• II Principio della Termodinamica:

- Il I principio della Termodinamica - che estende il ~~...~~ principio della conservazione dell'energia della meccanica anche in presenza di forze non conservative - non pone limiti al "verso" delle trasformazioni di energia (calore $\leftrightarrow$ lavoro). Sperimentalmente questa simmetria non si osserva; e.g. mentre è sempre possibile trasformare integralmente il lavoro in calore, per esempio sfruttando l'attrito, la trasformazione contraria è limitata ($\eta < 1$). Più in generale in natura ~~...~~ i fenomeni fisici (macroscopici) ~~...~~ sono irreversibili
- una tazza di Tè caldo si raffredda se lasciata sul tavolo, scaldando (di poco) l'ambiente circostante; un pendolo che oscilla pian piano si ferma a causa dell'attrito con l'aria. Non vedrò però mai verificarsi i fenomeni opposti.
Il II principio della Termodinamica stabilisce l'irreversibilità dei fenomeni fisici che accadono attorno a noi, cioè del mondo macroscopico.
Storicamente il secondo principio è stato formulato in due modi diversi (tra loro equivalenti) e precedentemente alla formulazione del primo principio.

Nota: Una conseguenza dell'enunciato di Kelvin è che ~~per~~ in un processo ciclico per produrre lavoro sono necessarie almeno 2 sorgenti, cioè non può sussistere $Q_C=0$, e quindi: $\eta = \frac{W}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A} < 1$ (con $Q_A > |Q_C|$)

In particolare, per un processo ciclico che si svolge utilizzando una sola sorgente (ciclo monotermo) devono valere le disuguaglianze:

$$Q \leq 0 \qquad W \leq 0$$

ovvero assorbe lavoro dall'ambiente ($W<0$) e cede calore alla sorgente ($Q<0$), oppure non ha scambi energetici ($Q=W\equiv 0$).

• Enunciato di Kelvin:

È impossibile realizzare un processo che abbia come UNICO risultato la trasformazione in lavoro del calore fornito da una sorgente a temperatura uniforme

→ L'aggettivo "unico" è fondamentale in quanto e.g. in una espansione isoterma possiamo avere $W = Q$, però lo stato termodinamico del sistema è cambiato. Le trasformazioni a cui si riferisce l'enunciato di Kelvin sono trasformazioni cicliche.

• Enunciato di Clausius:

È impossibile realizzare una trasformazione il cui UNICO risultato sia il passaggio di calore (positivo) da un corpo più freddo ad uno più caldo.

→ Nuovamente l'aggettivo "unico" è fondamentale; i frigoriferi trasferiscono calore da un corpo freddo ad uno caldo, ma per farlo hanno bisogno di ~~energia~~ compiere lavoro.

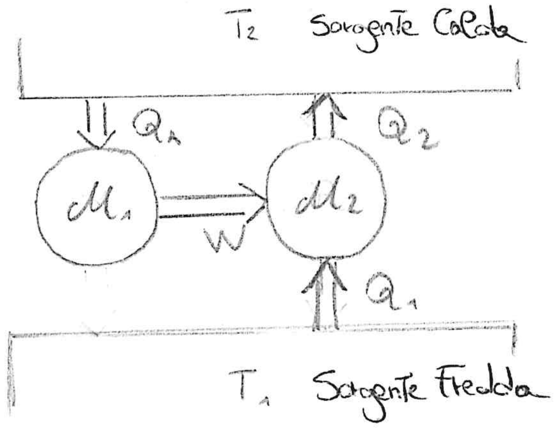
• L'equivalenza dei due enunciati si dimostra assumendo che uno dei due processi proibiti sia possibile (ovvero negando uno dei due enunciati), e quindi dimostrando che di conseguenza anche l'altro processo risulta possibile.

→ Vedremo che il 2° ~~enunciato~~ principio è espresso, nella forma più precisa, come principio dell'aumento di entropia.

→ Abbiamo enunciato il II p. in base a 2 impossibilità, ma senza un'esplicita espressione matematica. Il Teorema di Carnot fornisce una prima precisazione quantitativa dell'enunciato di Kelvin.

