

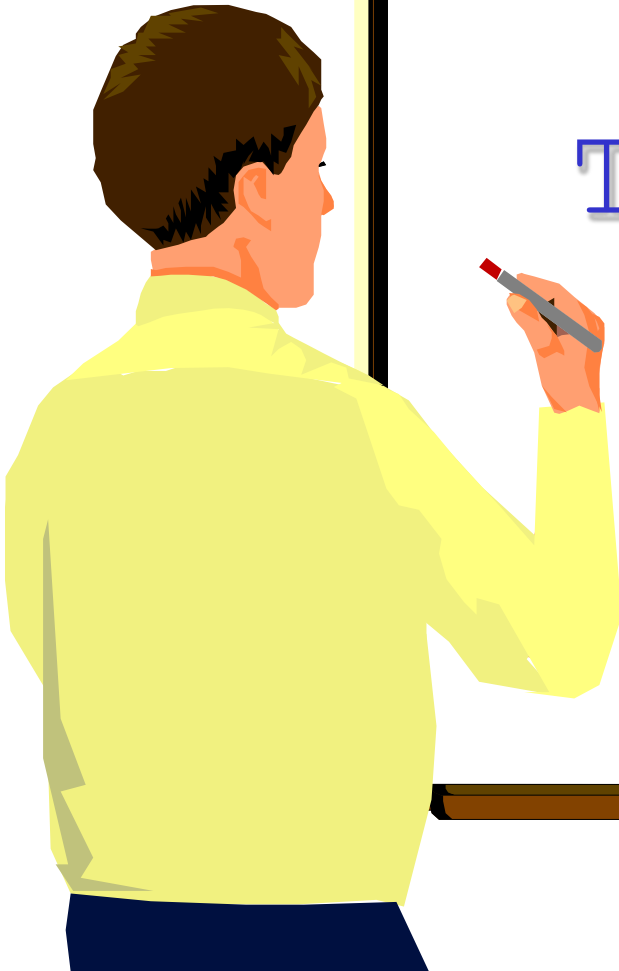
FISICA

Termodinamica

SECONDO PRINCIPIO
DELLA TERMODINAMICA

*Autore: **prof. Pappalardo Vincenzo***

*docente di **Matematica e Fisica***



IL VERSO PRIVILEGIATO DELLE TRASFORMAZIONI DI ENERGIA

Il concetto fondamentale espresso dal primo principio della termodinamica è la conservazione dell'energia: le varie forme di energia si possono trasformare le une nelle altre in modo che l'energia totale rimanga sempre costante.

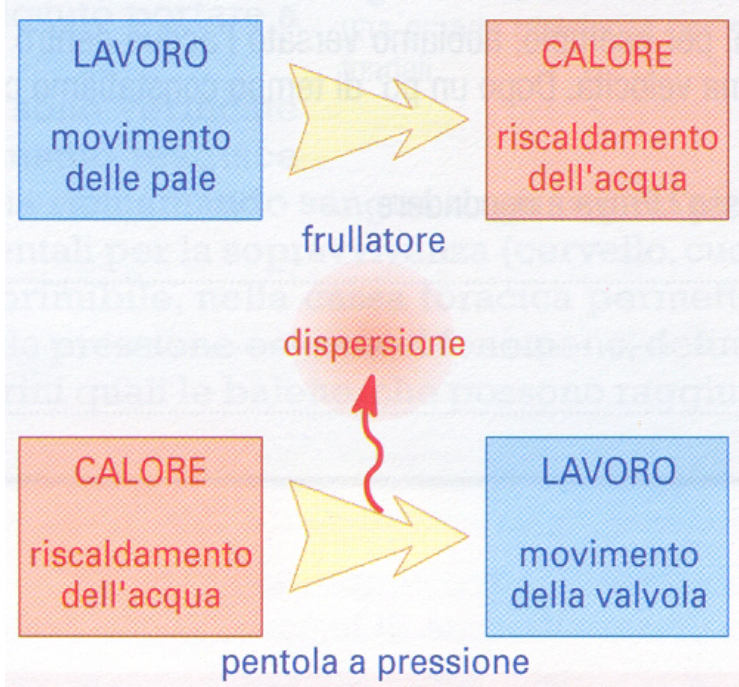
Il primo principio non stabilisce alcuna condizione nei riguardi della convertibilità; tutte le energie sono infatti equivalenti ai fini delle possibili trasformazioni da una forma a un'altra.

Però:

La natura fissa ***un verso privilegiato*** alle trasformazioni energetiche.

ESEMPIO – Se si lascia cadere un sasso da una certa altezza, cadendo al suolo, si riscalda per attrito; viceversa, nessuna quantità di calore ceduta direttamente al sasso potrà farlo spontaneamente risalire.

L'energia meccanica (o altre forme di energia), si può trasformare senza alcuna limitazione in energia termica, *le trasformazioni inverse sono soggette a condizioni fisiche precise e definite.*

