Secondo Principio della Termodinamica:

Il primo principio della termodinamica - che estende il principio di conservazione dell'energia della meccanica anche in presenza di forze non conservative - non pone limiti al "verso" delle trasformazioni di energia (calore <-> lavoro). Sperimentalmente questa simmetria non si osserva; più in generale, in natura tutti fenomeni fisici (macroscopici) sono irreversibili.

Il secondo principio della termodinamica stabilisce l'irreversibilità dei fenomeni fisici che accadono attorno a noi, cioé del mondo macroscopico.

Storicamente il secondo principio è stato formulato in due modi diversi (tra loro equivalenti) e precedentemente alla formulazione del primo principio

Secondo principio della termodinamica:

Enunciato di Kelvin:

E' impossibile realizzare un processo che abbia come UNICO risultato la trasfomarzione in lavoro del calore fornito da una sorgente a temperatura uniforme.

Se $W > 0$ di una trasformazione ciclica abbiamo scambiare calore almeno con 2 sorgenti

$Q_c \neq 0 \Rightarrow \eta = \frac{W}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_A} < 1$ $\quad Q_A > |Q_c|$

Per ciclo Monotermo

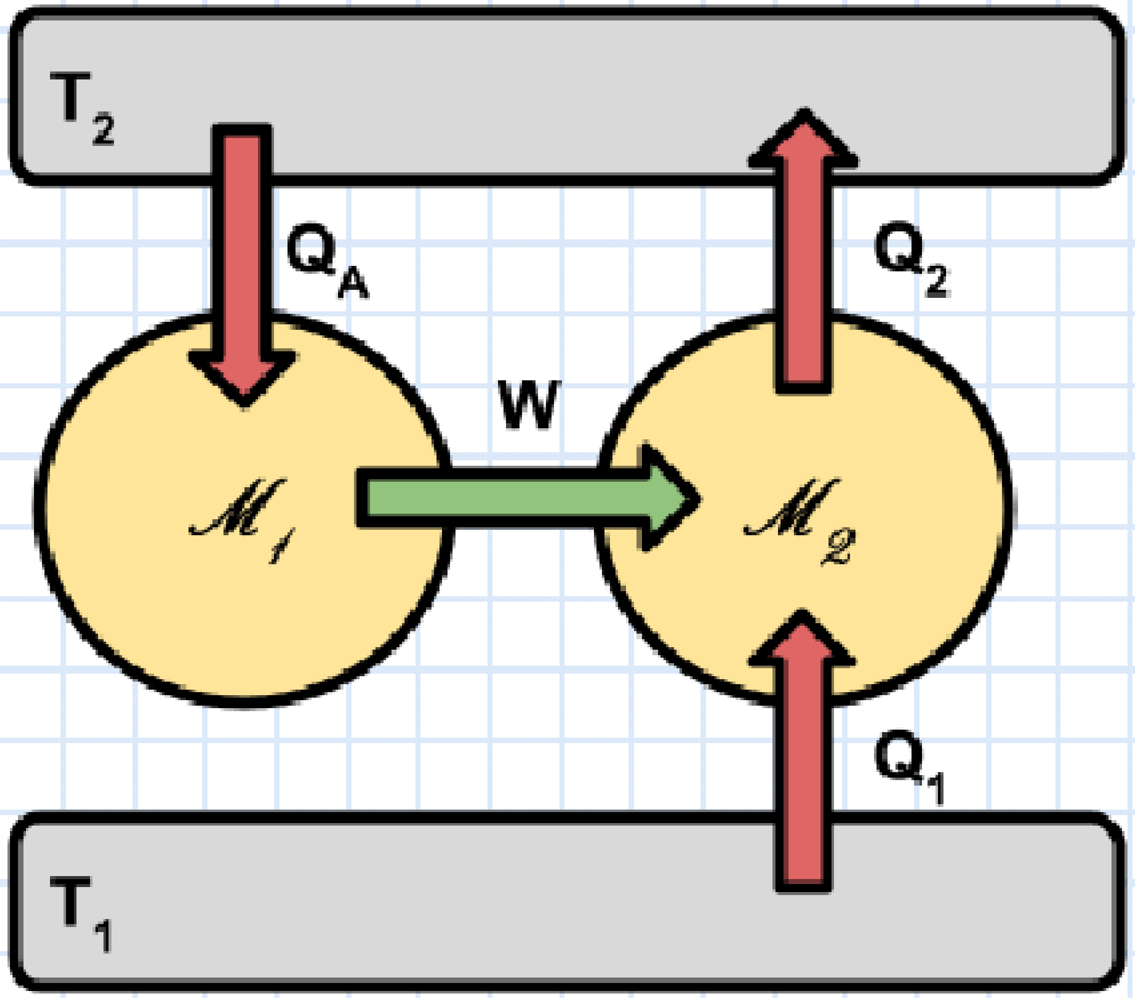
$Q \leq 0$ & $W \leq 0$

Enunciato di Clausius:

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

Equivalenza enuncuati Kalvin e Clausius:

i) Assumiamo che l'enunciato di Kelvin non sia valido:



