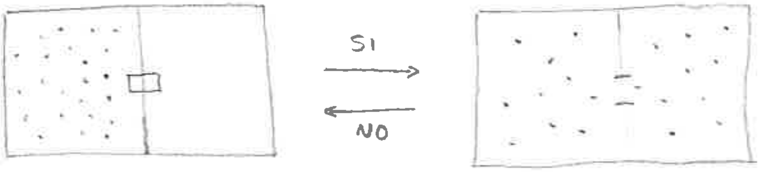
# PARTE III - SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

## LEZIONE 3.1 - ENUNCIATI DI KELVIN-PLANCK E DI CLAUSIUS

### 3.1.1 La freccia del tempo

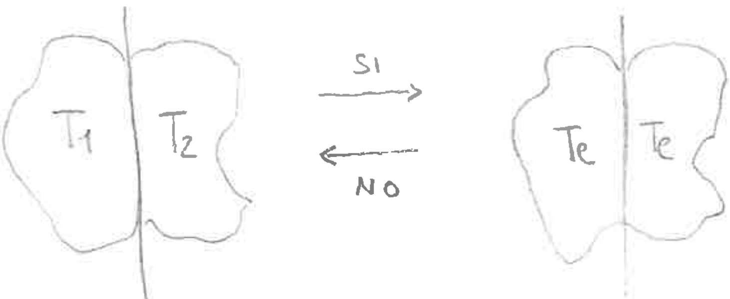
Alcuni processi non violano il I PTD (= conservazione dell'energia), eppure non si verificano in natura. Esempi tipici sono processi "inversi" rispetto a processi che invece si verificano normalmente.

Esempi: → espansione di un gas in seguito all'apertura di un rubinetto (si verifica)




ma nessuno ha mai visto un gas ritirarsi spontaneamente da una parte e lasciare vuota l'altra

→ calore che fluisce dal corpo più caldo a quello più freddo fino a raggiungere l'equilibrio:



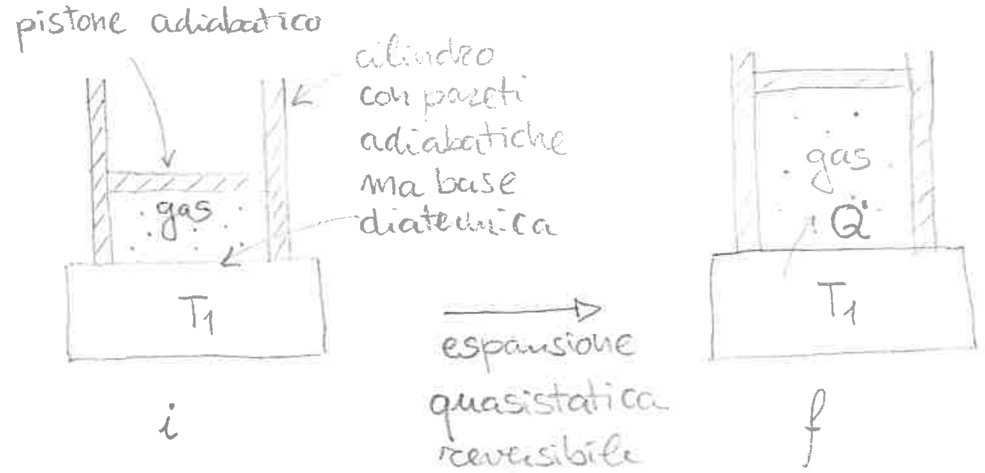

ma nessuno ha mai visto un sistema costituito da due corpi in equilibrio termico evolvere spontaneamente in modo che uno si riscaldi e l'altro si raffreddi

⇒ é necessario un nuovo principio che giustifichi perché questi processi non si verificano in natura → II PTD.

Il II PTD fu enunciato nel contesto di macchine termiche e frigorifere, ovvero macchine per trasformare calore in lavoro e viceversa

## 3.1.2 Macchine termiche

Macchina monoterma: un solo serbatoio di calore.



