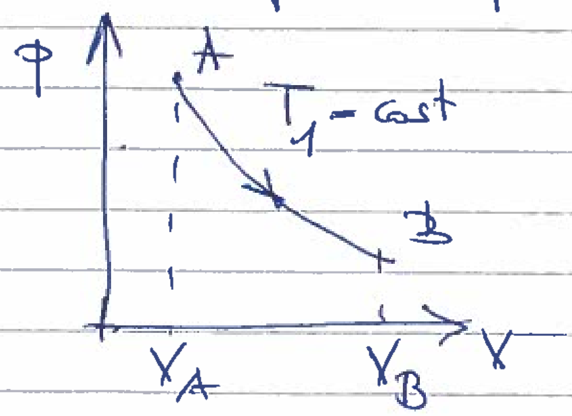
Secondo principio della Termodinamica

- 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 alla 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 esegue lavoro sottraendo calore ad una sola sorgente). Il 2° principio riconosce i limiti nella possibilità di convertire calore in lavoro utile tramite una macchina termica (ciclica)

- Esempio: Espansione isoterma reversibile (gas ideale)



$$\Delta U = 0$$
$$W = Q = nRT_1 \ln(V_B/V_A)$$

Per $V_B > V_A$

$$W = Q > 0$$

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

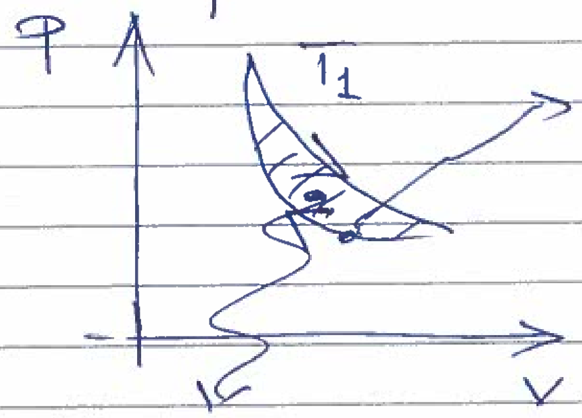
- ... non è l'unico risultato della trasformazione. L'espansione non può proseguire indefinitamente e per ottenere lavoro in modo utile è necessario operare con una macchina ciclica

- Un ciclo ottenuto con compressione isoterma alla medesima temp. T_1 e che riporti il gas dal vol. V_B a V_A non eroga lavoro netto

$$W_{BA} = -W_{AB} \Longrightarrow W_{ciclo} = 0,\ Q = 0,\ \Delta U = 0$$

- Per realizzare un ciclo con $W_{ciclo} > 0$ bisogna scambiare calore con più di una sorgente (almeno due) a temp. diverse

Esempio:



La temp. dei pti lungo qs trasformazione è $\neq T_1$ (non sono sulle stesse isoterma nel diagramma (P,V))

$W > 0$

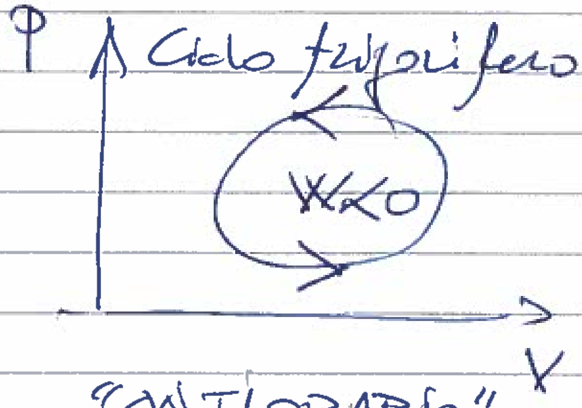
In tutte le trasf. cicliche ($\Delta U = 0$) è $W = Q$.
Però Q non è scambiato con una sola sorgente, ma è la somma algebrica del calore assorbito (positivo) e ceduto (negativo) durante il ciclo. $\Longrightarrow W < Q_{assorbito}$
in qs trasf. con $W > 0$

Macchina termica

- Compie trasf. cicliche ($\Delta U = 0$) ottenute da SEQUENZA DI TRASFORMAZIONI REV. O IRREV., con scambi di calore con n sorgenti a temp. differenti [n può essere infinito per trasf. reversibili, tramite stati di quasi-equilibrio con variazione continua di T]

