e di W in Q
2) La realizzazione di macchine frigorifere (trasferimento di Q da T_1 a T_2, con $T_1 < T_2$ con immissione di lavoro assorbito dal sistema)
3) La realizzazione di macchine termiche che scambiano calore con più di una sorgente

Equivalenza dei postulati

La negazione dell'uno è in contraddizione con la validità dell'altro —

A) Si neghi post. Kelvin,



allora è possibile la macchina in figura, ottenuta dalla combinazione di:

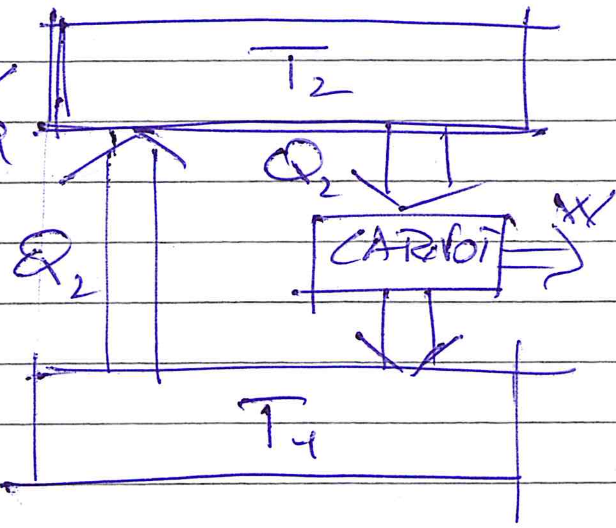
- M_{SX} (no Kelvin): sottrae Q alla sorgente a temp T_1 e la trasforma integralmente in lavoro W
- M_{DX} converte W in calore per attrito (non ci sono limitazioni alla conversione integrale di W in Q) e lo cede a T_2 con $T_2 > T_1$

$\Longrightarrow$ La trasformazione complessiva trasferisce Q da T_1 a T_2 $(T_2 > T_1)$ $\Longrightarrow$ INCOMPATIBILE CON P. DI CLAUSIUS!

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

(*) Mostreremo tra poco che esiste almeno una macchina termica con qs caratteristiche: LA MACCHINA DI CARNOT

× SI neghi post. CLAUSIUS, allora è possibile la macchina composita in figura:



- × SX (no CLAUSIUS) il calore Q_2 è trasferito da T_1 a T_2 ($T_2 > T_1$)

- A DX una macchina (di CARNOT) opportunamente dimensionata sottrae Q_2 a T_2, cede $Q_1 < 0$ ($|Q_1| < Q_2$) a T_1 ~~con~~ producendo lavoro $W = Q_2 + Q_1 > 0$

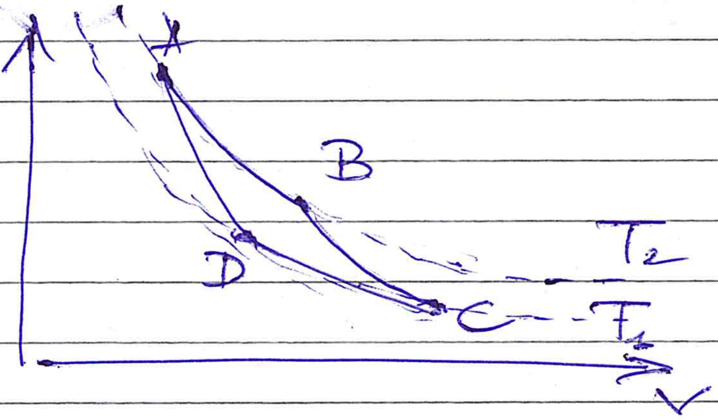
Il ciclo complessivo produce lavoro positivo assorbendo calore netto solo dalla sorgente a temp T_1 (non c'è assorbimento netto a T_2) $\Longrightarrow$ INCOMPATIBILE CON POSTULATO DI KELVIN

$\rightarrow$ I due postulati e la loro equivalenza esprime il 2° principio della termodinamica

Chiariamo ora la macchina di CARNOT, specificando che è l'unica possibile realizzazione di un ciclo reversibile con gas ideale che scambia calore con DUE SOLE sorgenti a temp differenti e costanti

CICLO DI CARNOT

Macchina reversibile tra T_1 e T_2 (due sole sorgenti a T costante)



$T_2 > T_1$

Γ_{AB} = espansione isoterma a T_2

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

Lavoro positivo e calore assorbito dal sistema a T_2 : $Q_A = Q_2$

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 ($V_D < V_C$) 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. T_2 e T_1 dalle condizioni di equilibrio adiabatico lungo le trasformazioni T_{BC} e T_{DA}:

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

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

$$V_B/V_A = V_C/V_D$$

Sostituendo in (*) e sfruttando le proprietà del 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 dalle temp. di esercizio (e non dal gas, monoatomico, biatomico, ... ecc).

Questioni

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