∴ Equivalenza Enunciato Kelvin & Clausius:

i) Ipotizziamo che l'enunciato di Kelvin sia falso, e quindi esista un processo ciclico che trasformi integralmente il calore assorbito in lavoro (M_1):



$W = Q_A$ e $Q_C = 0$ (Non cede calore alla sorgente T_1)

Utilizziamo dunque il lavoro W per far funzionare una macchina frigorifera (M_2) che preleva Q_1 dalla sorgente a T_1 e cede Q_2 alla sorgente T_2. Questa macchina M_2 NON contraddice l'enunciato di Clausius, in quanto assorbe il lavoro $W' = -W$; per M_2 avremo dunque:

$$Q_1 + Q_2 = W' = -W$$

La macchina complessiva ($M_1 + M_2$) assorbe Q_1 dalla sorgente T_1 e cede alla sorgente T_2:

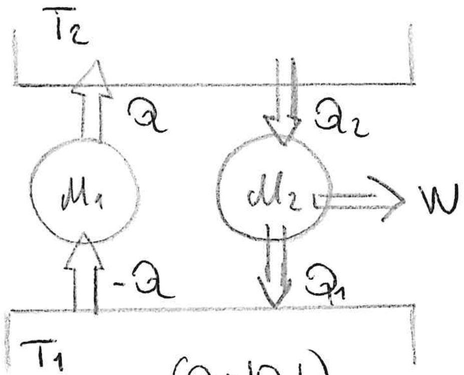
$$Q_A + Q_2 = W + Q_2 = -Q_1$$

mentre il lavoro complessivo è nullo. Non c'è scambio di lavoro con l'ambiente esterno

Dunque l'unico risultato di ($M_1 + M_2$) è il passaggio spontaneo del calore Q_1 dalla sorgente fredda a quella calda, violando l'enunciato di Clausius:

$$\Delta U_{M_1+M_2} = 0 \Rightarrow \overset{=0}{W_{M_1+M_2}} = Q_{M_1+M_2} = Q_A + Q_1 + Q_2 = Q_1 - Q_1$$

ii) Supponiamo ora che l'enunciato di Clausius non sia valido, ovvero esiste una macchina che come unico risultato trasferisce calore da una sorgente a T_1 ad una a T_2, con $T_2 > T_1$ (M_1).



Si consideri inoltre una seconda macchina (M_2) che rispetti l'enunciato di Kelvin, e che ($Q_2 > |Q_1|$) ceda alla sorgente a T_1 il calore $Q_1 = Q$ (ovvero la stessa quantità di calore assorbita da M_1).

Considerando la macchina complessiva ($M_1 + M_2$), alla fine di un ciclo il calore scambiato con T_1 è nullo ($-Q + Q_1 = -Q + Q = 0$), mentre il lavoro prodotto:

$$W = Q_2 + Q_1 = Q_2 + Q > 0$$

(in quanto $Q_2 > |Q_1| = |Q|$)

Ovvero, tutto il calore assorbito da una sorgente a T_2 viene trasformato in lavoro, violando l'enunciato di Kelvin.

• Teorema di Carnot

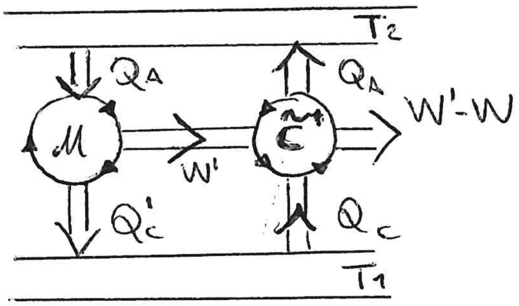
i)- Tutte le macchine reversibili che lavorano tra le stesse sorgenti alle temperature T_1 e T_2 hanno rendimento UGUALE.

ii)- Qualsiasi altra macchina che lavori tra le stesse sorgenti T_1 e T_2 non può avere rendimento maggiore alla macchina di Carnot che lavora tra le stesse sorgenti:

$$\eta_{MAX} = \eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} \qquad (T_1 < T_2)$$

$\therefore$

Dimostriamo ii) per assurdo. no ipotesi sulla reversibilità
Sia M una macchina generica e C una macchina di Carnot.
Per semplicità assumiamo che i calori ~~assorbiti~~ scambiati dalle 2 macchine ~~dalle~~ con le sorgenti calde sia lo stesso Q_A:



$$\eta_M = 1 - \frac{|Q'_c|}{Q_A} = \frac{W'}{Q_A} \quad \& \quad \eta_C = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_A} = \frac{W}{Q_A}$$

Supponiamo per assurdo che $\eta_M > \eta_C \Rightarrow W' > W \;\&\; |Q'_c| < |Q_c|$

Dato che C è reversibile possiamo farla funzionare al contrario (come un frigo); il calore e lavoro scambiato cambieranno semplicemente di segno. In particolare $\tilde{C}$ ora assorbe il lavoro W. Possiamo dunque utilizzare M che produce $W' > W$ per alimentare $\tilde{C}$. L'insieme di M e $\tilde{C}$ è ancora una macchina che produce $W' - W > 0$ lavoro, prelevando calore da una sola sorgente ($|Q'_c| < |Q_c|$).