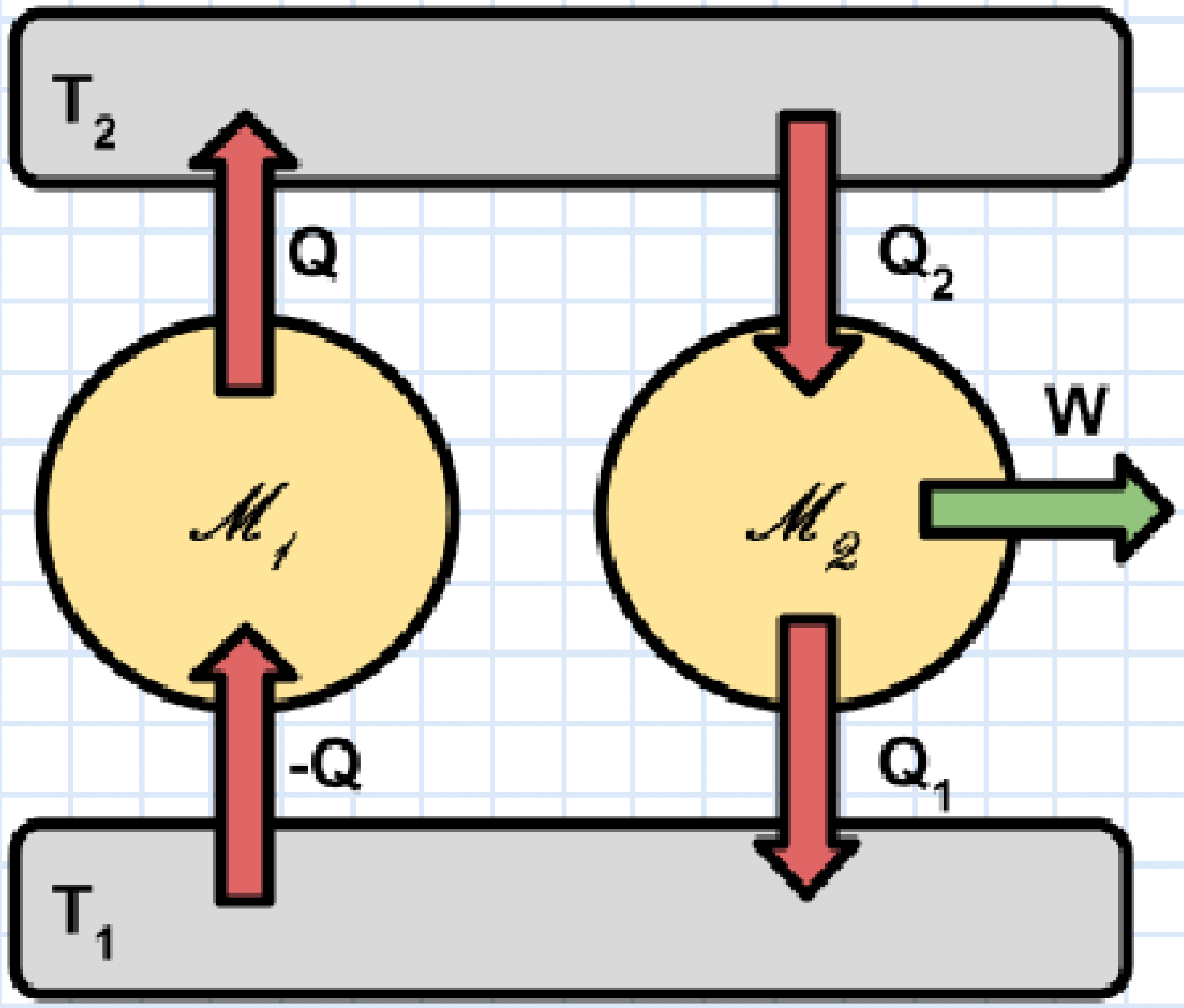
- $\mathcal{M}_1 \quad W = Q_A$ e $Q_C = 0$
- $\mathcal{M}_2 \quad W' = -W \Rightarrow Q_1 + Q_2 = W' = -W$
- $(\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2)$ assorbe Q_1 da T_1 e cede a T_2:

$$Q_A + Q_2 = W + Q_2 = -Q_1 \quad \text{mentre } W_{\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2} = 0$$

$\Rightarrow$ Unico Risultato del ciclo $(\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2)$ e' il passaggio di calore dalla sorgente T_1 a T_2

Equivalenza enuncuati Kalvin e Clausius:

ii) Assumiamo che l'enunciato di Clausius non sia valido:



$\mathcal{M}_1$: $|Q_c| = Q_\Delta = Q \qquad W = 0$

$\mathcal{M}_2$: $Q_1 = Q$

$(\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2)$: $W = Q_2 + Q_1 = Q_2 + Q > 0$

$\Rightarrow$ tutto il calore assorbito dalla sorgente T_2 viene trasformato in W $\Rightarrow$ violando l'enunciato di Kelvin

Teorema di Carnot:

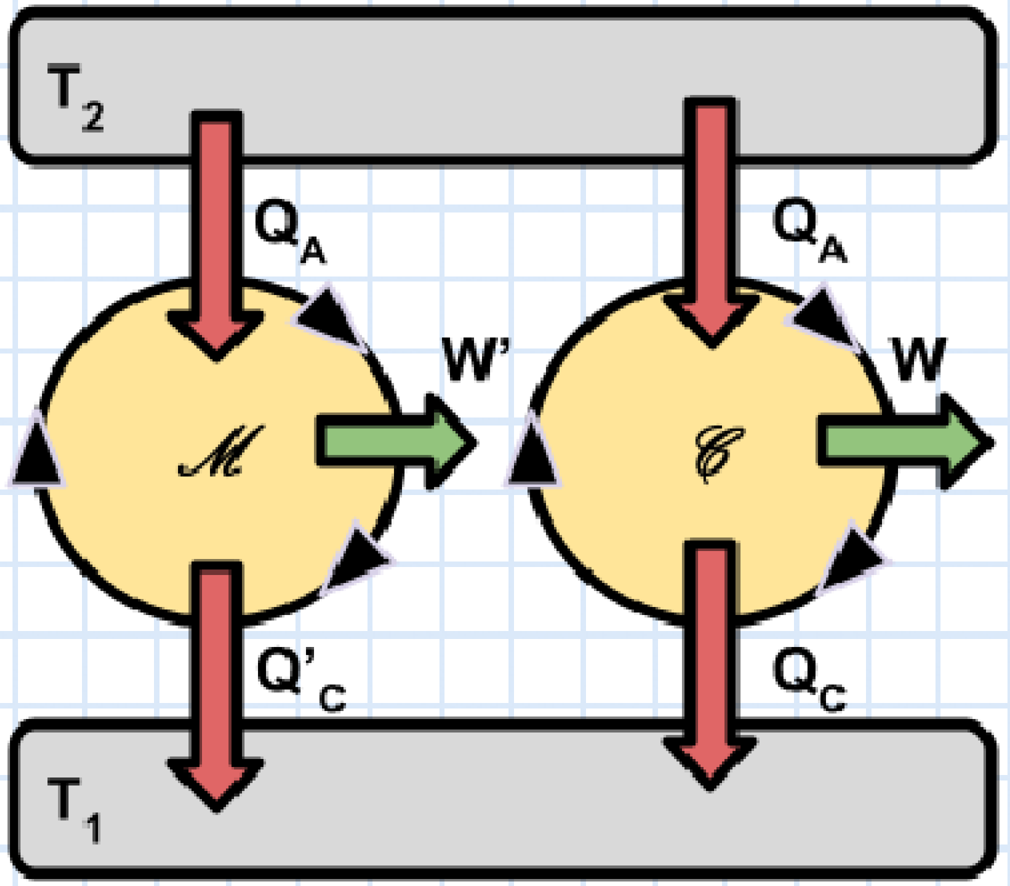
i) Tutte le macchine reversibili che lavorano tra le stesse sorgenti alle temperature T1 e T2 hanno rendimento uguale

ii) Qualsiasi altra macchina che lavori tra le stesse sorgenti T1 e T2 NON può avere rendimento maggiore alla macchina di Carnot che lavora tra le stesse sorgenti:

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

Teorema di Carnot:
Dimostraiamo ii) per assurdo:

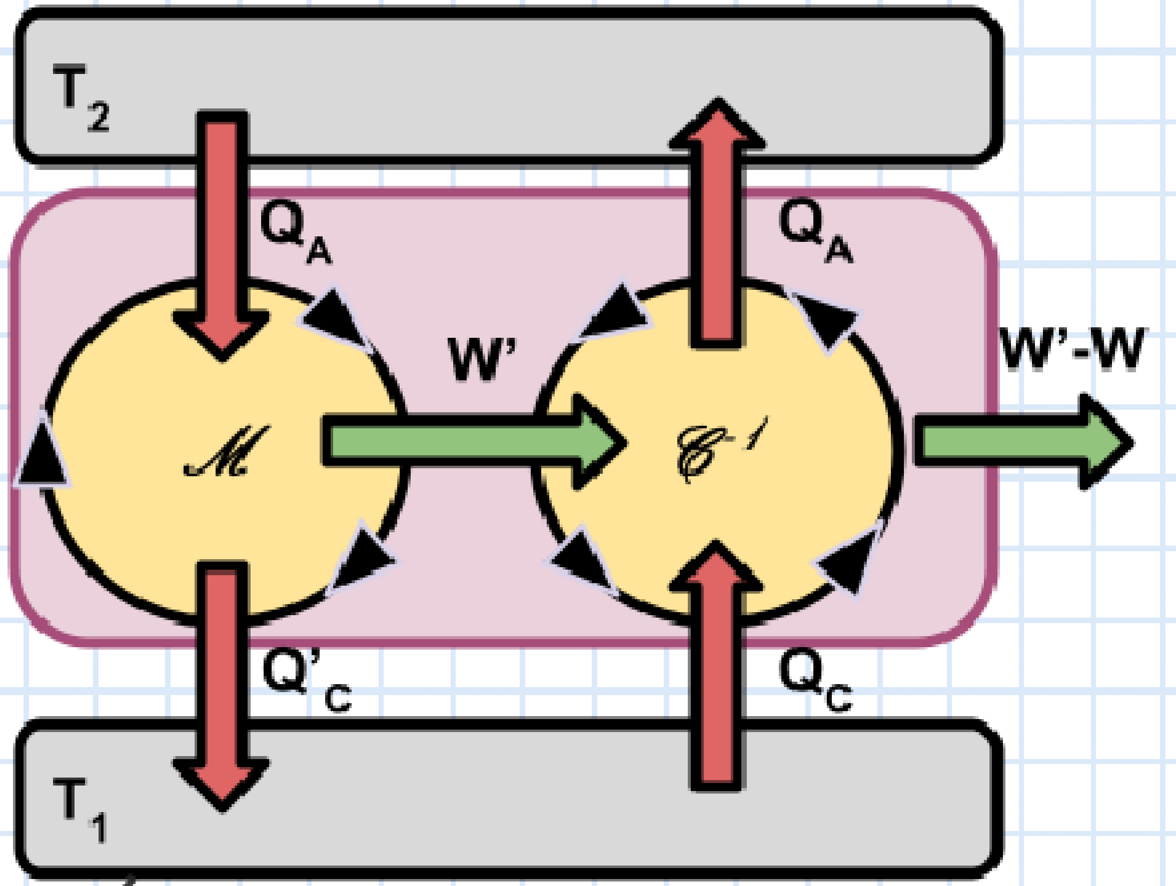
$\eta_M = 1 - \frac{|Q_c'|}{Q_A} = \frac{W'}{Q_A}$ & $\eta_C = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_A} = \frac{W}{Q_A}$



Supponiamo che $\eta_M > \eta_C \Rightarrow W' > W$

$|Q_c'| < |Q_c|$

$\rightarrow$ Sia C^{-1} una macchina frigorifera di Carnot



C^{-1}: Assorbe $W \Rightarrow$ La M fornisce il lavoro $W < W'$ a C^{-1}

$(M + C^{-1})$: $W' > W \Rightarrow W_{tot} = W' - W > 0$

per T_2 $Q = Q_A - Q_A = 0 \rightarrow$ Scambio calore solo con $T_1 \Rightarrow \eta_M \le \eta_C$

Teorema di Carnot:

Dimostraiamo i) per assurdo:

Assumiamo $\mathcal{M}$ sia Reversibile e facciamola funzionare come una macchina frigo

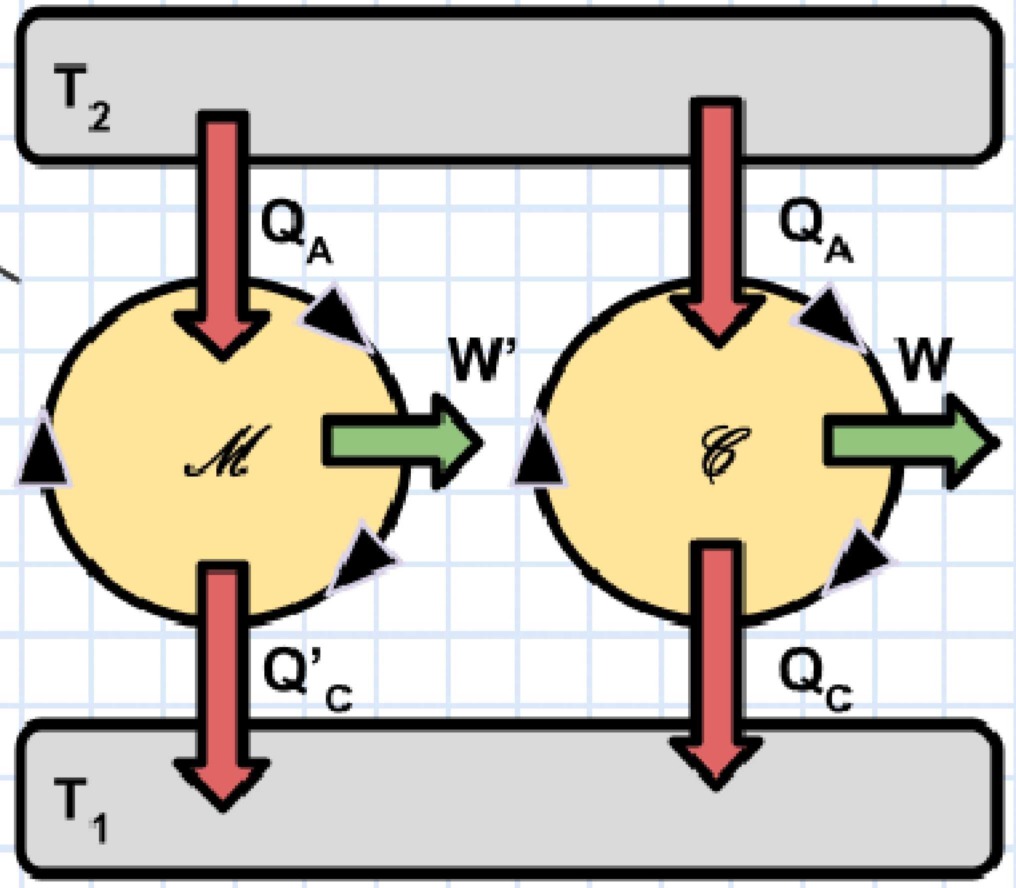
Assumiamo per assurdo $\eta_C > \eta_{\mathcal{M}_R}$