- LAVORO DELLA MACCHINA TERMICA

"ORARIO"



"ANTIORARIO"

Poiché $\Delta U = 0$: $Q = W \gtrless 0$ $\begin{cases} \text{termico} \\ \text{frigorifero} \end{cases}$

- La macchina termica ha <u>assorbimento netto</u> di calore dall'ambiente : $Q > 0$
  - ma $W = Q_{Ass} + Q_{ceduto} < Q_{Ass}$

$\Rightarrow$ Non tutto il Q_{Ass} è convertito in lavoro

- La macchina frigorifera ha <u>cessione netta</u> di calore all'ambiente – tramite immissione di lavoro

Rendimento e coeff. di prestazione caratterizzano i cicli termici e frigoriferi

— Per ciascuna sorgente a temp T_i di una macchina indichiamo con Q_i il $\boxed{\text{calore netto}}$ scambiato con essa

* Durante un ciclo è possibile scambiare più di una volta calore con la medesima sorgente — Q_i è la somma algebrica dei calori scambiati a T_i

— CALORE ASSORBITO nel ciclo:

$$Q_A = \sum_{Q_i > 0}' Q_i$$

Somma dei calori ~~netti~~ assorbiti dalle sorgenti per cui $Q_i > 0$

— CALORE CEDUTO nel ciclo:

$$Q_C = \sum_{Q_i < 0}' Q_i$$

Somma dei calori ~~netti~~ ceduti alle sorgenti per cui $Q_i < 0$

— LAVORO di un ciclo: $(\Delta U = 0)$

$$W = \sum_i' Q_i = \sum_{Q_i > 0}' Q_i + \sum_{Q_i < 0}' Q_i + \underbrace{\sum_{Q_i = 0}' Q_i}_{= 0}$$

$$W = Q_A + Q_C$$

Possono esserci sorgenti "neutre" con scambio netto $Q_i = 0$

– RENDIMENTO DEL CICLO TERMICO:

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = \frac{Q_A + Q_C}{Q_A} = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A}$$

In una macchina termica $W > 0$ e in generale $|Q_C| \geq 0$ (parte del calore assorbito dalla macchina è ceduto) – Dunque:

$Q_A \geq W$ → non tutto il calore assorbito è convertito in lavoro

→ macchina termica ideale: $\eta = 1$ $(Q_C = 0)$

– COEFF. DI PRESTAZIONE DEL CICLO FRIGO

$$\xi = \frac{Q_F}{|W|}$$

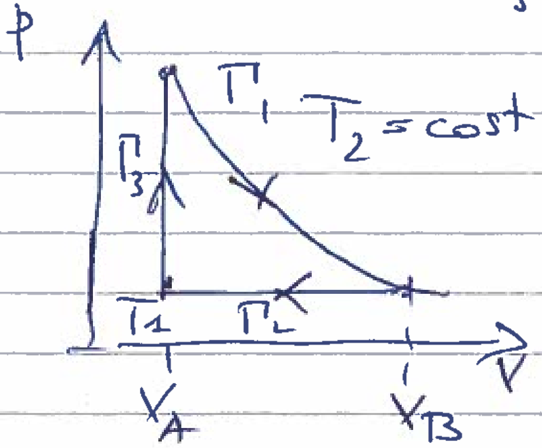
$Q_F \equiv$ calore assorbito dalla sorgente più fredda (che si vuole raffreddare)

- Nella situazione più semplice il ciclo assorbe calore da una sorgente FREDDA, riceve lavoro dall'ambiente $(W < 0)$ e cede calore Q_C ad una sorgente calda

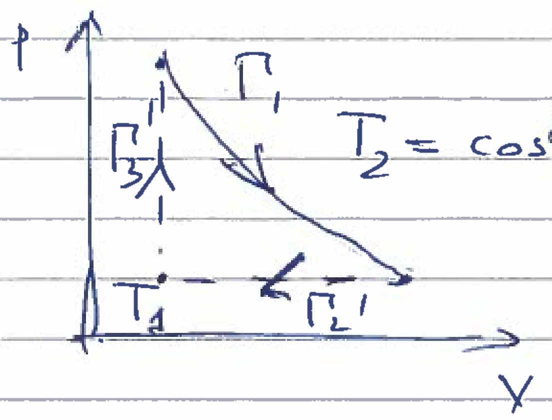
In qs. configurazione: $Q_F = Q_A$
$W = Q_F + Q_C < 0 \Rightarrow |Q_C| \geq Q_F$