Per la sorgente a T_2: $Q = Q_A - Q_A = 0$

$\rightarrow \eta_c > \eta_{cM_R} \Rightarrow W > W'$ & $|Q_c| < |Q'_c|$

→ il risultato e' in contrasto con l'enunciato di Kelvin e quindi non può essere vero. ⇒ allora $\eta_M < \eta_C$

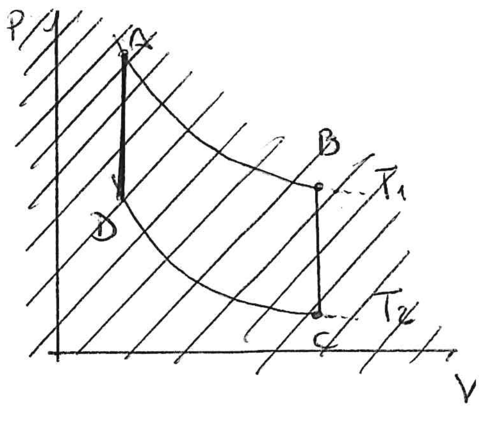
ii) → Se anche M e' reversibile (cioè se anche essa e' una macchina di Carnot), si può ripetere il ragionamento di prima a ruoli invertiti (M_R fa da frigo), dimostrando che non può essere neanche $\eta_{M_R} < \eta_C$. In definitiva deve quindi essere $\eta_{M_R} = \eta_C$ se anche M e' una macchina reversibile.

& $\eta_C > \eta_{M_R}$

→ Dal Teorema di Carnot possiamo ricavare la relazione:

$$\underbrace{\eta_C \geq \eta_M}_{\text{uguale solo se M e' reversibile}} \rightarrow 1-\frac{T_1}{T_2} \geq 1+\frac{Q_C}{Q_A} \rightarrow \underbrace{\frac{Q_C}{T_1}+\frac{Q_A}{T_2} \leq 0}_{\text{uguale solo per cicli REVERSIBILI}}$$

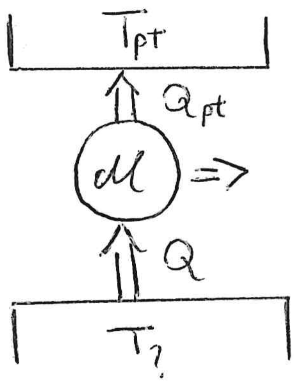
~~Motore di Stirling~~



- Temperatura Termodinamica Assoluta:

La relazione trovata dal Teorema di Carnot $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$ ci permette di definire un temperatura assoluta, ovvero che non dipende dal termometro usato:

Immaginiamo infatti di usare come termometro la macchina reversibile che lavora tra le sorgenti a $T_{pt} = 273.16\,K$, ed una di cui vogliamo misurare la temperatura a $T_?$.



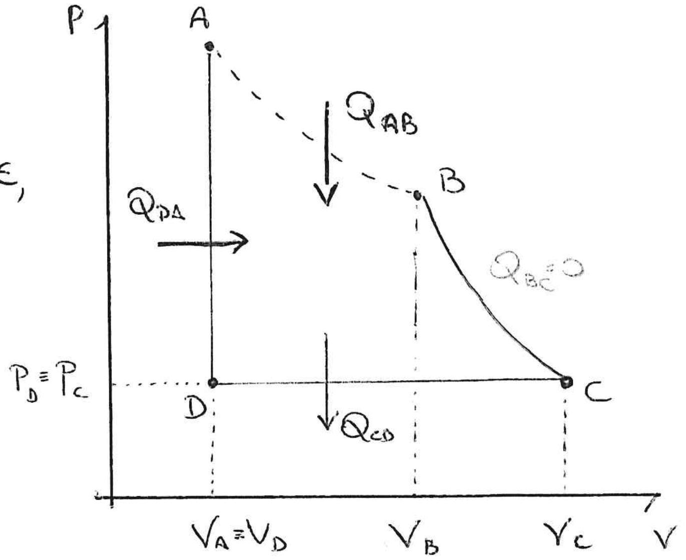
Per il Teorema di Carnot avremo:

$$\frac{Q}{Q_{pt}} \overset{\text{Reversibile}}{=} \frac{T}{T_{pt}} \Rightarrow T = 273{,}16 \frac{Q}{Q_{pt}} \qquad i)$$

ovvero la caratteristica termometrica è il modulo del calore scambiato con la sorgente, e T è una temperatura assoluta in quanto Q/Q_{pt}, per il Teorema di Carnot, non dipende dalla sostanza che compie il ciclo.