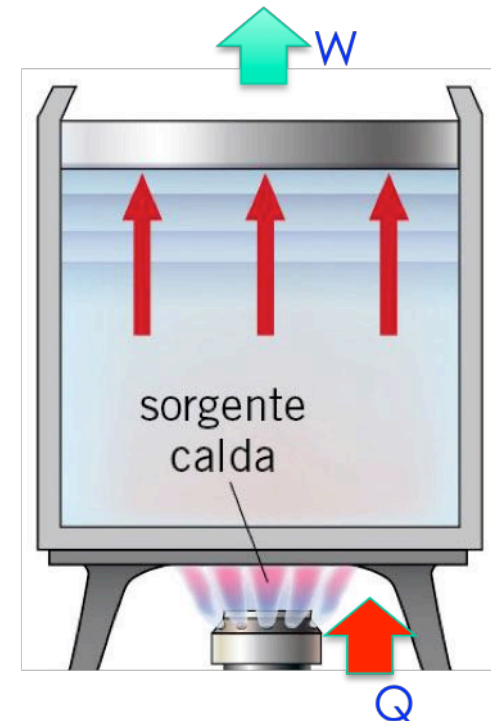
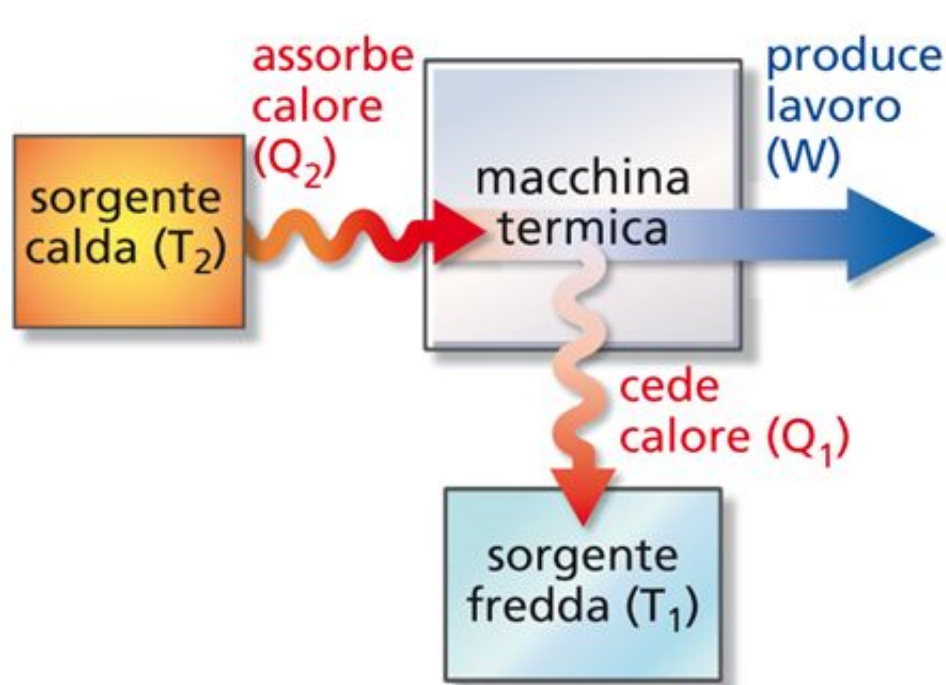


E' sempre possibile trasformare integralmente il lavoro in calore.

La trasformazione inversa di calore in lavoro è possibile ma non integralmente, perché soggetta ad alcune condizioni restrittive.

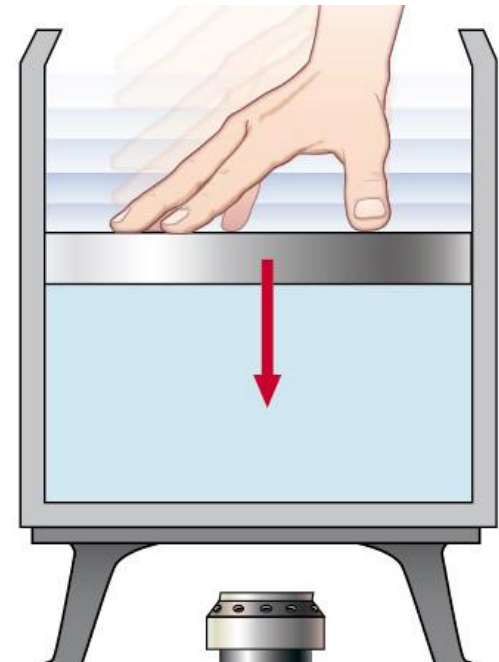
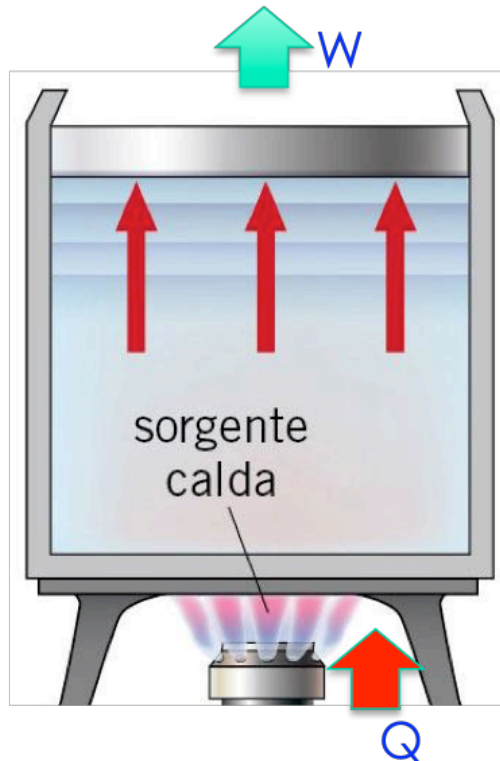
MACCHINA TERMICA

Una **macchina termica** trasforma calore in lavoro meccanico sfruttando le proprietà termodinamiche di un fluido: quando infatti un fluido viene riscaldato, esso si espande compiendo un lavoro verso l'esterno a spese del calore sottratto alla sorgente.



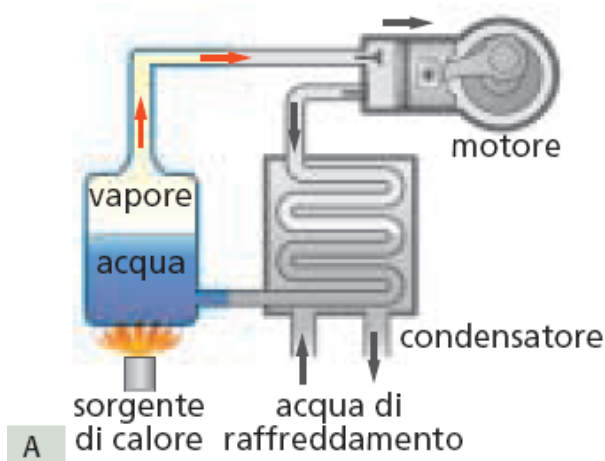
FUNZIONAMENTO MACCHINA TERMICA

Per funzionare, la macchina deve tornare al punto di partenza, per poi ripetere la trasformazione: la macchina termica deve realizzare una *trasformazione termodinamica ciclica*.