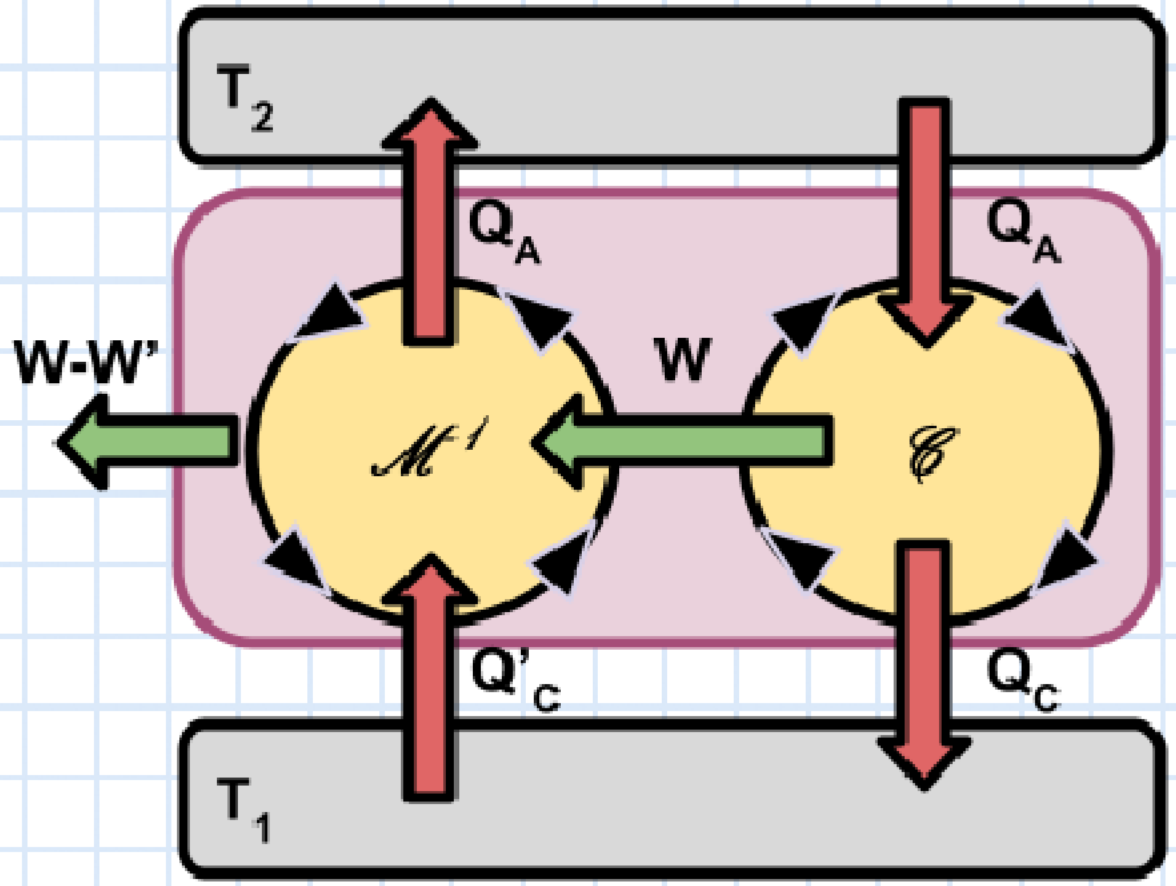
$\Rightarrow (\mathcal{M}^{-1} + \mathcal{C})$ abbiamo che $W_{TOT} > 0$

e scambiamo calore solo con T_1

↳ Violando l'enunciato di Kelvin

$$\eta_{\mathcal{M}_R} = \eta_C$$





Dal Teorema di Carnot deriva che

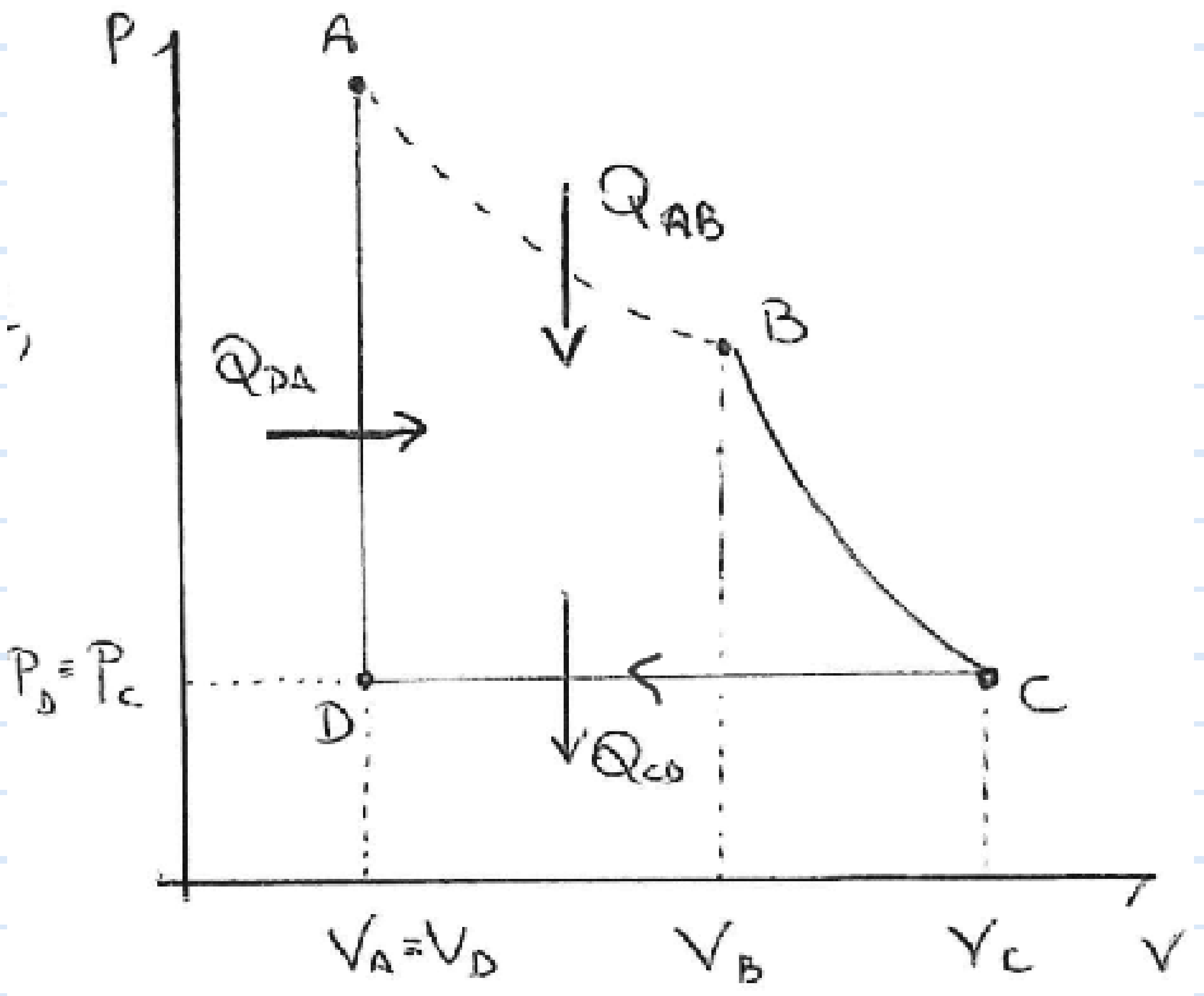
$$\eta_C \geq \eta_M \Rightarrow 1 - \frac{T_1}{T_2} \geq 1 + \frac{Q_C}{Q_A} \rightarrow \boxed{\frac{Q_C}{T_1} + \frac{Q_A}{T_2} \leq 0}$$