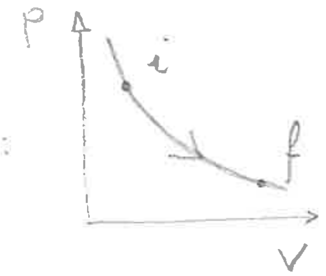

$Q' > 0$

$L' > 0$

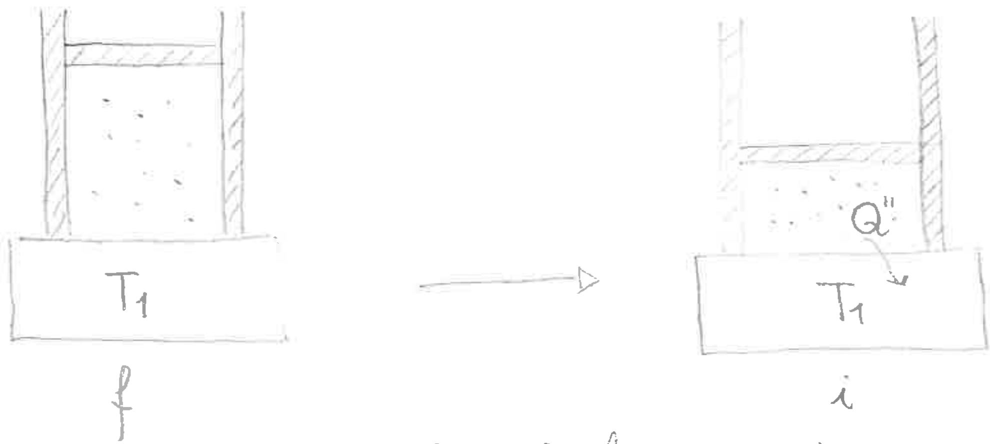
$\Delta U' = 0$

$\boxed{Q' = L'}$ TUTTO IL Q ASSORBITO È TRASFORMATO IN L

Per un gas perfetto, sul piano di Clapeyron:




Per poter essere riutilizzata, devo riportare il gas allo stato iniziale $i$. In altre parole, una macchina termica deve usare una trasformazione ciclica. Posso tornare da $f$ ad $i$ con una compressione quasi statica reversibile isoterma:




$Q'' = -Q' < 0$

$L'' = -L' < 0$

$\Delta U'' = 0$

Considerando il ciclo $i \to f \to i$ si ha:

$\Delta U = 0$ (come in tutte le trasformazioni cicliche)

riferiti all'intero ciclo

$Q = Q' + Q'' = 0$

$L = L' + L'' = 0$

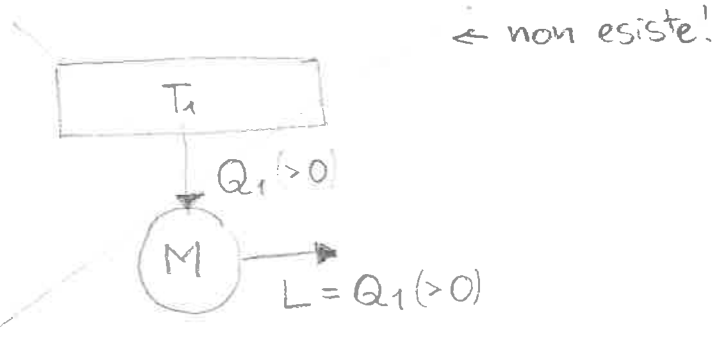
$Q = L = 0 \Rightarrow$ la macchina è inutile!

Abbiamo ottenuto $Q = L = 0$ perché la macchina è reversibile (= usa solo trasformazioni reversibili). In una macchina irreversibile (ad esempio in presenza di attrito) si osserva sempre:

riferiti all'intero ciclo! $Q = L < 0$

Quindi in generale $\boxed{Q = L \leq 0}$ e l'uguale vale solo per macchine monoterme reversibili.