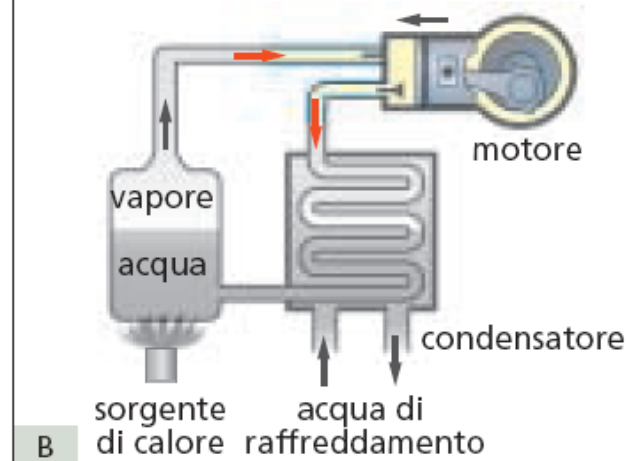


Per riportare il sistema nelle condizioni iniziali, dopo un'espansione, basta comprimere il fluido sottraendo il calore prodotto con la compressione mediante il contatto termico con una sorgente a temperatura minore della prima. Questa seconda sorgente (l'ambiente esterno) è chiamata *refrigerante*.

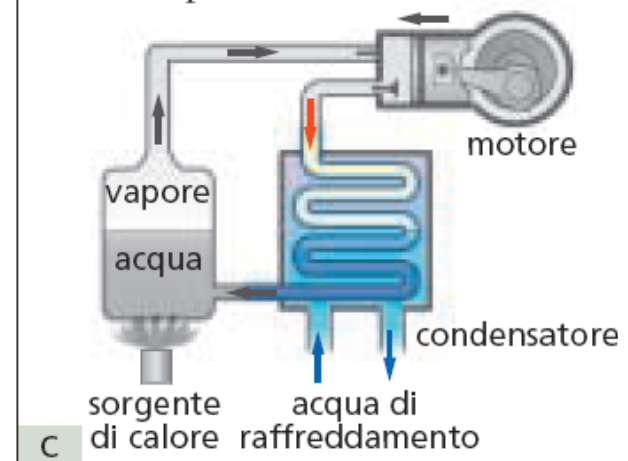
- L'acqua contenuta in un serbatoio si trasforma in vapore grazie al calore della sorgente calda.



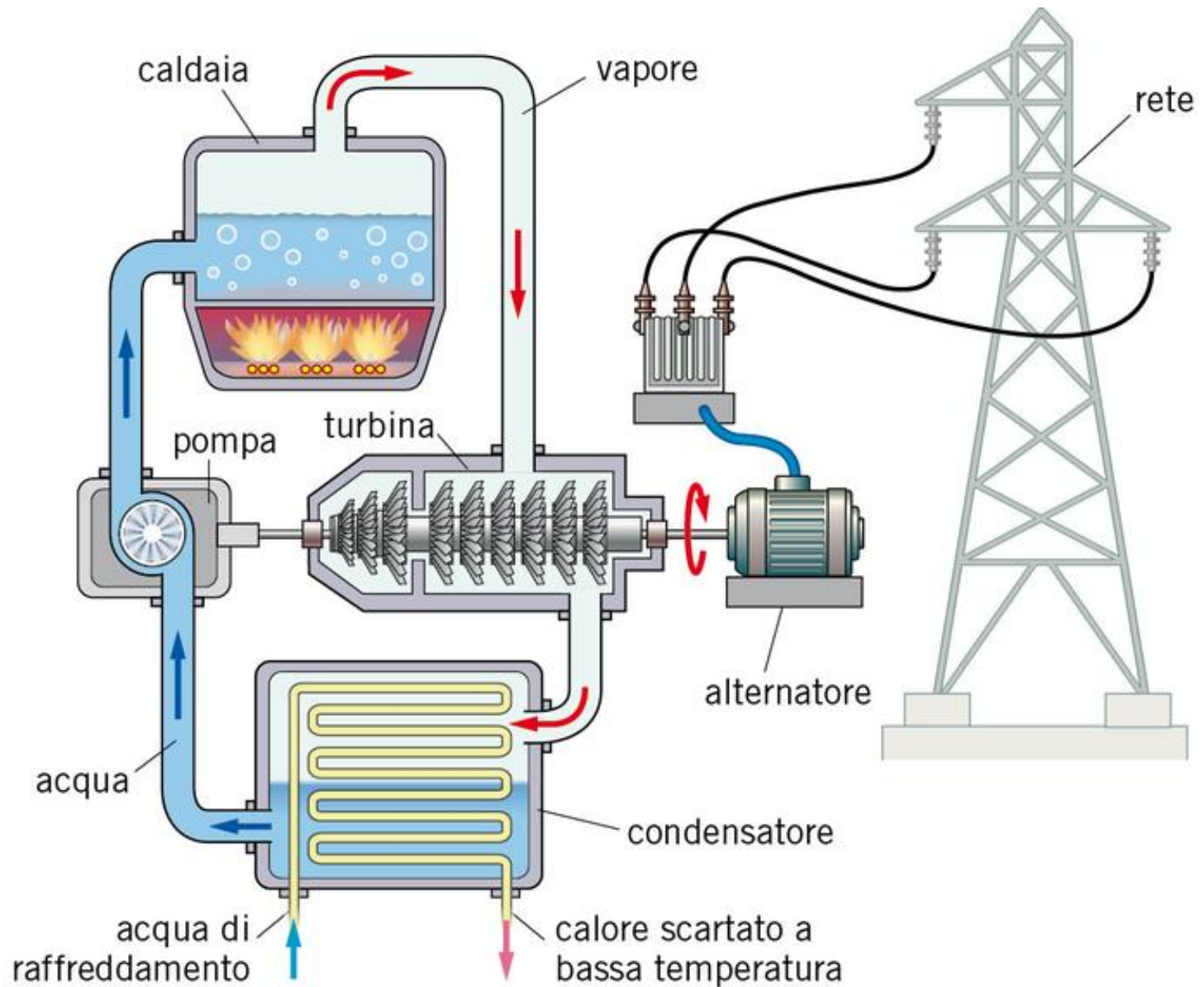
- Il vapore sotto pressione spinge i pistoni che, a loro volta, comunicano il movimento alle ruote.