il segno uguale vale sse la macchina M è Reversibile

uguale vale sse per cicli Reversibili

Esempio: Un Ciclo Irreversibile

0.2 moli di gas biatomico compiono il ciclo ABCDA, dove la trasformazione AB è un' isoterma irreversibile, mentre BC, CD e DA sono rispettivamente un' adiabatica, un'isobara ed un'isocora, reversibili. Siano: V(A)=5 l; V(B)=10 l; V(C)=15 l; T(A)=900 K; Q(AB)=860 J. i) Si determini il rendimento del ciclo; ii) ripetere il calcolo nell'ipotesi che AB sia reversibile.



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

$$\boxed{W_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} P\,dV = P_C (V_D - V_C)} \quad \text{(ISOBARA)}$$

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

$$W_{DA} = 0 \quad \text{(ISOCORA } V_f = V_i \Rightarrow \boxed{W = \int p\,dV = 0}$$

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

$$W_{BC} = -\Delta U_{BC} = n c_V (T_B - T_C)$$

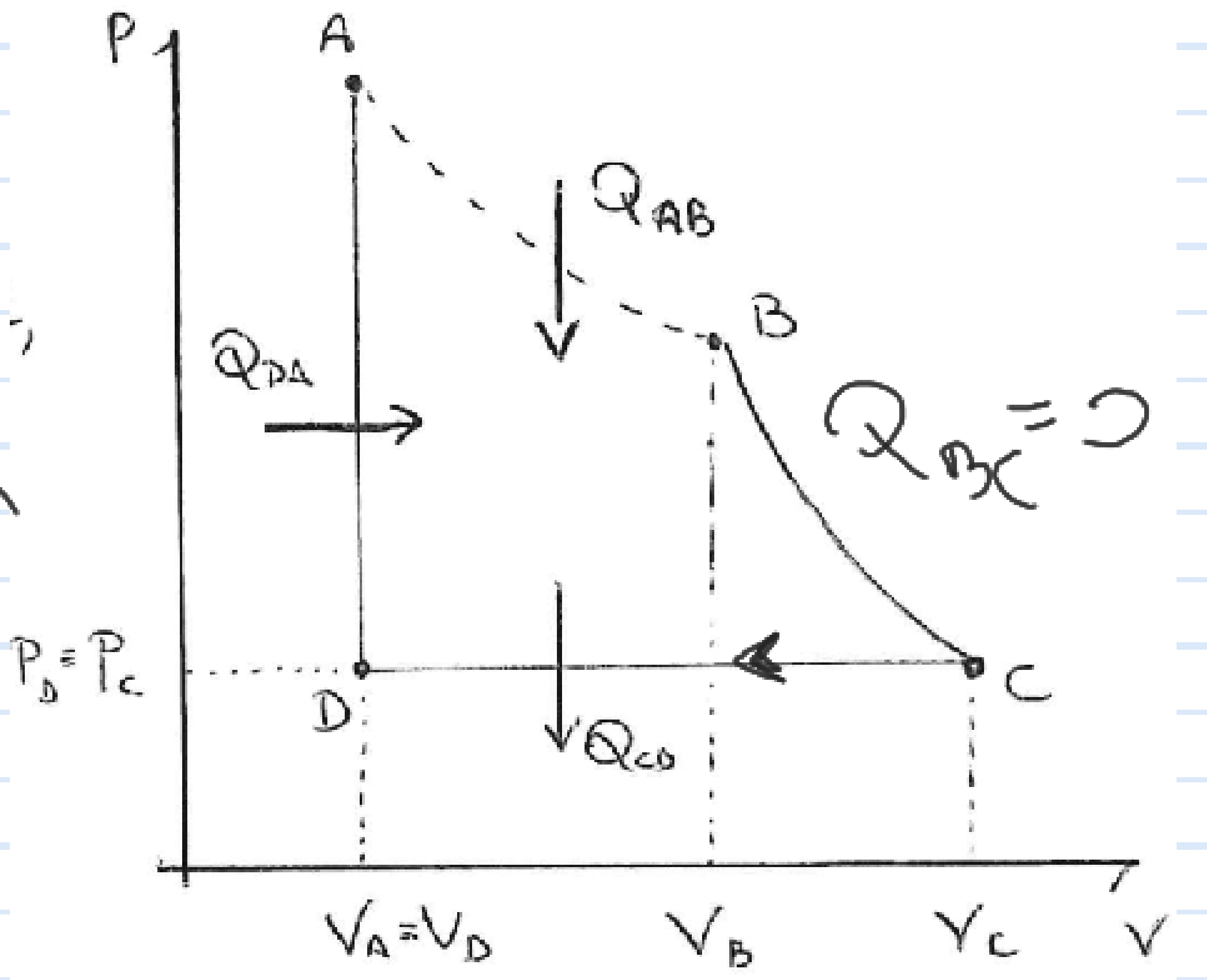
Esempio: Un Ciclo Irreversibile

$T_B = T_A$

$\frac{c_p}{c_V} = \frac{7/2\,R}{5/2\,R} = \frac{7}{5}$

$\gamma - 1$

$T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \Rightarrow T_C = T_B \left(\frac{V_B}{V_C}\right) = 765{,}3\,K$