In altre parole non esiste una macchina monoterma con $L>0$

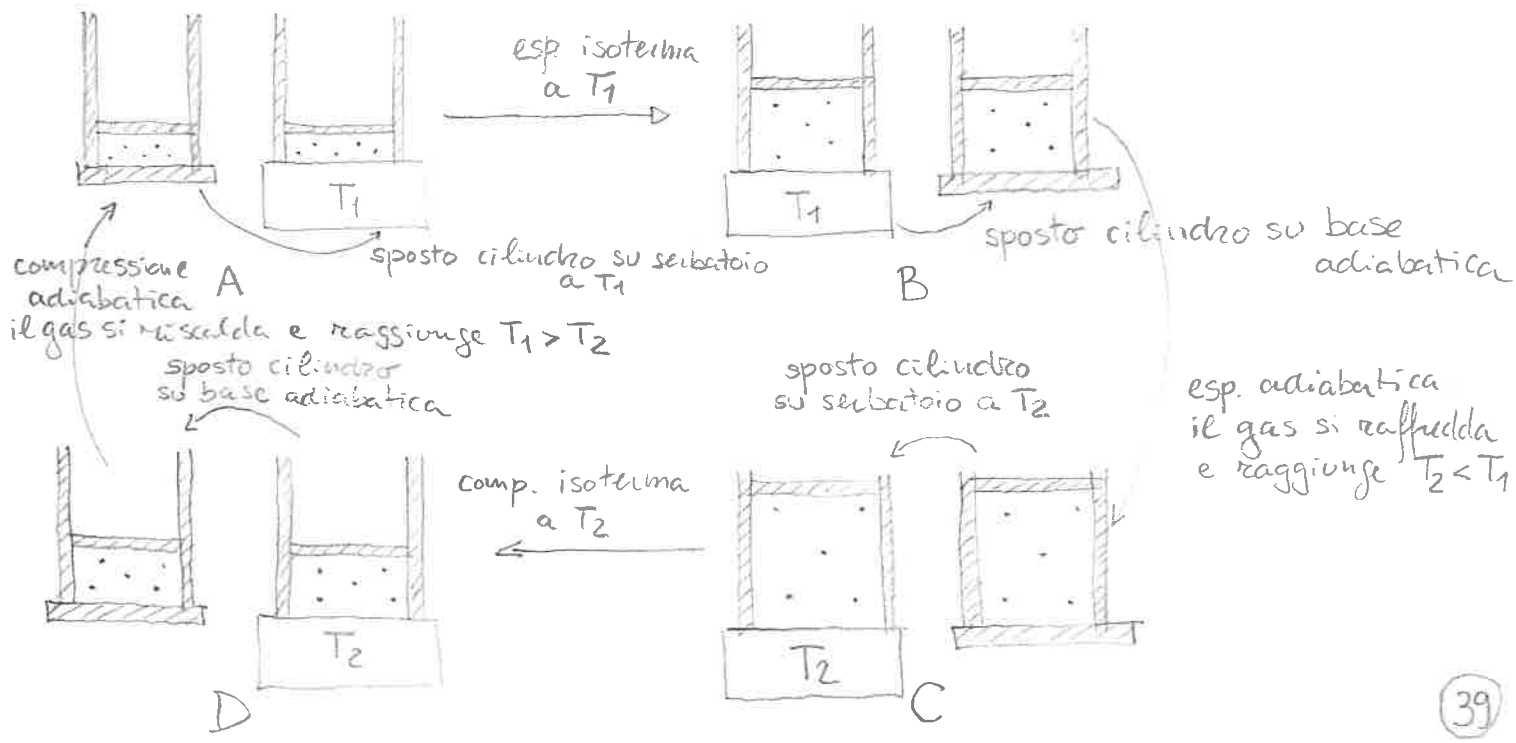



⇒ Enunciato di Kelvin e Planck del II PTD:

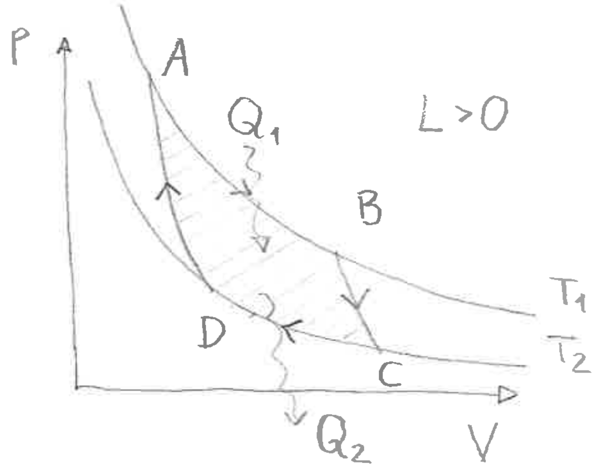
"È impossibile realizzare una qualsiasi trasformazione il cui unico risultato sia trasformare completamente in lavoro il calore prelevato da un solo serbatoio"

⇒ Una macchina termica deve avere almeno due serbatoi di calore, con $T_1 > T_2$. Esempio: ciclo di Carnot.

Cilindro con pareti adiabatiche chiuso da pistone adiabatico ma con base diatermica; tutte le trasformazioni sono qs. e rev.



Per un gas perfetto, sul piano di Clapeyron:

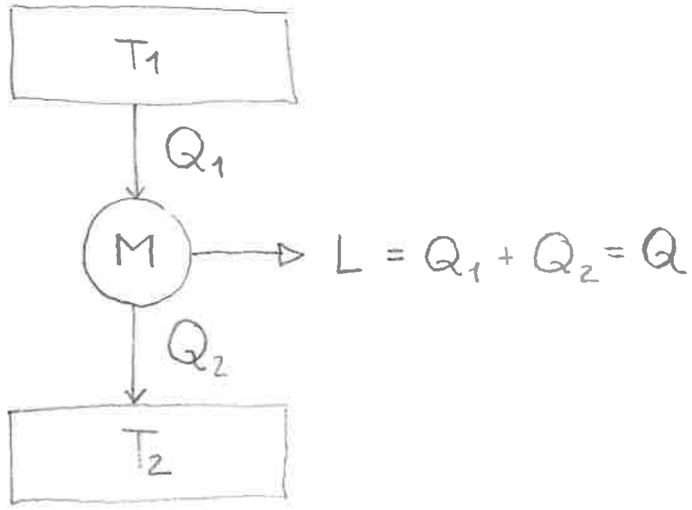



→ nelle adiabatiche non c'è scambio di calore

→ nella isoterma AB il gas assorbe $Q_1$ da serbatoio $T_1$

→ nella isoterma CD il gas cede $Q_2$ a serbatoio $T_2$

In generale, una macchina termica M operante tra $T_1$ e $T_2$ può essere rappresentata così:




NOTE: → L e Q si riferiscono ad un ciclo.

→ In un ciclo $\Delta U = 0$ (sempre) e quindi $L = Q$ (sempre)

→ I segni di L e Q sono riferiti al sistema M con la solita convenzione (vedi 2.1.1, pag. 2). Quindi:

$Q_1 > 0$

$Q_2 < 0$

$L = Q_1 + Q_2 > 0$ (lavoro sull'ambiente)

→ Alcuni per evitare confusione esplicitano i segni:

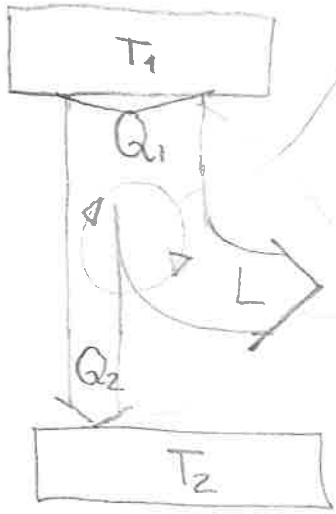
$Q_1 \rightarrow |Q_1|$

$Q_2 \rightarrow -|Q_2|$

$L = |Q_1| - |Q_2|$

noi lo faremo solo se opportuno/necessario

→ In alcuni libri $Q_1, Q_2$ ed $L$ vengono rappresentati graficamente nello schema, con una banda di larghezza proporzionale:




rappresentazione simbolica di una trasformazione ciclica percorsa in senso orario (esempio: ciclo di Carnot)

$$L = Q_1 + Q_2 = |Q_1| - |Q_2| > 0$$

le frecce indicano il verso entrante/uscente nel sistema

Rendimento: lo scopo della macchina termica è convertire calore ($Q_1$) in lavoro ($L$). Pertanto definiamo:

$$\text{rendimento} \quad \eta \equiv \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

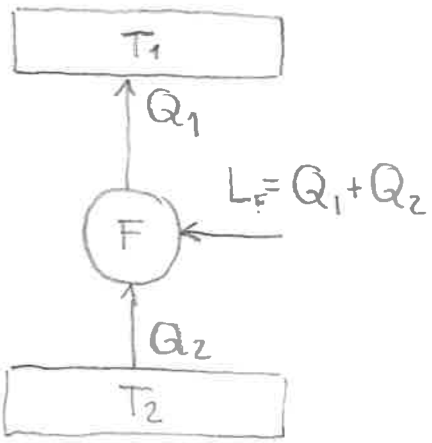
si nota: $\eta < 1$.

$\eta$ tanto più vicino a 1 quanto $\frac{|Q_2|}{|Q_1|} \to 0$

$\eta = 1$ implicherebbe $Q_2 = 0$, MA VA CONTRO II PTD

## 3.13 Macchine Frigorifere

Una macchina frigorifera utilizza lavoro ($L < 0$) per trasferire calore da un corpo freddo ad uno caldo:

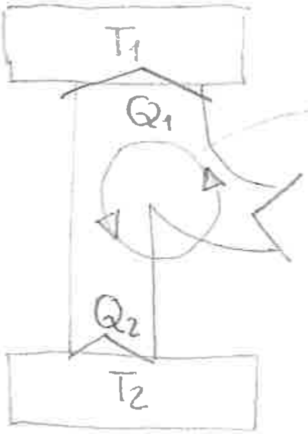



$Q_2 > 0$

$Q_1 < 0$

$L_F = Q_1 + Q_2 = |Q_2| - |Q_1| < 0$

→ Rappresentazione "a bande"




rappresentazione simbolica di una trasformazione ciclica percorsa in senso anti-orario (es. ciclo di Carnot al contrario)

$L_F = Q_1 + Q_2$

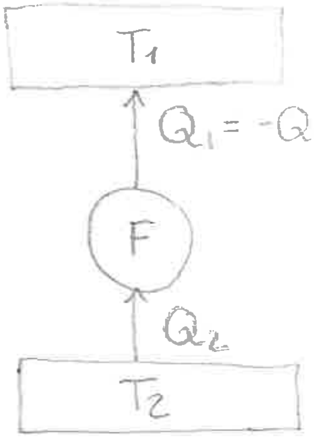
<u>Coefficiente di prestazione</u> Lo scopo di una macchina frigorifera è prelevare la maggior quantità di calore ($Q_2$) dal serbatoio freddo a parità di lavoro richiesto ($L$). Pertanto definiamo:

$$\text{coefficiente di prestazione} \qquad \omega_F = \frac{|Q_2|}{|L_F|}$$

In genere $\omega_F > 1$, e può arrivare a 5-6 per un buon frigorifero. Idealmente non ha un limite superiore, se non:

⇒ <u>Enunciato di Clausius del II PTD</u>

"È impossibile realizzare una qualsiasi trasformazione il cui <u>unico</u> risultato sia trasferire calore da un corpo freddo ad uno caldo"




↖ non esiste!