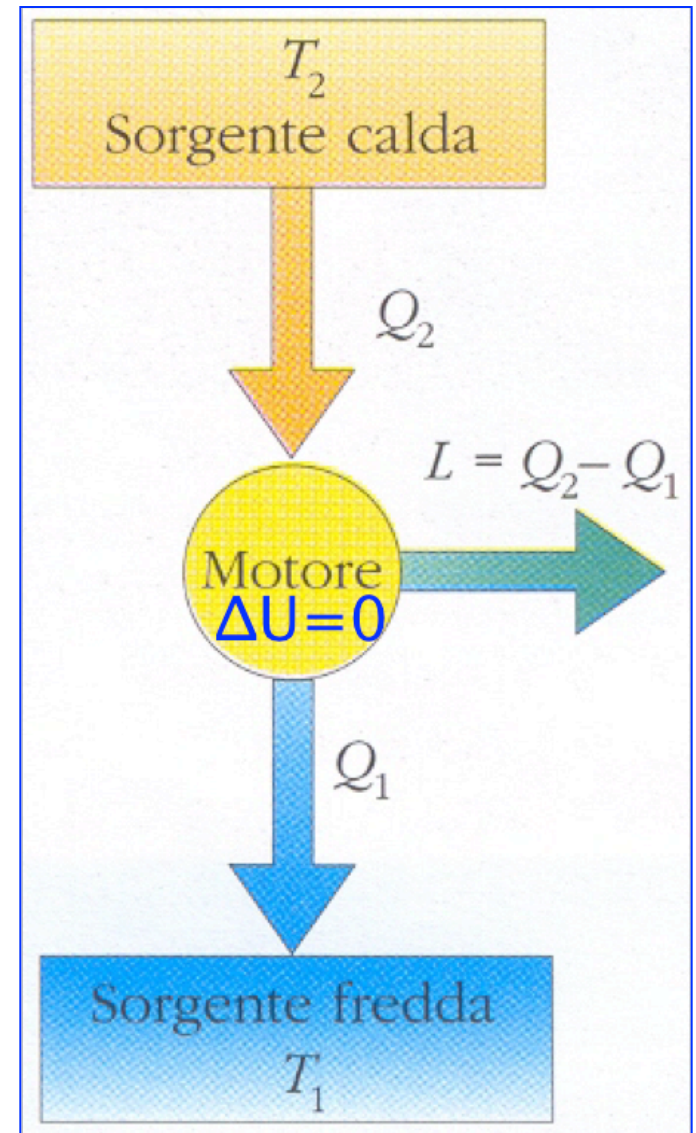
- Il vapore ritorna liquido in un condensatore raffreddato dalla sorgente fredda; così il ciclo si chiude e può ricominciare.



esempio: centrale termoelettrica



Conclusione - Usufruendo almeno di due sorgenti di calore a diversa temperatura, mediante un processo ciclico che consenta il trasferimento di una parte del calore da quella a temperatura maggiore a quella a temperatura minore, si può produrre energia e compiere un lavoro meccanico.



SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: ENUNCIATO DI KELVIN

Per realizzare una macchina termica servono almeno *due sorgenti di calore*.

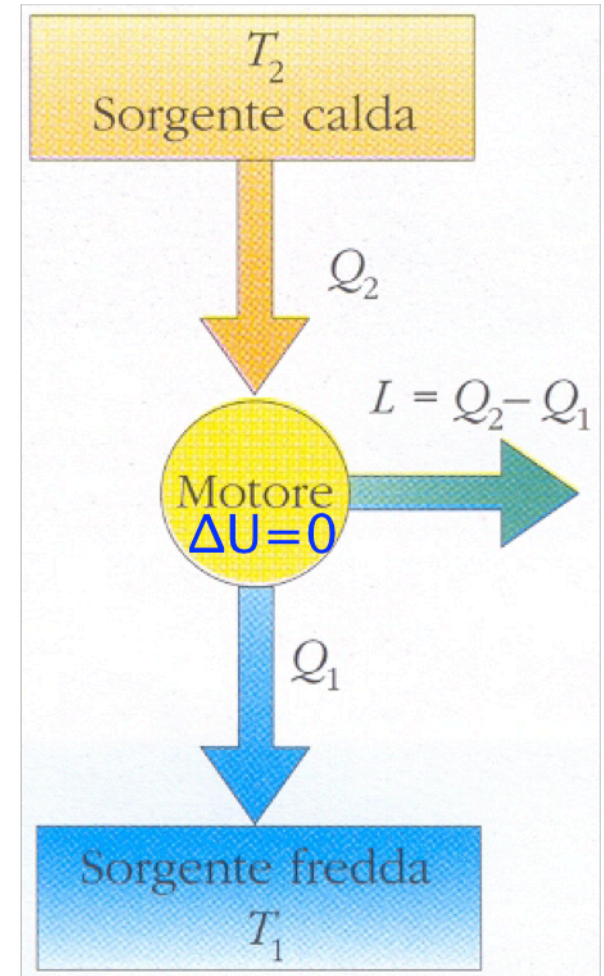
T_2 : temperatura della sorgente calda;

T_1 : temperatura della sorgente fredda;

Q_2 : calore assorbito dalla sorgente calda ($Q_2 > 0$);

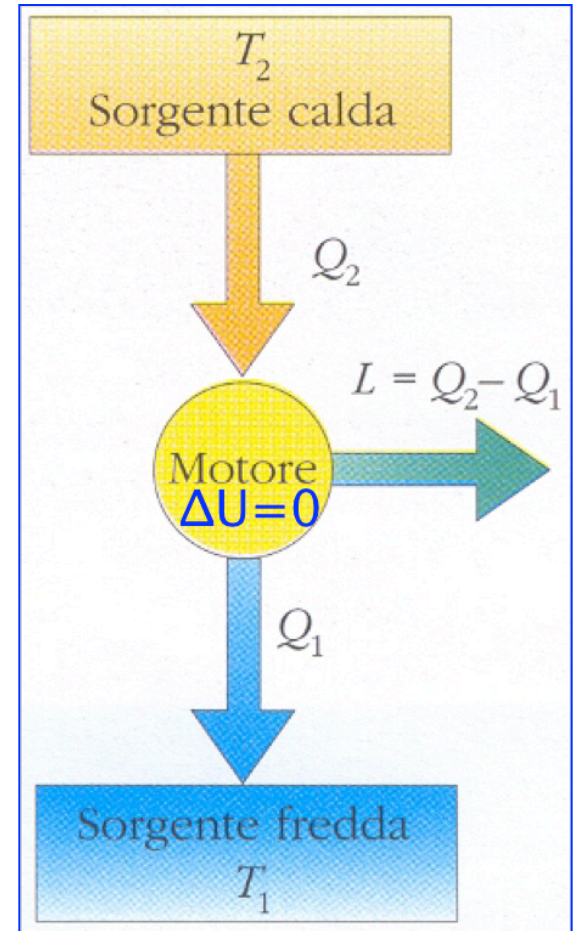
Q_1 : calore ceduto alla sorgente fredda ($Q_1 < 0$)

W : lavoro compiuto in un ciclo.