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

$W = 860 + 559{,}9 - 848{,}4 = 571{,}5\,J$

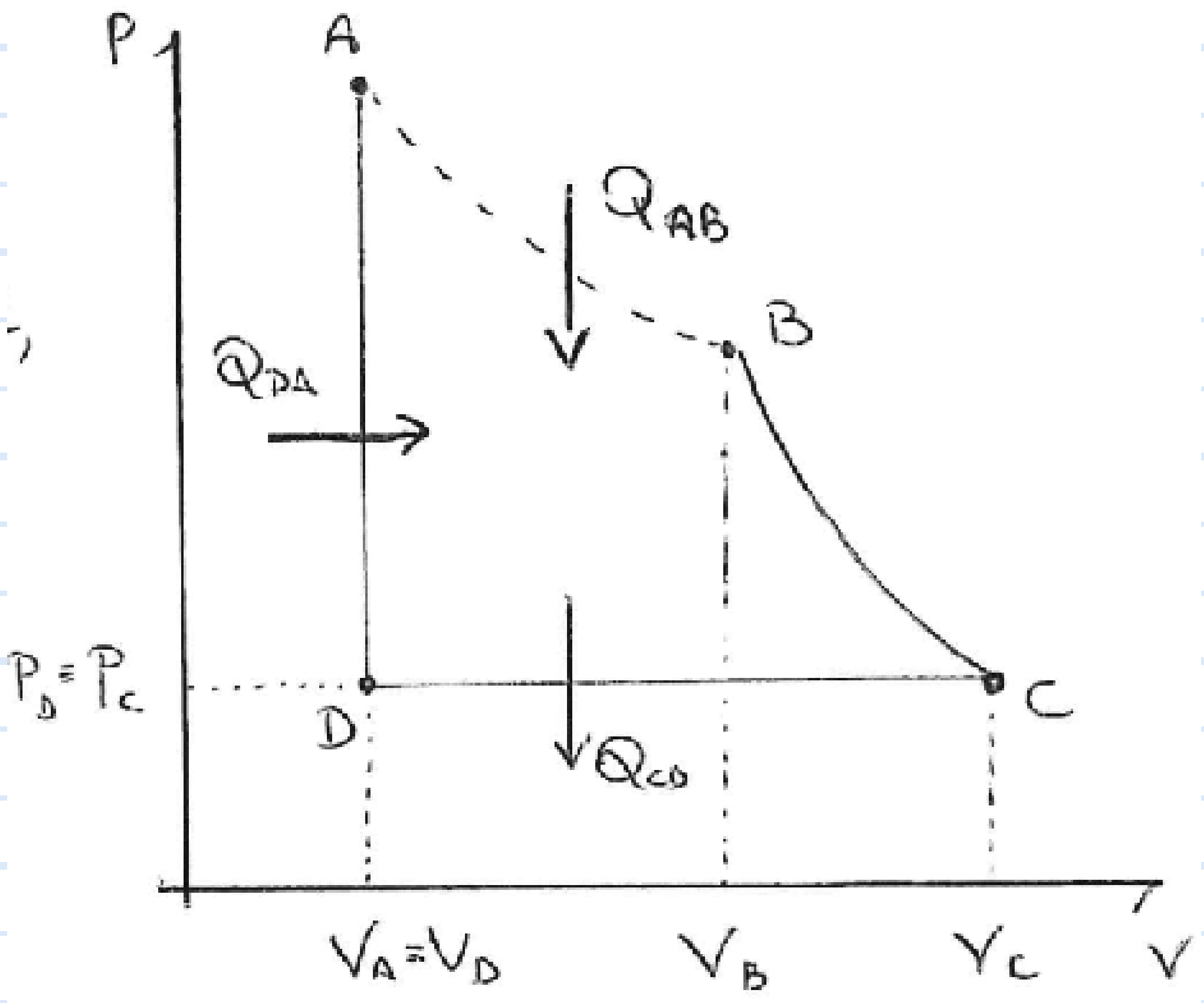
$T_D = \frac{P_D V_D}{mR} = 255\,K$

Il calore assorbito:

$Q_A = Q_{AB} + Q_{DA} = Q_{AB} + mc_V(T_A - T_D) = 3541{,}3\,J$

Esempio: Un Ciclo Irreversibile

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = \frac{571,5}{3541,3} = 0,161$$



$\Rightarrow$ Se $\overline{AB}$ fosse stato Reversibile

$$W_{AB} = Q_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} dV\, p(V) = mRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} =$$

$$= 1037,3\,J$$

quindi

$$\eta_R = \frac{W_R}{Q_A} = \frac{748,8}{3718,6} = 0,201 > \eta$$

RECAP

Secondo principio della termodinamica

- Enunciato di Kelvin:

E' impossibile realizzare un processo che abbia come UNICO risultato la trasfomarzione in lavoro del calore fornito da una sorgente a temperatura uniforme.

-Enunciato di Clausius:

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

Teorema di Carnot:

i) Tutte le macchine reversibili che lavorano tra le stesse sorgenti alle temperature T1 e T2 hanno rendimento uguale

ii) Qualsiasi altra macchina che lavori tra le stesse sorgenti T1 e T2 NON può avere rendimento maggiore alla macchina di Carnot che lavora tra le stesse sorgenti:

$$\eta_{\mathcal{M}} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq \eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Esempio: Motore Impossibile

Un inventore afferma di aver sviluppato una macchina termica che realizza un rendimento del 75% lavorando tra il punto di ebollizione e quello di congelamento dell'acqua. È possibile?