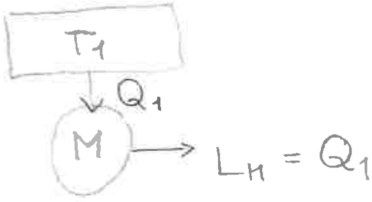
## 3.1.4 Equivalenza dei due enunciati

Dimostreremo per assurdo che $\neg KP \Rightarrow \neg C$ (1)

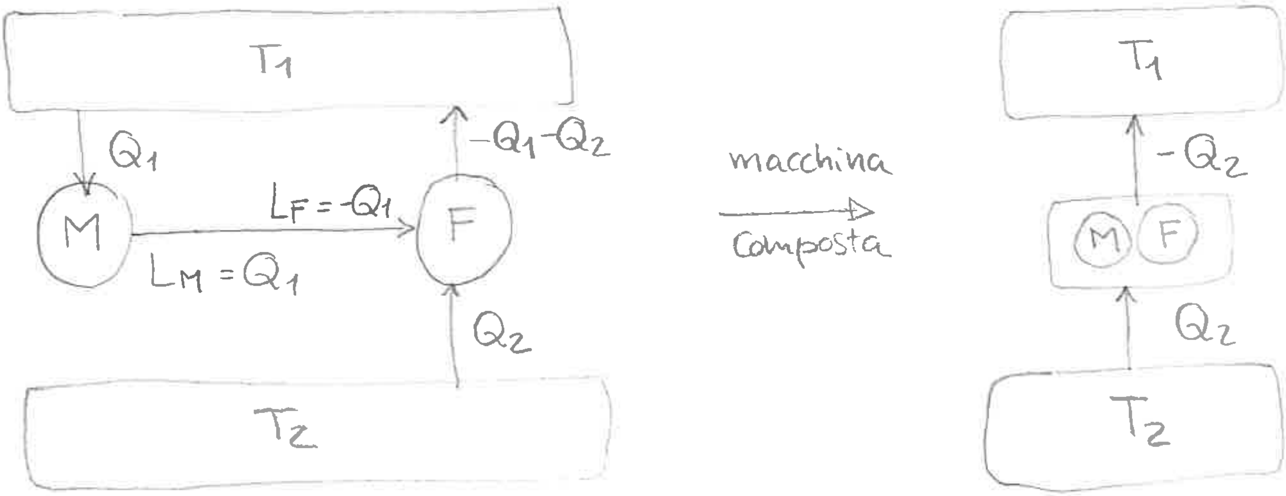
e che $\neg C \Rightarrow \neg KP$ (2)

① $\neg KP \Rightarrow \neg C$

$\neg KP \Rightarrow \exists\ M$ monoterma t.c.:



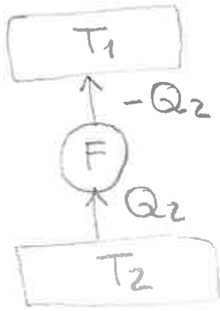

Affianco M con F, macchina frigorifera che opera tra $T_1$ e $T_2$ ed uso $L_M$ per far funzionare F:



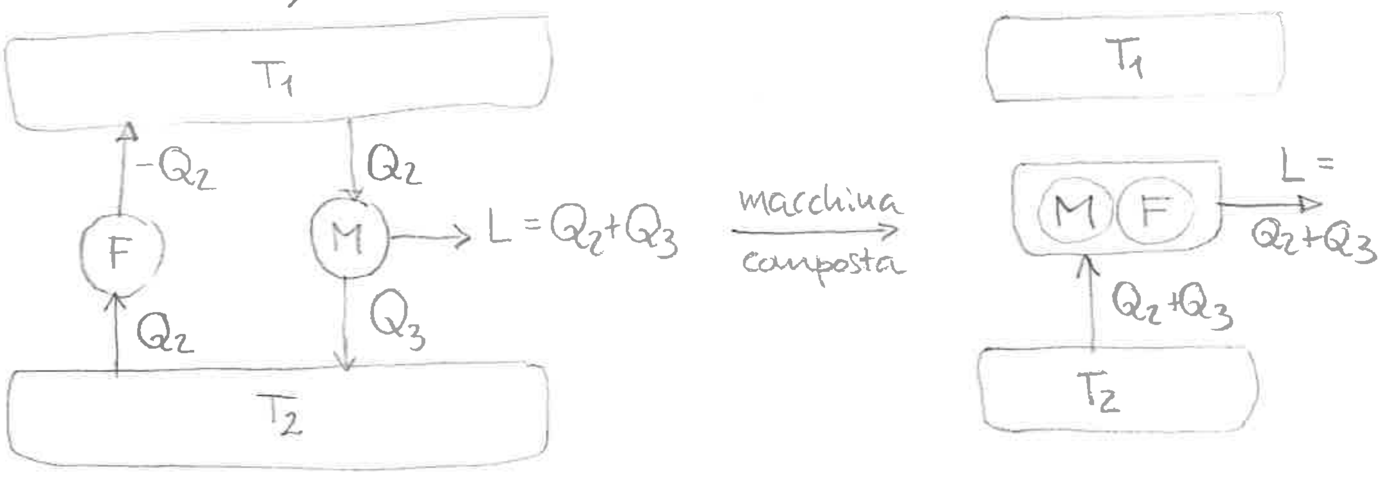

la macchina composta viola l'enunciato di Clausius $\Rightarrow \neg C$ □

② $\neg C \Rightarrow \neg KP$

$\neg C \Rightarrow \exists\ F$ frigorifera t.c.:




Affianco F con M, macchina termica che opera tra $T_1$ e $T_2$, e che preleva da $T_1$ il calore $Q_2$ (uguale in modulo a quello che vi deposita F)




la macchina composta viola l'enunciato di Kelvin-Planck $\rightarrow \neg KP$ □

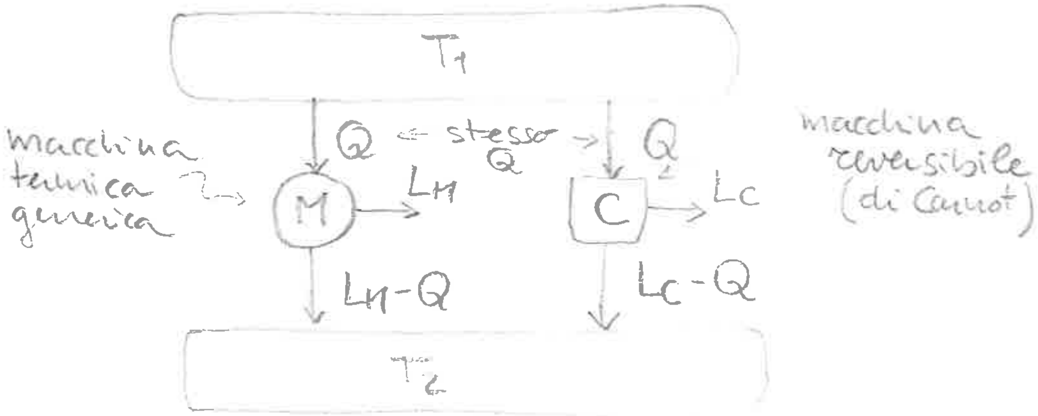
## 3.1.5 Macchine reversibili, teorema di Carnot

Il ciclo di Carnot è una macchina termica reversibile che lavora con due soli serbatoi ($T_1$ e $T_2$) ed è l'unica che ha queste caratteristiche (si ricordi che a pag. 12 abbiamo visto che una trasformazione qs che cambia temperatura in modo non adiabatico richiede infiniti serbatoi).