Macchina frigorifera ideale: $\xi = \infty$
(ossia $W = 0$ e $|Q_C| = Q_F$ il calore è trasferito da T_F a T_C senza immissione di lavoro)

Esempio: calcolo del rendimento ϵ e chiarimento del significato di Q_A e Q_C



Ciclo reversibile



Ciclo con isocora e isobara irreversibili

- Γ_1 - isoterma reversibile

$$Q_1 = nRT_2 \log(V_B/V_A) > 0 \qquad \text{Assorbito}$$

- Γ_2 - isobara reversibile ($n = \infty$ sorgenti tra T_2 e T_1) $\qquad$ Γ_2' - isobara irreversibile (recipiente a contatto con T_1)

$$Q_2 = n(C_V + R)(T_1 - T_2) < 0 \qquad (C_p = C_V + R$$

ceduto alle sorgenti tra T_2 e T_1 $\neq$ ceduto a T_1

- Γ_3 - isocora reversibile (∞ sorgenti da T_2 a T_1) $\qquad$ Γ_3' - isocora irreversibile (recipiente a contatto con T_2)

$$Q_3 = nC_V(T_2 - T_1) > 0$$

assorbito da sorg. tra T_1 e T_2 $\neq$ assorbito da T_2

– Rendimento $\eta = W / Q_A$

$W = Q_1 + Q_2 + Q_3$ identico nei due casi

1) $Q_A = Q_1 = nRT_2 \log(V_B/V_A)$ – ciclo reversibile

2) $Q_A' = Q_1 + Q_3 = nRT_2 \log(V_B/V_A) + nC_V(T_2 - T_1)$

– ciclo irreversibile

– Nel ciclo reversibile non c'è scambio netto di calore con le sorgenti comprese tra T_1 e T_2

$$\eta_{rev} = \frac{Q_1+Q_2+Q_3}{Q_1} > \frac{Q_1+Q_2+Q_3}{Q_1+Q_3} = \eta_{irr.}$$

– Se utilizzassi tutto il calore assorbito nel ciclo, e non solo il calore assorbito dalle sorgenti con cui si ha un bilancio netto positivo di calore scambiato avrei lo stesso rendimento nei due casi

→ VEDREMO INVECE IN MODO GENERALE CHE IL REND. DI CICLI REV. È SEMPRE MAGGIORE DI QUELLO DI CICLI IRR. (usando la corretta def. di Rendimento)

Nota: La definizione di rendimento con l'uso del calore netto scambiato con le sorgenti pare più opportuno nello studio dei cicli termici ai fini di misurare la capacità di convertire il calore in lavoro utile.

Infatti, "SE UNA STESSA QUANTITÀ DI CALORE VIENE PRIMA ASSORBITA E POI RESTITUITA AD UNA MEDESIMA SORGENTE, TUTTO VA IN PRATICA, DAL PUNTO DI VISTA DELLA POSSIBILITÀ DI CONVERTIRE CALORE IN LAVORO, COME SE TALI SCAMBI NON AVESSERO AVUTO LUOGO" [G. Tonzig - "La Fisica del CALORE"]

→ Molti libri sono confusi nella definizione –

× Mazzoldi non è esplicito, ma adotta la definizione che ho dato, come risulta dall'analisi di alcuni problemi (e dal ciclo di Stirling)

× Del PAPA et. al (esercizi) usa la definizione sbagliata

× Larga parte dei testi scolastici sono sbrigativi e sbagliati

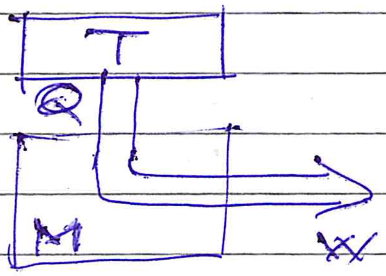
→ L'uso del calore assorbito totale entra in contraddizione con la dimostrazione di equivalenza dei postulati di Kelvin e Clausius

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 tale macchina 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