$\rightarrow 373\,K$

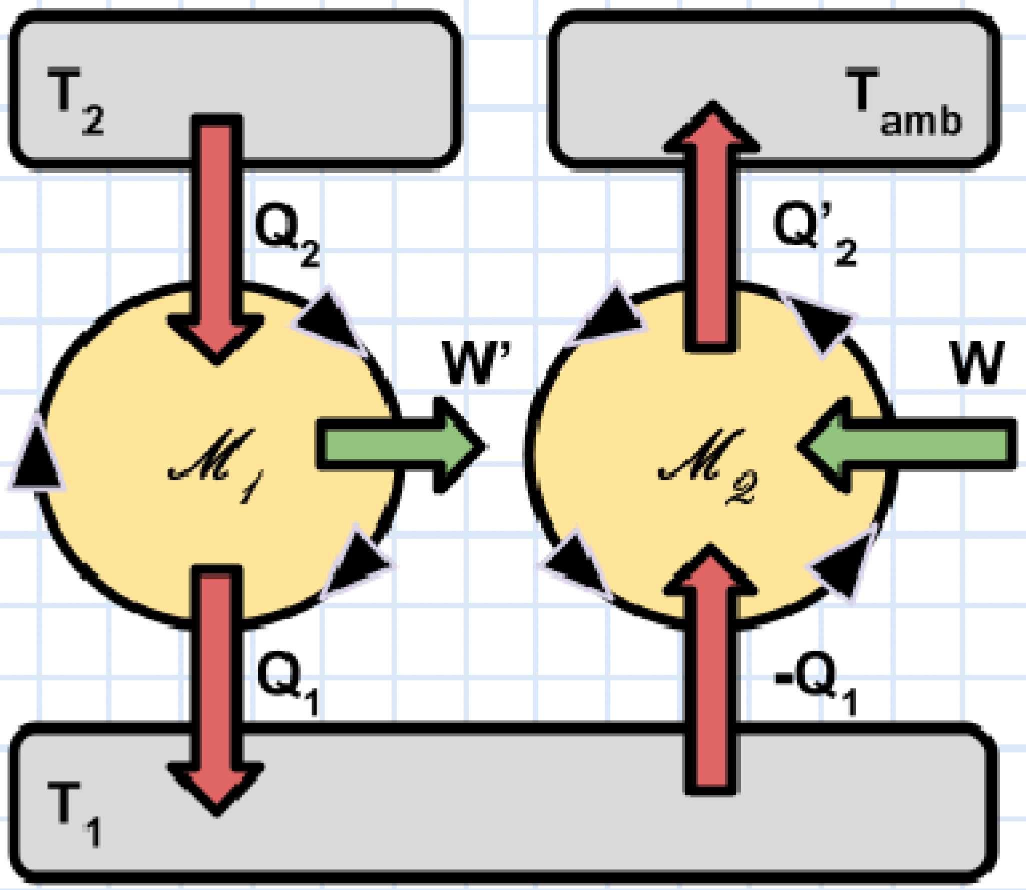
$\rightarrow 273\,K$

$$\eta_M \leq \eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 0,268 << 0,75$$

Se $T_1 << T_{amb}$:

$$\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2 : \eta = \frac{W+W'}{Q_2} = \frac{Q_2 + \cancel{Q_1} - \cancel{Q_1} + Q'_2}{Q_2} =$$

$$= 1 + \frac{Q'_2}{Q_2} \Rightarrow$$ Rendimento di una macchina che lavora tra T_2 & T_{amb}



VERIFICA 4

Vorreste migliorare l'efficienza di un frigorifero ideale. Avete la possibilità di (a) mantenere il compartimento freddo a una temperatura leggermente più alta, (b) mantenerlo a temperatura leggermente più bassa, (c) portare il frigorifero in un locale un po' più caldo oppure (d) portarlo in un locale poco più freddo. In tutti e quattro i casi il salto di temperatura rimane invariato. Ordinate i casi secondo i valori decrescenti di efficienza che vi attendete.

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

i) $$\xi_C = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \quad (T_1 < T_2)$$

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

b) $$T_f = T_1 - \Delta T \rightarrow \xi_B = \frac{T_1 - \Delta T}{T_2 - T_1 + \Delta T}$$

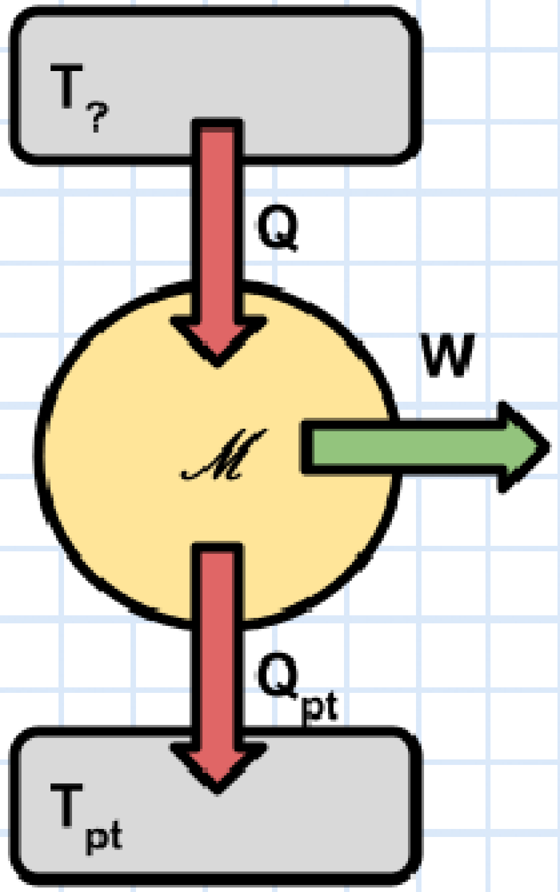
c) $$T_c = T_2 + \Delta T \rightarrow \xi_C = \frac{T_1}{T_2 + \Delta T - T_1}$$

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

Temperatura Termodinamica Assoluta:

$$T \propto \lim_{p \to 0} \frac{p}{p_{pt}}$$

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0}$$



$$T_{pt} = 273{,}16\ K \qquad T_?$$

Reversibile

$$\frac{Q}{Q_{pt}} = \frac{T}{T_{pt}} \Rightarrow T = 273{,}16 \frac{Q}{Q_{pt}} \ [K]$$