Nota:
- Il termometro a ciclo di Carnot è l'unico utilizzabile a temperature di pochi Kelvin, dove non esistono sostanze nella fase gassosa.
- In base a i) lo zero assoluto è la temperatura a cui una trasformazione isoterma reversibile si svolge senza scambio di calore

Esempio: Un ciclo irreversibile



• 0.2 moli di gas biatomico compiono il ciclo ABCDA, dove la trasformazione AB è una ISOTERMA IRREVERSIBILE, mentre BC è una ADIABATICA, CD un'ISOBARA e DA un'ISOCORA, tutte reversibili.

Siano:

$V_A = 5\,l$; $V_B = 10\,l$; $V_C = 15\,l$

$T_A = 900\,K$; $Q_{AB} = 860\,J$

Si determini il rendimento del ciclo; ripetere il calcolo nell'ipotesi che AB sia reversibile.

• Il lavoro totale è:

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

• $W_{DA} = 0$ (ISOCORA)

• $W_{AB} = Q_{AB}$ (ISOTERMA $\Delta U = 0$)

• $W_{BC} = -\Delta U_{BC} = m C_V (T_B - T_C)$ (ADIABATICA $Q_{BC} = 0$)

• $W_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} dV\, p = P_C (V_D - V_C)$ (ISOBARA)

• $T_B = T_A$; $T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \Rightarrow T_C = \overset{T_A}{\overset{\shortparallel}{T_B}} \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{\gamma-1} = 765{,}3\,K$ $\left(\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5}\right)$

$C_P = \frac{7}{2}R$; $C_V = \frac{5}{2}R$ — gas biatomico

$$P_C = \frac{mRT_C}{V_C} = 0.848 \cdot 10^5\,Pa$$

$\rightarrow W = 860 + 559.9 + 848.4 = 571.5\,J$

• Il calore assorbito è:

Dato dal problema

$Q_A = Q_{AB} + Q_{DA} = Q_{AB} + m C_V (T_A - T_D)$; $T_D = \overset{P_A}{\overset{\shortparallel}{P_D}} \overset{V_A}{\overset{\shortparallel}{V_D}} / mR = 255\,K$

$Q_A = 860\,J + 2681{,}3\,J = 3541.3\,J$ $\left(Q_C = Q_{CD} = m C_P (T_C - T_D) = -2969{,}8\,J\right)$

Verifica 4 (pag 514 Halliday) $T_1 < T_2$

Efficienza Frigo Ideale: (di Carnot) $\xi_C = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$

a) $T_f = T_1 + \Delta T$ $\quad \xi_A = \frac{T_1 + \Delta T}{T_2 - (T_1 + \Delta T)}$

b) $T_f = T_1 - \Delta T$ $\quad \xi_B = \frac{T_1 - \Delta T}{T_2 - (T_1 - \Delta T)}$

c) $T_c = T_2 + \Delta T$ $\quad \xi_C = \frac{T_1}{(T_2 + \Delta T) - T_1}$

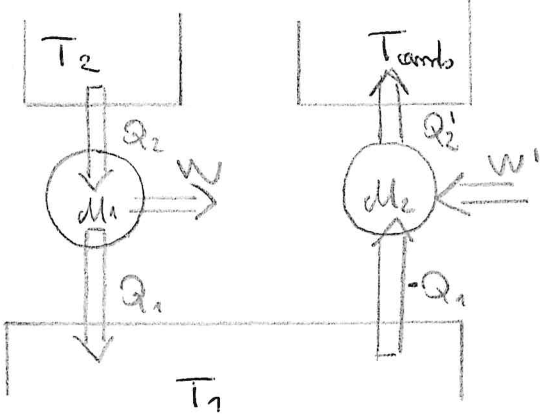
d) $T_c = T_2 - \Delta T$ $\quad \xi_D = \frac{T_1}{(T_2 - \Delta T) - T_1}$

ξ aumenta, se aumento il numeratore e/o diminuisco il denominatore:

$$\xi_A > \xi_D > \xi_C > \xi_B$$

Minore è la differenza di temperatura tra la sorgente fredda e calda maggiore sarà l'efficienza.