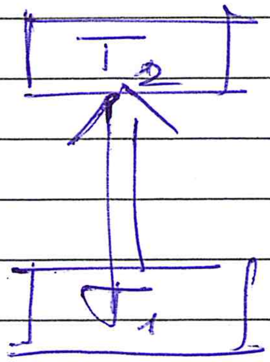
trasformazione

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

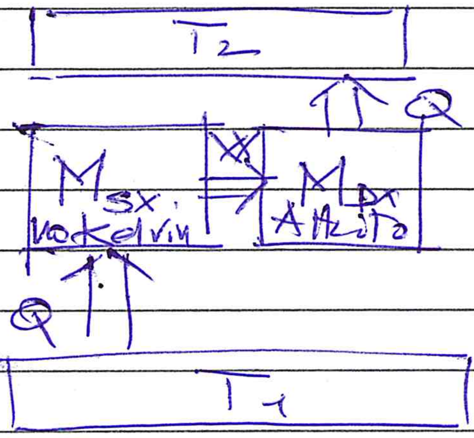
2) La realizzazione di macchine frigorifere (trasferimento di Q da T_1 a T_2, con $T_1 < T_2$ con immissione di lavoro assorbito dal sistema)

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:



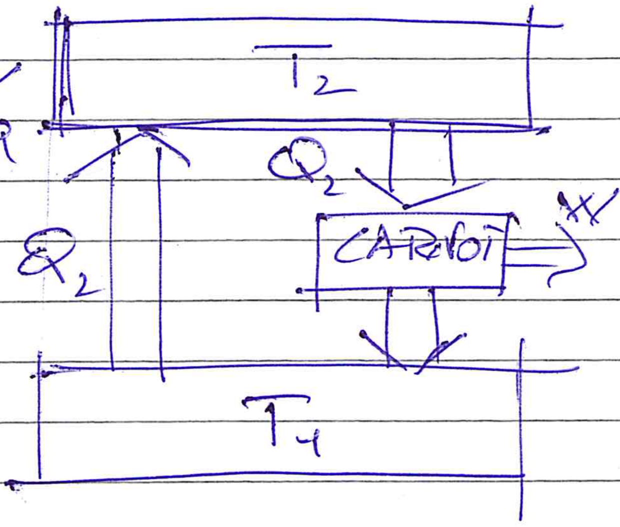
- M_{SX} (no Kelvin): sottrae Q alla sorgente a Temp T_1 e lo trasforma integralmente in lavoro W
- M_{DX} converte W in calore per attrito (non ci sono limitazioni alla conversione integrale di W in Q) e lo cede a T_2 con $T_2 > T_1$

$\Longrightarrow$ La trasformazione complessiva trasferisce Q da T_1 a T_2 ($T_2 > T_1$) $\Rightarrow$ 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:



- A 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 $W = Q_2 + Q_1 > 0$

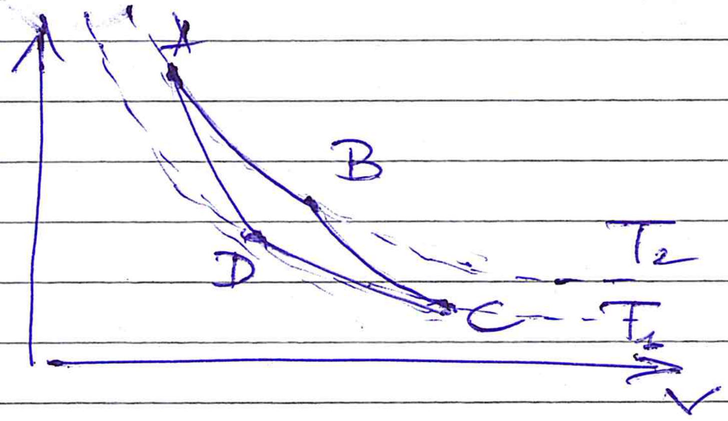
Il ciclo complessivo produce lavoro positivo assorbendo calore netto solo dalla sorgente a Temp T_1 (non c'è assorbimento netto a T_2) $\Longrightarrow$ INCOMPATIBILE CON POSTULATO DI KELVIN

→ 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.)

