



Appunti di Fisica _I

Secondo semestre

Termodinamica

Secondo principio

Sommario

Equivalenza delle due formulazioni del secondo principio.....	1
Supponiamo valido Kelvin e falso Clausius.....	1
Supponiamo valido Clausius e falso Kelvin.....	2
Lavoro ordinato e disordinato.....	2
Due parole.....	2
Teorema di Carnot.....	3
...disugliaglianza di Clausius	4
Temperatura assoluta.....	5

Equivalenza delle due formulazioni del secondo principio.

Le due formulazioni sono di fatto equivalenti e non è difficile dimostrare per assurdo che se un principio è valido anche l'altro è valido.

Ricordo i postulati:

Clausius: *Il passaggio del calore da un corpo più caldo ad un più freddo è irreversibile.*

Ovvero: *è impossibile un ciclo in cui si realizzi il trasporto di calore dalla sorgente più fredda a quella più calda con un lavoro delle forze esterne negativo o nullo.*

Lord Kelvin: *La conversione di lavoro in calore è irreversibile.*

Ovvero: *non può esistere un ciclo monoterme da cui si possa ricavare lavoro* ($L_p > 0$).

Supponiamo valido Kelvin e falso Clausius.

Potremmo costruire una macchina che converte tutto il lavoro L in calore in modo reversibile(?). Prendi una macchina di Carnot che compie un lavoro $-L=L_p=Q_4+Q_2$ assorbendo $Q_2 > 0$ dalla sorgente calda e cedendo $Q_4 < 0$ alla sorgente fredda.

Se ora lasci passare "spontaneamente" contro Clausius, una quantità di calore $-Q_4$ dalla sorgente fredda a quella calda, la sorgente fredda ritorna al suo stato iniziale e abbiamo finito con il creare lavoro a spese di una unica sorgente di calore e in modo reversibile proprio perché Clausius è dichiarato falso!

Infatti tale macchina funzionando all'inverso convertirebbe completamente il lavoro in calore e in *modo reversibile!* Ma è proibita da Kelvin; quindi contro l'ipotesi.



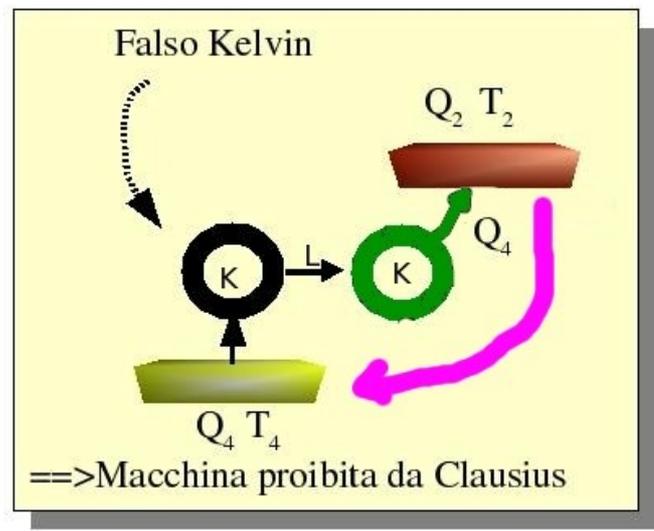
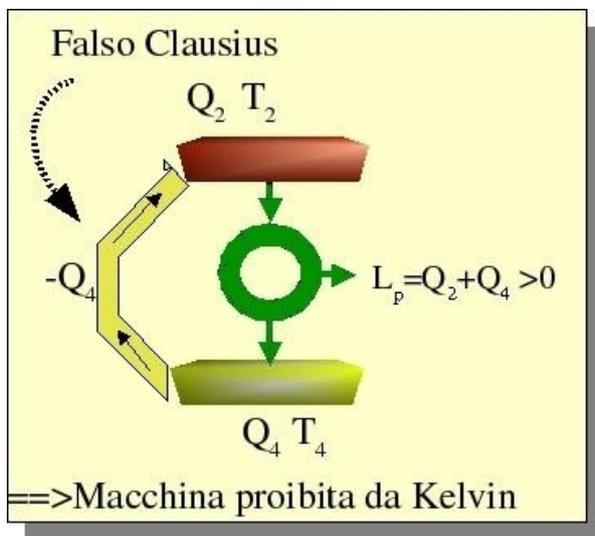
Supponiamo valido Clausius e falso Kelvin.

Potremmo far passare il calore da un corpo caldo ad uno freddo in modo reversibile(?).

Se Kelvin è falso, possiamo trasformare in lavoro ($L_p > 0$) una quantità di calore Q_4 con una macchina a ciclo "monotermo" che a sua volta manda lavoro in una seconda macchina che ritrasforma il lavoro in calore ceduto alla sorgente a temperatura $T_2 > T_4$. Questa macchina sarebbe in grado di trasferire, senza lavoro(!) e reversibilmente, dalla sorgente T_4 (più fredda) alla T_2 (più calda), il calore che spontaneamente avremmo potuto trasferire per semplice contatto dalla T_2 a T_4 .