La quantità netta di calore assorbito dal sistema in un ciclo è $Q=Q_2-Q_1$; poiché, per ogni ciclo, la variazione di energia interna è nulla $\Delta U=0$, dal primo principio discende che il lavoro eseguito è:

$$Q = \Delta U + W \xrightarrow{\Delta U=0} W = Q_2 - Q_1$$



Una parte dell'energia assorbita dalla macchina termica viene trasferita alla sorgente fredda e, quindi, non contribuisce a produrre lavoro.

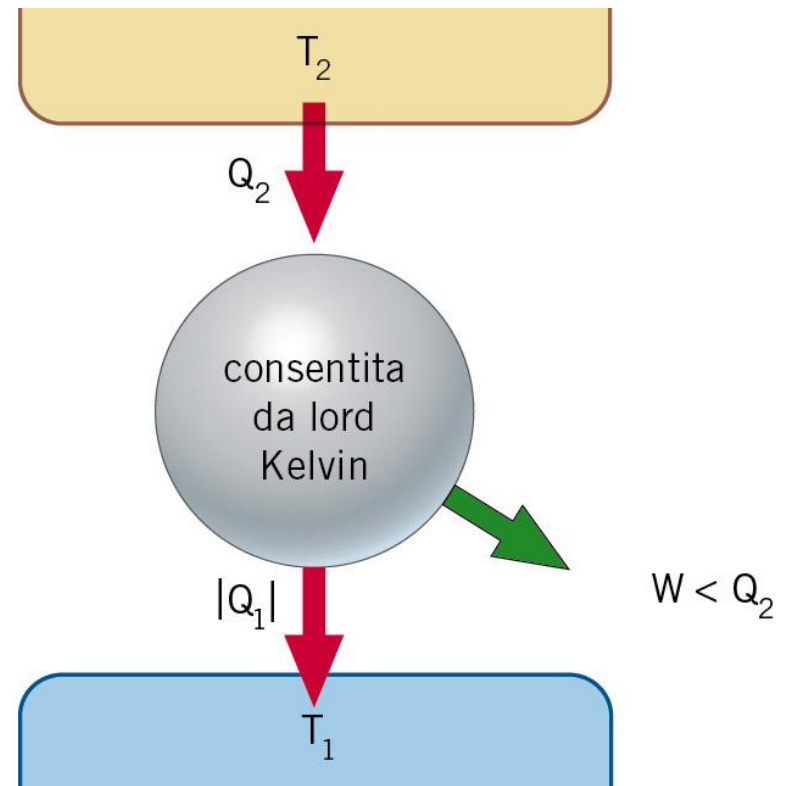
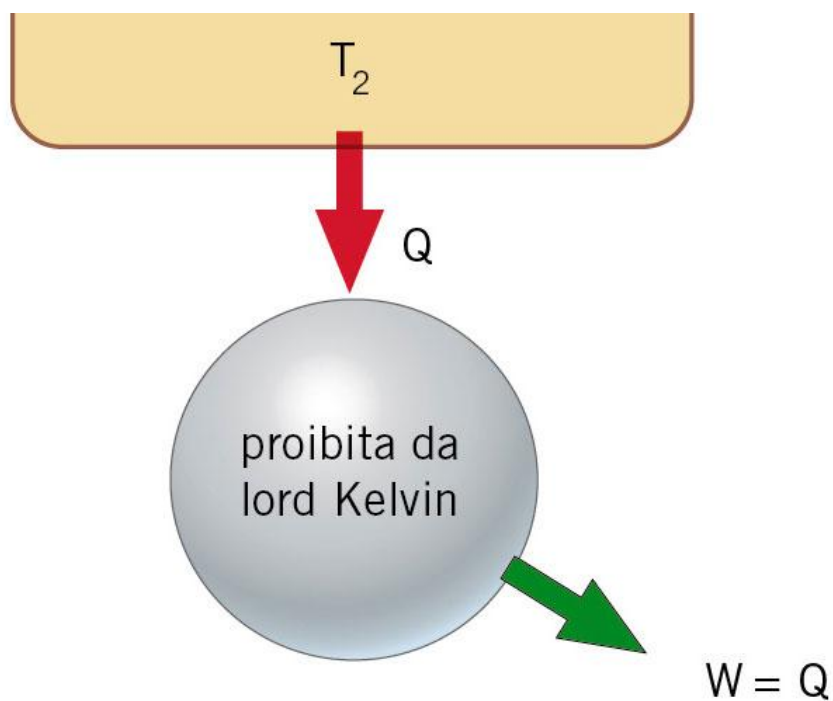
Conclusione:

Non tutto il calore sottratto alla sorgente più calda T_2 si trasforma in lavoro, bensì solo una parte $Q=Q_2-Q_1$; la rimanente viene "dissipata". Per questo motivo il **calore** rappresenta una forma di **energia degradata**.