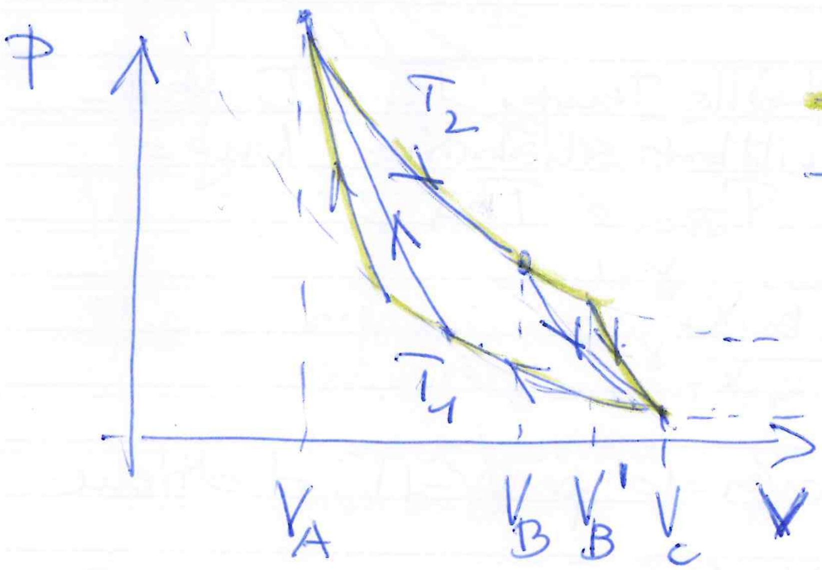
Questioni

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

ESEMPI DI CICLI

Ciclo con gas biatomico / mono atomico nel medesimo pistone

$\longrightarrow$ stesso $V_{min} = V_A$
stesso $V_{max} = V_C$



$\rightarrow$ $\gamma = 5/3$ monoatomico
$\rightarrow$ $\gamma = 7/5$ biatomico

Il lavoro su un ciclo dipende dal gas

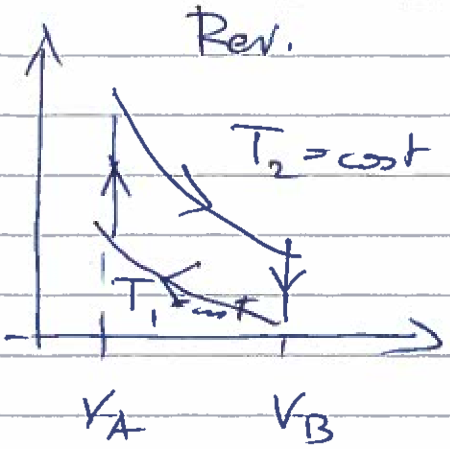
$W_{mono} > W_{biatomico}$ (area del ciclo)

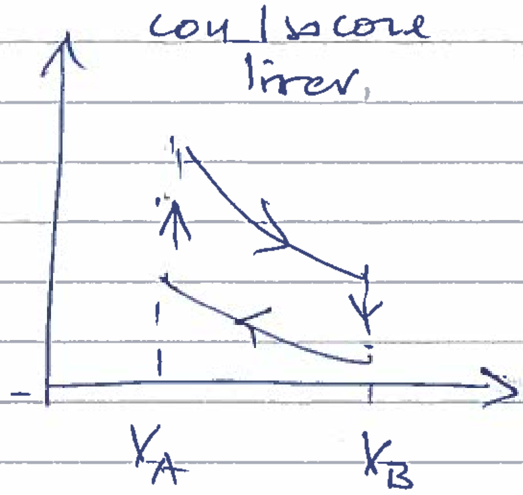
ma anche il calore assorbito (a T_2) dipende dal gas:

$$Q_A = nRT_2 \log\left(V_B/V_A\right) \text{ opp } V'_B/V_A$$

Il rendimento del ciclo di CARNOT è ~~tra~~ in entrambi i casi $\eta = 1 - T_1/T_2$ indip. dal gas (verificare in modo esplicito per esercizio)

Ciclo di Stirling





Due isoterme + Due isocore

Γ_1: $T_2 = cost$ $\qquad Q_A = W_1 = nRT_2 \log(V_B/V_A)$

Γ_3: $T_1 = cost$ $\qquad Q_C = nRT_2 \log(V_A/V_B)$

$\Gamma_{2,4}$: $W = 0 \qquad \Delta U = Q = n c_v \Delta T$
assorbito o ceduto.