Questa macchina, che trasferisce calore dal freddo al caldo con lavoro esterno negativo o nullo, è proibita da Clausius; quindi contro l'ipotesi.

Le due formulazioni sono equivalenti, ma in realtà le formulazioni possibili sono infinite purché ci sia implicato il concetto di irreversibilità, come notò Planck che dimostrò anche l'equivalenza generale di tutte le possibili formulazioni.



Lavoro ordinato e disordinato

Se poi ricordiamo la nostra definizione iniziale del lavoro macroscopico, come la parte ordinata e il calore come la parte disordinata del lavoro microscopico, il secondo principio potrebbe essere formulato:

è sempre possibile trasformare il lavoro ordinato in lavoro disordinato, mentre non è possibile un processo il cui unico risultato sia quello di trasformare il lavoro disordinato in lavoro ordinato.

Due parole....

La natura da una parte, fissa il senso in cui si "muove" il calore, quello dal caldo al freddo, dall'altra privilegia la trasformazione totale del lavoro in calore mentre limita l'inverso, la conversione del calore in lavoro. Non c'è simmetria nella direzione del flusso del calore, come non c'è simmetria nella trasformazione lavoro e calore; e tutto questo fa pensare!

Consideriamo un sistema isolato disomogeneo costituito da più parti con temperature differenti. Un sistema, tutto sommato, buono per vivere. Si potrà fare



infatti lavoro sfruttando i corpi a diversa temperatura e con questo lavoro spostare macchine, girare turbine, ma anche innalzare, volenti o incoscientemente, la temperatura dei corpi più freddi trasferendovi calore. Questo infatti resta in definitiva l'ultimo prodotto irreversibile di qualsiasi lavoro. Un processo continuo che degrada l'energia dei corpi caldi, aumenta quella dei corpi più freddi, fino a raggiungere un *equilibrio termico globale e mortale*, in cui nessun tipo di lavoro è più possibile.

L'universo è un sistema isolato e pertanto termodinamicamente ogni sua trasformazione smorza le differenze in temperatura delle sue parti fino ad un equilibrio termico universale in cui la vita potrebbe essere piuttosto difficile!!

Teorema di Carnot

Il secondo principio non è certamente esauriente dal punto di vista quantitativo. Carnot introdusse un teorema che invece stabilì una relazione importante che dette un significato quantitativo al concetto di reversibilità (senza usare esplicitamente la temperatura).

Ricorda... vedi cap.36

Tutte le macchine termiche reversibili che scambiano calore con due sorgenti diverse (a temperature T_2 e T_4 diverse) hanno lo stesso rendimento η . Il rendimento di ogni macchina irreversibile operante tra le stesse sorgenti non può superare η .

Dimostrazione.

Si prendano in considerazione due macchine, una di Carnot C e una irreversibile B operanti tra le stesse due sorgenti T_2 e T_4 . I rendimenti delle due macchine sono rispettivamente

$$1) \quad \eta_C = \frac{Q_{2C} + Q_{4C}}{Q_{2C}} \quad \eta_B = \frac{Q_{2B} + Q_{4B}}{Q_{2B}}$$

dove Q_{ix} sono le quantità di calore ricevute o cedute alle due sorgenti. Vogliamo dimostrare che il rendimento $\eta_B \leq \eta_C$

Per questo immaginiamo di far funzionare la macchina C inversamente, cioè come pompa di calore ed in modo da cedere alla sorgente più calda una quantità di calore Q_{2C} esattamente pari a quella prelevata dalla macchina B: $Q_{2C} = -Q_{2B}$. La macchina globale CB in definitiva scambia calore $Q_4 = (Q_{4C} + Q_{4B})$ solo con la sorgente più fredda e produce o subisce un lavoro $L = L_C + L_B = -Q_4$.



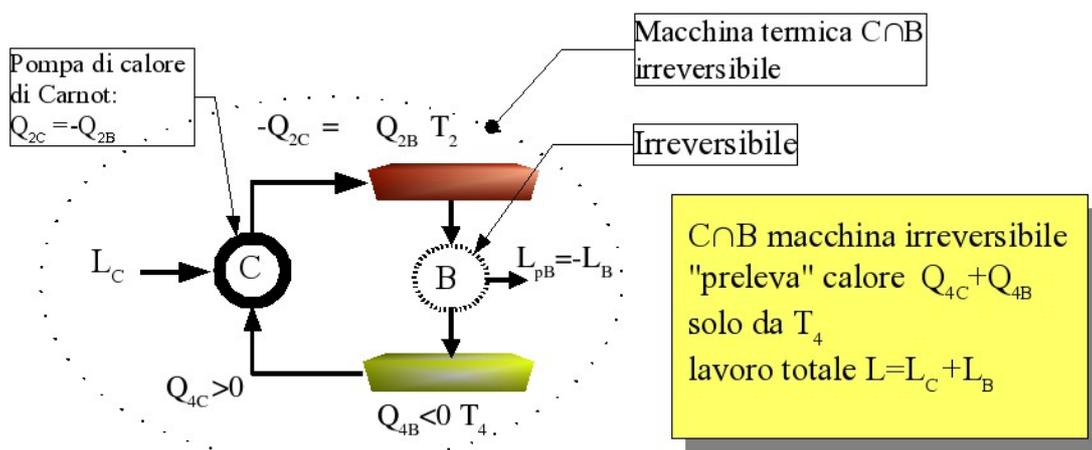
Poichè Lord Kelvin afferma che non è possibile convertire in lavoro utile ($L < 0$) il calore assorbito da un'unica sorgente, L può essere solo positivo o nullo. D'altra parte se $L > 0$ la macchina può trasformarlo in calore Q_4 ceduto ad una unica sorgente, quindi di segno negativo. Ne deriva una forte condizione per il calore scambiato:

$$2) \quad Q_{4C} + Q_{4B} \leq 0 \quad \text{ovvero} \quad Q_{4C} \leq -Q_{4B}$$

Ricordando che $Q_{4C} > 0$ perchè assorbito dalla pompa di calore e che $Q_{4B} < 0$ poichè ceduto da B alla sorgente, possiamo riscrivere

$$2a) \quad |Q_{4C}| \leq |Q_{4B}|$$

Cioè il calore assorbito in ogni ciclo dalla pompa C è minore del calore ceduto dalla macchina B.



Ora se la macchina C si fa funzionare direttamente tra le due stesse sorgenti, il suo rendimento è quello indicato in 1) ed il fatto che essa sia reversibile, una volta fissato il calore prelevato in T_2 pari a $Q_{2C} = Q_{2B}$ resta fissato anche il calore Q_{4C} ceduto in T_4 . Ovviamente è lo stesso, a parte il segno, di quello che C assorbiva dalla sorgente quando funzionava come pompa.

Ora i denominatori dei rendimenti scritti in 1) sono identici mentre i numeratori differiscono proprio per la disuguaglianza 2a) ed in particolare si scopre che vale la relazione

$$3) \quad \eta_C \geq \eta_B$$

dove il segno uguale vale solo se anche la macchina B è reversibile.

- Quindi tutte le macchine reversibili, tra le stesse due sorgenti, hanno lo stesso rendimento indipendente dal tipo di gas, fluido o ...usato.
- Le macchine irreversibili, cioè quelle reali!, hanno sempre un rendimento



inferiore alla macchina reversibile operante tra le due stesse sorgenti.

Finalmente visto che per la macchina di Carnot il rendimento si può esprimere anche in funzione delle temperature delle sorgenti, partendo dalla 3) si ottiene la seguente

$$\eta_C = 1 - \frac{T_4}{T_2} \geq 1 + \frac{Q_{4B}}{Q_{2B}}$$

...disuguaglianza di Clausius

$$2) \quad \frac{Q_{4B}}{Q_{2B}} \leq -\frac{T_4}{T_2} \quad \text{ovvero} \quad \frac{Q_{4B}}{T_4} + \frac{Q_{2B}}{T_2} \leq 0$$

dove l'uguaglianza vale solo per le macchine reversibili.

Si può leggere la relazione trovata nel seguente modo:

- *Nei cicli delle macchine reversibili (vale l'uguaglianza) le quantità di calore scambiate con le sorgenti sono, a parte il segno, proporzionali alle temperature delle rispettive sorgenti.*
- *Nei cicli delle macchine irreversibili (vale la disuguaglianza) le quantità di calore scambiate con le sorgenti tendono a cedere proporzionalmente più calore di quello che assorbono.*

Questa, ricavata per un caso a due macchine, verrà generalizzata in seguito.

Temperatura assoluta

La macchina di Carnot ha un rendimento che non dipende dalla natura del gas, né da altri specifici parametri fisici. Il rendimento è un concetto universale di riferimento per la descrizione di una qualsiasi macchina reale reversibile o no.

Il rendimento dipende solo dalle temperature delle sorgenti tra cui la macchina lavora!

Potremmo usare allora una tale macchina addirittura per definire la *scala* stessa della temperatura collegandola con i flussi di calore che questa scambia con le due sorgenti. Per esempio prendiamo come riferimento ancora la temperatura del ghiaccio in equilibrio con l'acqua e definiamo una nuova variabile θ che in questo punto di riferimento assume proprio il valore di $\theta_4 = 273.15$. Procuriamoci ora una nuova sorgente, magari a più alta temperatura e costruiamo una



macchina di Carnot che lavora prelevando calore Q_2 da questa sorgente e cedendo $-Q_4$ a quella di prima.

La temperatura della nuova sorgente, espressa in gradi θ , è banalmente ricavabile dal rendimento della nostra macchina:

$$\eta = 1 - \frac{Q_4}{Q_2} = 1 - \frac{\theta_4}{\theta_2} \quad \text{da cui} \quad \theta_2 = \theta_4 \frac{Q_2}{Q_4}$$

0)

Il *rapporto dei due flussi* fissa la scala della nuova temperatura in modo *assoluto*! Questa è detta infatti la *temperatura termodinamica assoluta*.

D'altra parte il rendimento è lo stesso, anche espresso in termini della temperatura Kelvin da noi sin qui usata, e quindi *le due temperature coincidono e le indicheremo comunque sempre con la stessa lettera T*.