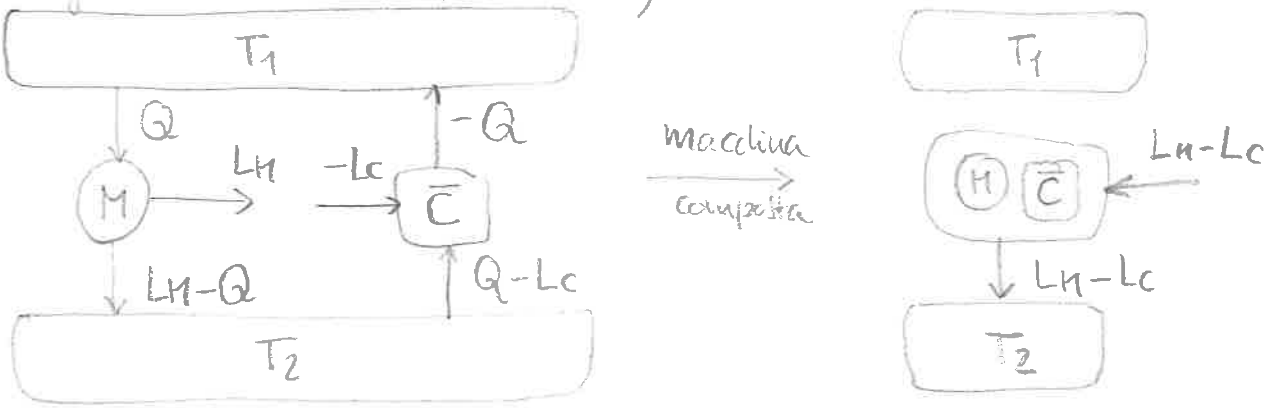
TEOREMA DI CARNOT: il rendimento di una macchina termica generica non può essere maggiore di quello di una macchina reversibile (di Carnot)

COROLLARIO: tutte le macchine reversibili (di Carnot) che lavorano tra due soli serbatoi hanno lo stesso rendimento.

DIMOSTRAZIONE:




Faccio girare C al contrario (è reversibile): diventa $\bar{C}$ (e tutti i segni si invertono rispetto a C)



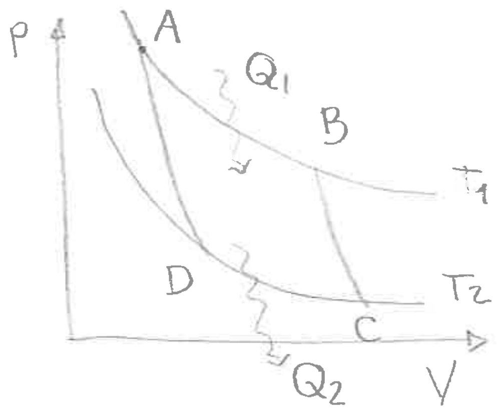

La macchina composta è monoterma. Per KP $L_M - L_C \leq 0$

$$L_M \leq L_C$$

e poiché $\eta_M = \frac{L_M}{Q}$ e $\eta_C = \frac{L_C}{Q}$ (stesso Q), si ha $\eta_M \leq \eta_C$

uguale solo se anche M reversibile

## Ciclo di Carnot con gas perfetto




$$Q_1 = L_{AB} = \int_A^B p\,dV = \int_A^B \frac{nRT}{V}\,dV = nRT_1 \ln\frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_2 = L_{CD} = \int_C^D p\,dV = \int_C^D \frac{nRT}{V}\,dV = nRT_2 \ln\frac{V_D}{V_C}$$

B e C, come pure A e D sono connessi da adiabatiche, pertanto

$$\begin{cases} T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \\ T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$\Rightarrow \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1} \qquad \Rightarrow \boxed{\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

Per il corollario al teorema di Carnot questo risultato, ottenuto per un gas perfetto, vale per ogni fluido.