→ Per mantenere costante T_1, assumendo $T_1 < T_{amb}$, posso usare una macchina frigorifera M_2 che assorba da T_1 lo stesso calore ceduto da M_1, Q_1, usi il lavoro W', e ceda Q'_2 all'ambiente. Il rendimento totale di $M_1 + M_2$ sarà:



$$\eta = \frac{W + W'}{Q_2 \cancel{+Q_1 - Q_1}} = \frac{\overbrace{Q_2 + Q_1}^{W} \overbrace{- Q_1 + Q'_2}^{W' < 0}}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q'_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q'_2}{Q_2} \Rightarrow$$ Come se usassi solo le sorgenti T_2 e T_{amb}

Non c'è scambio netto di calore con T_1

→ il rendimento del ciclo irreversibile e' dunque:

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = \frac{571.5}{3541.3} = 0.161$$

Se la Trasformazione fosse stata Reversibile

$$W_{AB} = Q_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} dV\, p = mRT_A \ln\frac{V_B}{V_A} = 1037.3 J$$

e quindi:

$$W = 748.8 J \quad ; \quad Q_A = 3718.6 J \quad \Rightarrow \quad \eta_R = 0.201 > \eta$$

Come atteso per il Teorema di Carnot

. Esempio: Motore Impossibile

Un inventore afferma di aver sviluppato una macchina Termica con un rendimento del 75% lavorando tra due sorgenti a $T_1 = 373 K$ (ebollizione acqua) e $T_2 = 273 K$ (congelamento acqua)

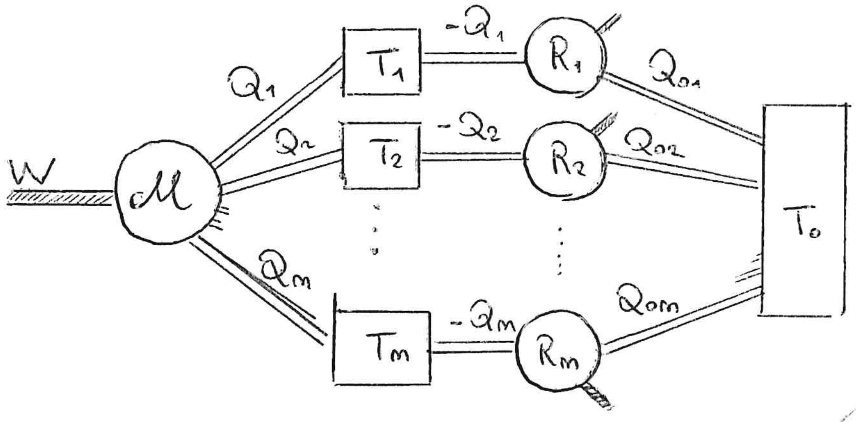
È possibile?

$$\eta_{MAX} = \eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 0,268 \ll 0,75$$

Inoltre per mantenere la sorgente a $T_1 = 0°C$, essendo in genere $T_{amb} > T_1$, bisognerà sottrarle calore e.g. con una macchina frigorifera che assorbirà lavoro W'. Dunque il rendimento complessivo delle due macchine sarà $\eta_{M+F} = \frac{W+W'}{Q_A} < \eta_{MAX} \ll 0.75$

Inoltre tutte le macchine reali sono IRREVERSIBILI, e dunque il rendimento è sempre inferiore a η_c.

Per dimostrare il Teorema di Clausius immaginiamo di inserire m-macchine reversibili tra le sorgenti già considerate $T_1 \dots T_m$, ed una nuova sorgente a T_0. Ognuna delle m-macchine reversibili R_i scambia con la sorgente T_i il calore $-Q_i$, opposto al calore scambiato con la stessa sorgente dalla macchina M, e con la sorgente T_0 il calore Q_{0i}



Theo Carnot, Poiché Reversibili

Per ognuna delle macchine reversibili avremo: $-\frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_{0i}}{T_0} = 0 \Rightarrow \frac{Q_{0i}}{T_0} = \frac{Q_i}{T_i}$

Dunque sommando tutte le macchine: $\frac{1}{T_0}\sum_i^m Q_{0i} = \sum_i^m \frac{Q_i}{T_i}$

Alla fine di un ciclo di M e delle m-macchine R_i, le sorgenti T_i sono rimaste invariate, in quanto hanno scambiato calori eguali ed opposti con le macchine. Pertanto la macchina complessiva data dall'unione di $M + R_1 + \dots + R_m$ compie una trasformazione ciclica monoterma in quanto scambia calore solo con T_0. Dall'~~postulato~~ enunciato di Kelvin segue che per un ciclo monotermo il calore totale scambiato e negativo quindi:

$$T_0 > 0, \quad \underbrace{\sum_i^m Q_{0i}}_{\text{Totale Calore scambiato con sorgente } T_0} \leq 0 \Rightarrow \sum_i^m \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \qquad \text{c.v.d.}$$