Questa evidenza sperimentale rappresenta il 2° principio della termodinamica nella formulazione di **Lord Kelvin** (1824-1907):

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: ENUNCIATO DI KELVIN

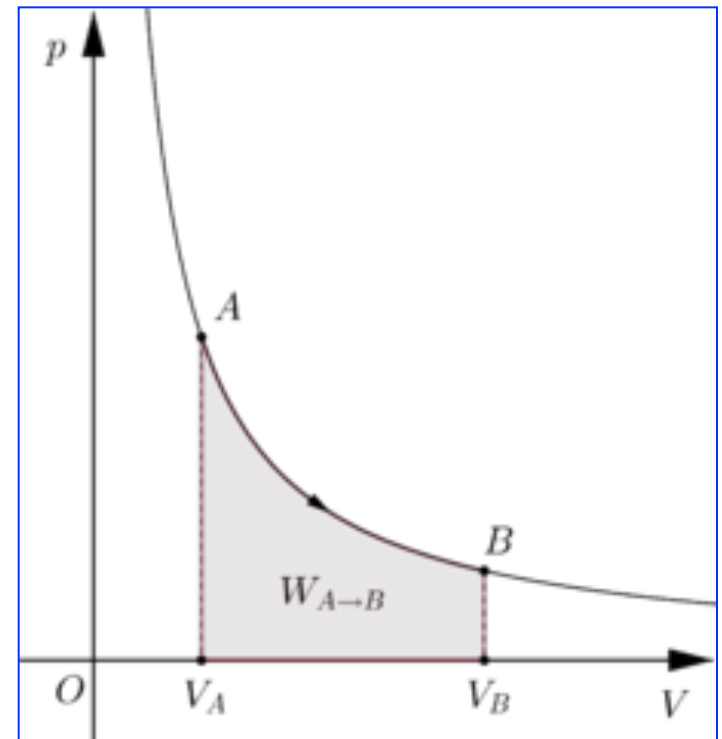
È **impossibile** realizzare una trasformazione il cui **unico** risultato sia quello di convertire **integralmente** in lavoro meccanico il calore prelevato da un'**unica** sorgente.



importante

Ciò che rende questo enunciato veramente restrittivo è quel "**unico**"; infatti, se si ammette che avvengano altri fatti concomitanti, altre modificazioni del sistema, non è affatto impossibile trasformare integralmente il calore in lavoro.

ESEMPIO – Consideriamo una trasformazione isoterma, durante la quale il gas subisce una espansione, quindi compie un lavoro W . Per il primo principio risulta:

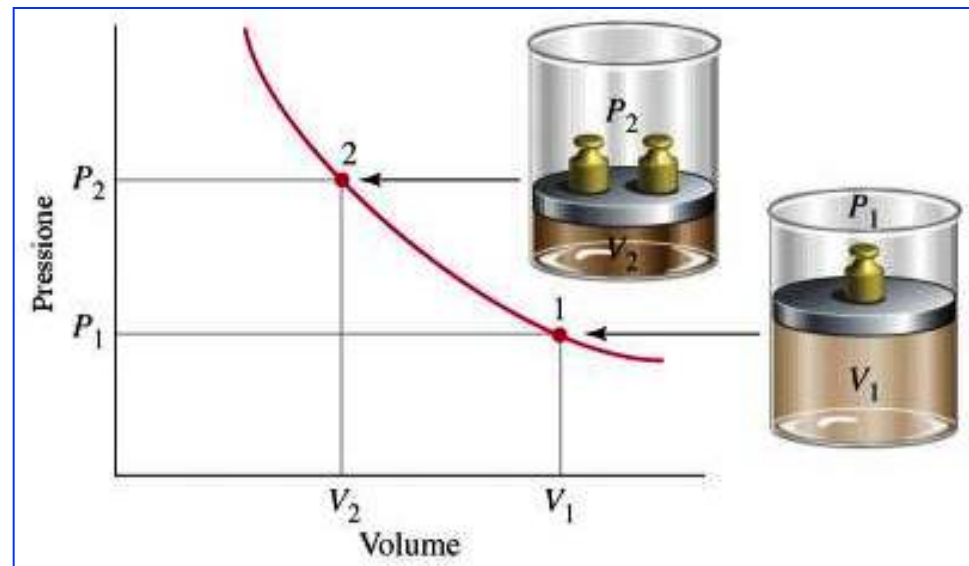


integrale trasformazione
di calore in lavoro

$$Q = \Delta U + W \xrightarrow{T=\text{cost} \rightarrow \Delta U=0} Q = W$$

Questo significa che il 2° principio non vale?

In realtà, **non c'è stato un unico risultato**, ossia non si è solamente trasformato calore in lavoro, ma, essendo lo stato finale del sistema diverso da quello iniziale, sono cambiati anche il volume e la pressione del gas.



SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: ENUNCIATO DI CLAUSIUS

In natura i fenomeni spontanei avvengono sempre nello stesso verso; sono, cioè, fenomeni **irreversibili**.

ESEMPIO

Fenomeni spontanei sono: la soluzione di un sale nell'acqua, l'evaporazione di un liquido in un recipiente, la fuoriuscita di un gas da un contenitore, ecc. Se si vuole invece ripristinare lo stato di partenza (ricavare nuovamente il sale facendo evaporare la soluzione, riportare il liquido nel recipiente facendo condensare il vapore, far rientrare il gas nel contenitore), dobbiamo compiere lavoro, consumare energia.

Notare: se una trasformazione avviene in un certo verso, *non sarebbero violati* né il primo principio della termodinamica né gli altri principi di conservazione nel caso in cui la stessa trasformazione avvenisse inversamente.

Quindi:

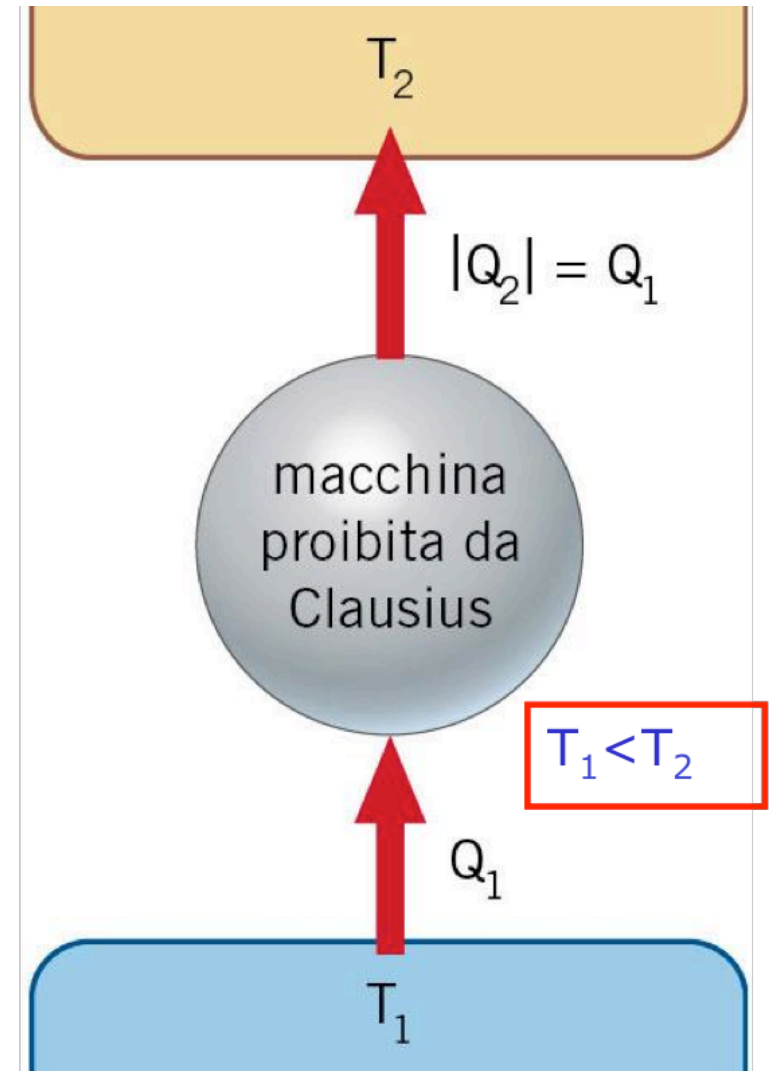
Questi principi non forniscono alcuna indicazione circa il verso in cui effettivamente si svolge un processo spontaneo.

Un tipico processo spontaneo è il passaggio di calore da un corpo più caldo a uno più freddo.

L'irreversibilità di questo fenomeno è messa in evidenza in un enunciato del secondo principio dovuto al fisico tedesco **Clausius (1822-1888)**:

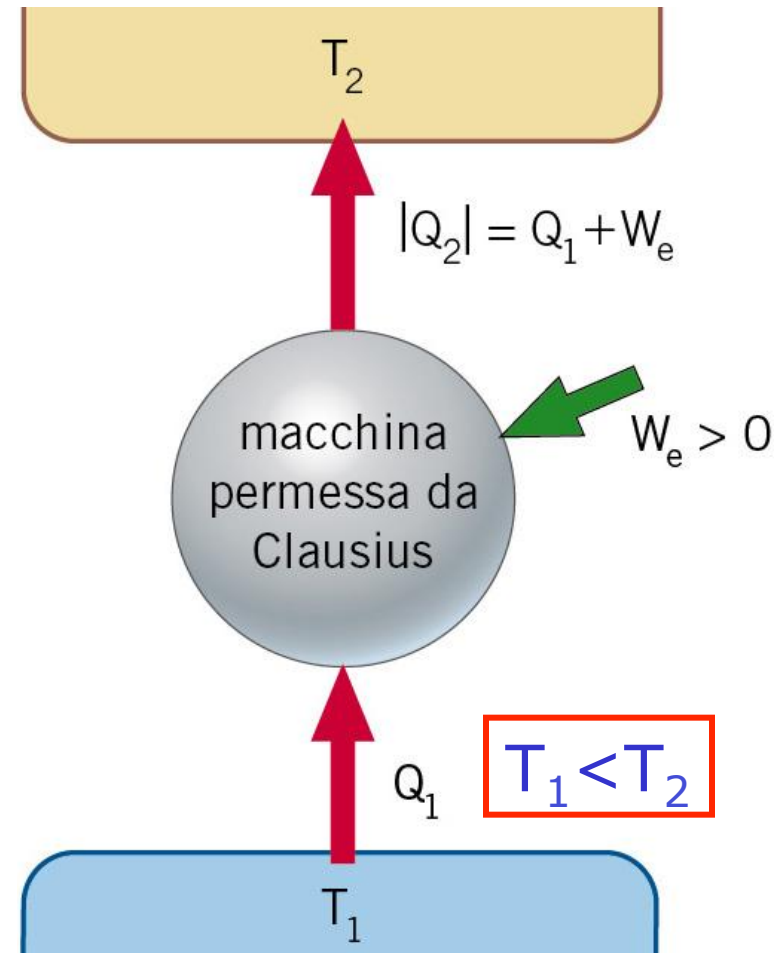
**SECONDO PRINCIPIO DELLA
TERMODINAMICA:
ENUNCIATO DI CLAUSIUS**

È impossibile realizzare una trasformazione il cui **unico** risultato sia il passaggio di calore da un corpo più freddo a uno più caldo.



NOTARE - Il funzionamento di un frigorifero sembrerebbe in contraddizione con questo principio.

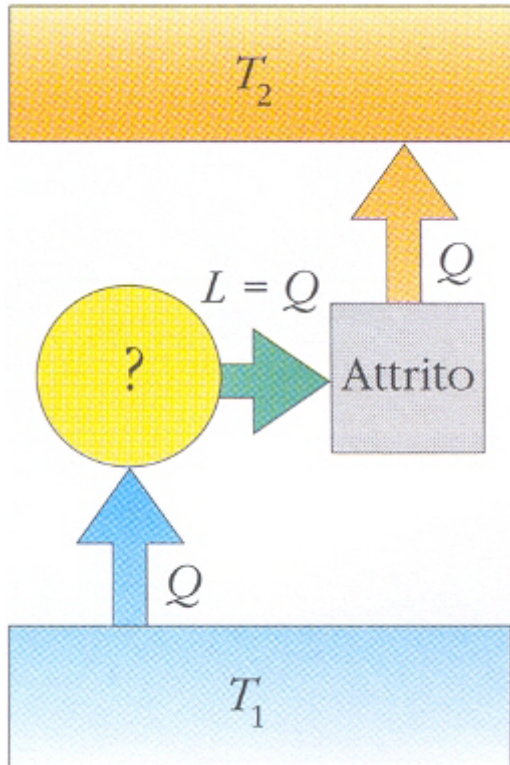
Infatti un frigorifero produce un trasferimento di calore da un ambiente a temperatura minore (l'interno) a uno a temperatura maggiore (l'esterno). Però la trasformazione che avviene non è **unica**. Infatti, il frigorifero per compiere questa trasformazione ha bisogno di un lavoro esterno fornito dall'energia elettrica (**consuma energia elettrica**).