- Nel ciclo reversibile il calore è scambiato con infinite sorgenti tra T_1 e T_2
$\rightarrow$ Assorbito in Γ_4 e ceduto in Γ_2.
Non c'è scambio netto

$$\Rightarrow \eta = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 + \frac{nRT_1 \log(V_A/V_B)}{nRT_2 \log(V_B/V_A)}$$

$$= 1 - T_1/T_2$$

Il ciclo irreversibile è a due sorgenti

il calore è assorbito da T_2 in T_1 e in T_4

– Dunque il rendimento è

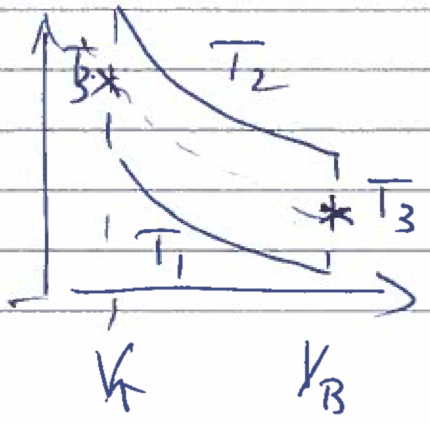
$$\eta = \frac{W}{Q_A} = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4}{Q_1 + Q_4}$$

$$= \frac{Q_1 + Q_3}{Q_1 + Q_4} < \frac{Q_1 + Q_3}{Q_1} = \eta_{rev}$$

– Si noti che il W è identico nei due casi – il calore assorbito in T_4 e ceduto in T_2 si elidono a numeratore

– Il rendimento però è inferiore nel ciclo irreversibile a due sorgenti

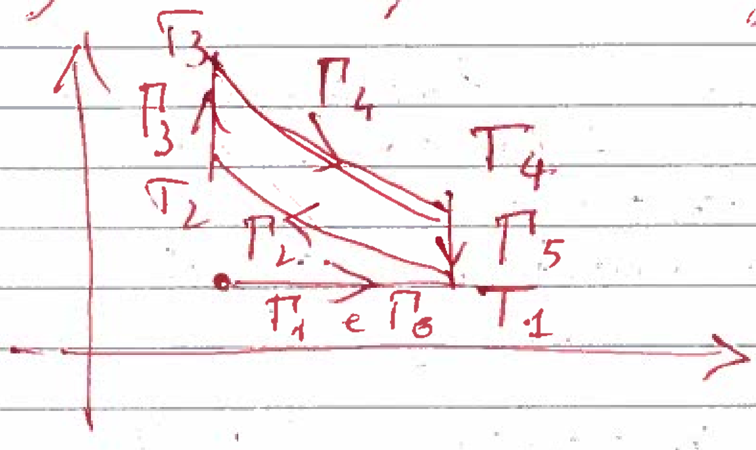
– E' possibile realizzare un ciclo di Stirling a tre sorgenti (o ∞ sorgenti) in cui le isocore irreversibili sono realizzate passando da sorgenti intermedie



In q.i. ciclo η è maggiore che nel caso a due sorgenti – Q ~~ceduto~~ assorbito a T_3 si elide con Q ceduto!

Ciclo di Otto

1) Aspirazione a p = cost — ambiente
2) Compressione Adiabatica $Q = 0$
3) Scoppio — isocora — p cresce
4) Espansione — Adiabatica $Q = 0$
5) Scarico — libero — isocora $\downarrow p$ amb.
6) Scarico forzato dei gas combusti



$$W = \sum_1^{\Pi} Q = Q_{\Pi_3} + Q_{\Pi_5} \quad (\text{adiab. } Q = 0)$$

$$= \underbrace{nC_V(T_3 - T_2)}_{\text{Q assorbito}} + \underbrace{nC_V(T_1 - T_4)}_{\text{ceduto}}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

inoltre $T_3 V_{min}^{\gamma-1} = T_4 V_{max}^{\gamma-1}$

$T_2 V_{min}^{\gamma-1} = T_1 V_{max}^{\gamma-1}$ $\Rightarrow \dfrac{T_3}{T_2} = \dfrac{T_4}{T_1}$

$$\Longrightarrow \eta = 1 - \left(\frac{V_{min}}{V_{max}}\right)^{\gamma-1}$$

$\longrightarrow$ rapporto di compressione