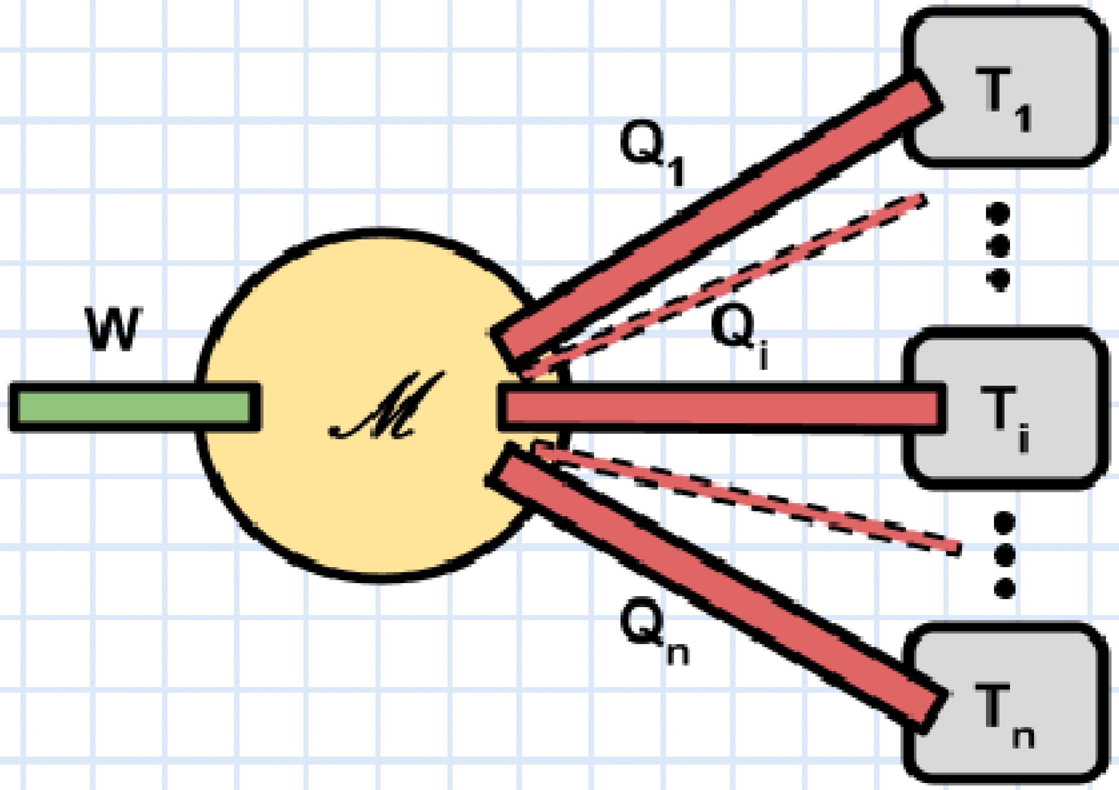
i) Termometro a ciclo di Carnot è l'unico che può essere utilizzato a temperature di pochi Kelvin

ii) Zero Assoluto → Temperatura a cui una trasformazione ISOTERMA REVERSIBILE si svolge SENZA SCAMBIO DI CALORE

Teorema di Clausius:

Data una macchina qualsiasi che scambia calore con "n" sorgenti vale la relazione:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$



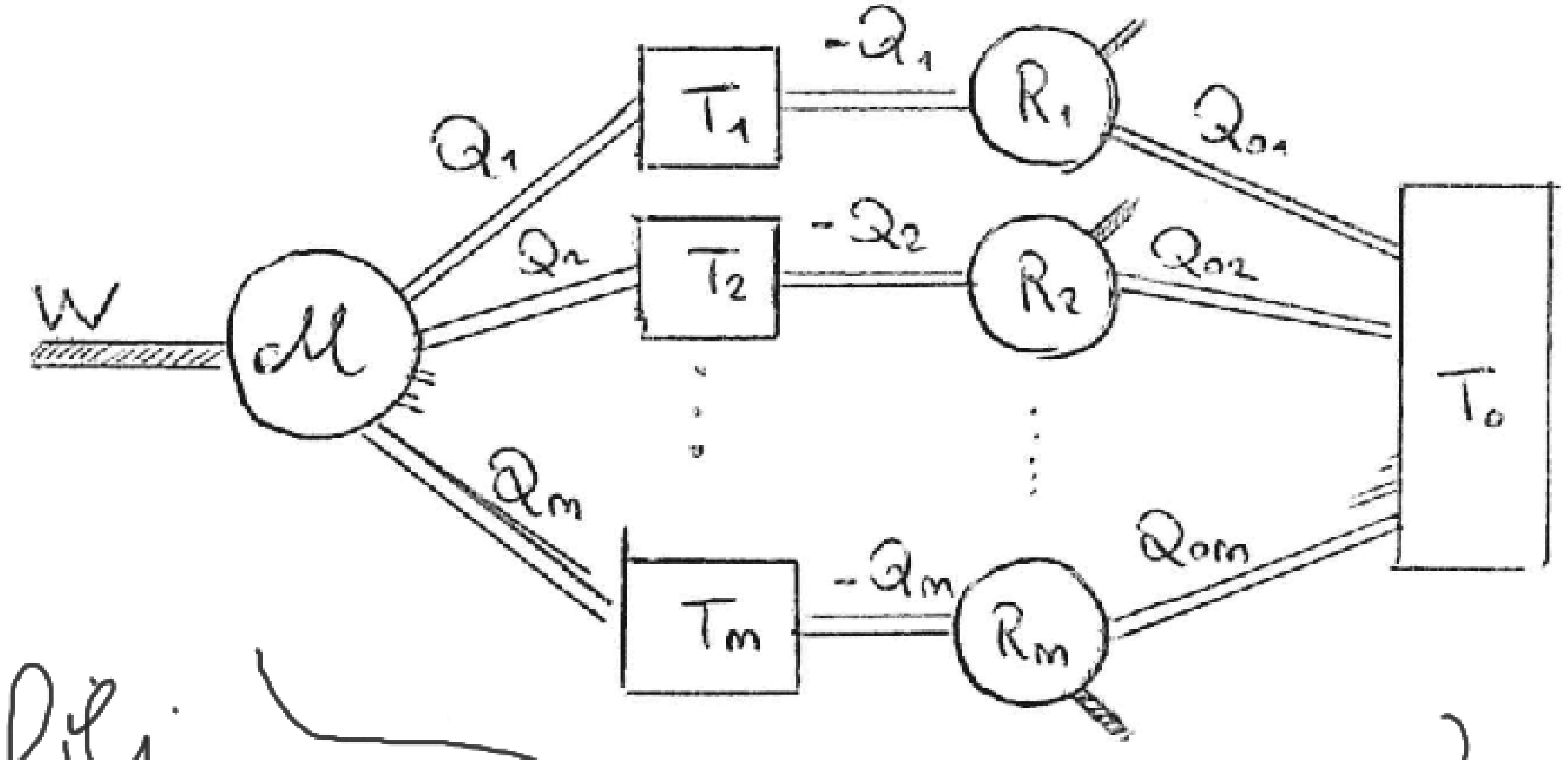
Se lo scambio di calore avviene con una serie infinita di sorgenti, detto dQ il calore scambiato con la sorgente a temperatura T, avremo:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Teorema di Clausius:
Dimostrazione:

$\forall$ macchina reversibile R_i:

$$-\frac{Q_i}{T_i}+\frac{Q_{0i}}{T_0}=0 \Rightarrow \frac{Q_{0i}}{T_0}=\frac{Q_i}{T_i}$$



opera come un ciclo MONOTERMO

Sommando le m macchine reversibili

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{1}{T_0}}_{T_0>0}\underbrace{\sum_i^m Q_{0i}}_{\leq 0}=\sum_i^m\frac{Q_i}{T_i} \Rightarrow \sum_i\frac{Q_i}{T_i}\leq 0$$

dall'enunciato di Kelvin per un ciclo Monotermo