EQUIVALENZA FRA I DUE ENUNCIATI

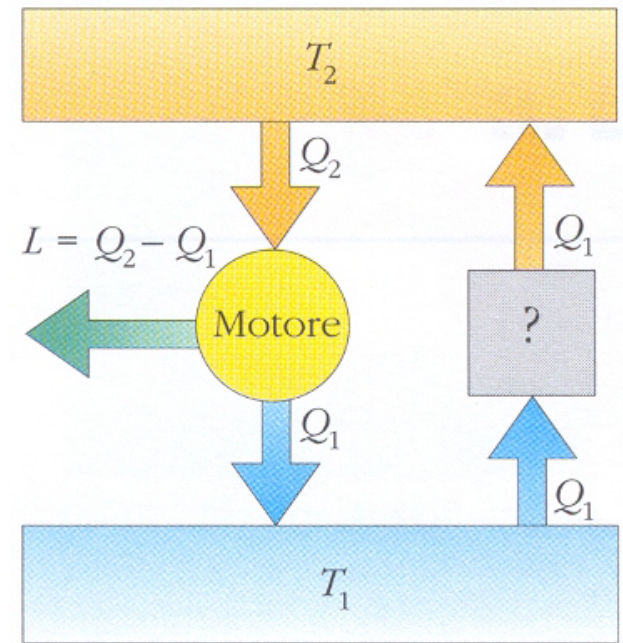
Dimostriamo che gli enunciati di Kelvin e di Clausius sono equivalenti fra loro: **se non fosse vero il primo non sarebbe vero neanche il secondo, e viceversa.**

DIMOSTRAZIONE



Supponiamo, per assurdo, che il postulato di Kelvin sia falso. Allora potremmo trasformare completamente in lavoro una certa quantità di calore presa da una sola sorgente alla temperatura T_1 . Per attrito, potremmo poi trasformare il lavoro ottenuto di nuovo in calore e usare questo per scaldare un corpo alla temperatura $T_2 > T_1$. Così la trasformazione compiuta, in contraddizione con il postulato di Clausius, avrebbe come unico risultato il passaggio di una certa quantità di calore da un corpo più freddo T_1 a uno più caldo T_2 .

Supponiamo ora che sia falso il postulato di Clausius. Consideriamo una macchina termica che lavora fra due sorgenti T_2 e T_1 , con $T_2 > T_1$. Ammettiamo che la macchina assorba, in un ciclo, una quantità di calore Q_2 dalla sorgente più calda e ne ceda una quantità Q_1 a quella più fredda, producendo il lavoro $L = Q_2 - Q_1$.



Se il postulato di Clausius fosse falso, potremmo trasferire il calore Q_1 dalla sorgente fredda a quella calda. In questo modo la sorgente alla temperatura T_1 avrebbe prima ricevuto e poi ceduto la stessa quantità di calore Q_1 , per cui alla fine non avrebbe subito modificazioni. L'unico risultato della trasformazione complessiva sarebbe la produzione del lavoro L a spese del calore sottratto unicamente alla sorgente alla temperatura T_2 , ma questo sarebbe in contraddizione con il postulato di Kelvin.

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: TERZO ENUNCIATO

Tra due macchine termiche la più produttiva è quella che, a parità di calore assorbito, fornisce un lavoro maggiore. Per quantificare questa condizione si introduce la seguente grandezza:

Il rendimento misura l'efficienza con cui una macchina termica converte il calore in lavoro.

Il **rendimento** è il rapporto tra il lavoro compiuto in un ciclo e il calore assorbito nello stesso ciclo:

The diagram illustrates the formula for efficiency (η) as the ratio of work (W) to heat absorbed (Q_2). The formula is presented in a yellow box:
$$\eta = \frac{W}{Q_2}$$
 To the left of the box, the word "rendimento" is written, with a curved line pointing to the symbol η . To the right of the box, there are two labels: "lavoro in un ciclo (J)" at the top, with a curved line pointing to the numerator W , and "calore assorbito in un ciclo (J)" at the bottom, with a curved line pointing to the denominator Q_2 .

Se la macchina termica durante la trasformazione ciclica assorbe dall'ambiente una quantità di calore Q_2 e cede all'ambiente una quantità di calore Q_1 producendo il lavoro $W=Q_2 - Q_1$, il suo rendimento assume la forma:

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

Poichè:

$$Q_1 \leq Q_2 \xrightarrow[Q_1 \neq 0]{\text{enunciato Kelvin}} 0 \leq \eta < 1$$

Allora:

**SECONDO PRINCIPIO DELLA
TERMODINAMICA:
TERZO ENUNCIATO**

È impossibile che una
macchina termica abbia un
rendimento uguale a 1:

$$0 \leq \eta < 1$$

VALORI INDICATIVI DEL RENDIMENTO DI DIVERSI DISPOSITIVI

Macchine termiche	Rendimento η	Trasformazione
Macchina a vapore di Watt	0,01	calore $\rightarrow$ lavoro
Locomotiva a vapore	0,08	calore $\rightarrow$ lavoro
Motore a benzina	0,2 - 0,3	calore $\rightarrow$ lavoro
Centrale nucleare	0,3 - 0,35	calore $\rightarrow$ lavoro
Centrale termoelettrica convenzionale	0,35 - 0,45	calore $\rightarrow$ lavoro
Dispositivi elettrici	Rendimento η	
Cella fotovoltaica	0,10 - 0,15	en. solare $\rightarrow$ en. elettrica
Lampada a fluorescenza	0,2	en. elettrica $\rightarrow$ en. luminosa
Lampadina a incandescenza	0,05	en. elettrica $\rightarrow$ en. luminosa
Accumulatore elettrico	0,7	lavoro $\rightarrow$ en. elettrica
Pila elettrica	0,9	en. chimica $\rightarrow$ en. elettrica
Trasformatore elettrico	0,95 - 0,98	en. elettrica $\rightarrow$ en. elettrica
Motore elettrico	0,5 - 0,9	en. elettrica $\rightarrow$ lavoro

IL TEOREMA DI CARNOT

Carnot (1796-1832): “*La produzione di calore non basta a creare energia propellente, in quanto è necessario che ci sia del freddo; senza di esso il calore sarebbe inutile*”. A questo proposito egli formulò un preciso teorema:

TEOREMA DI CARNOT

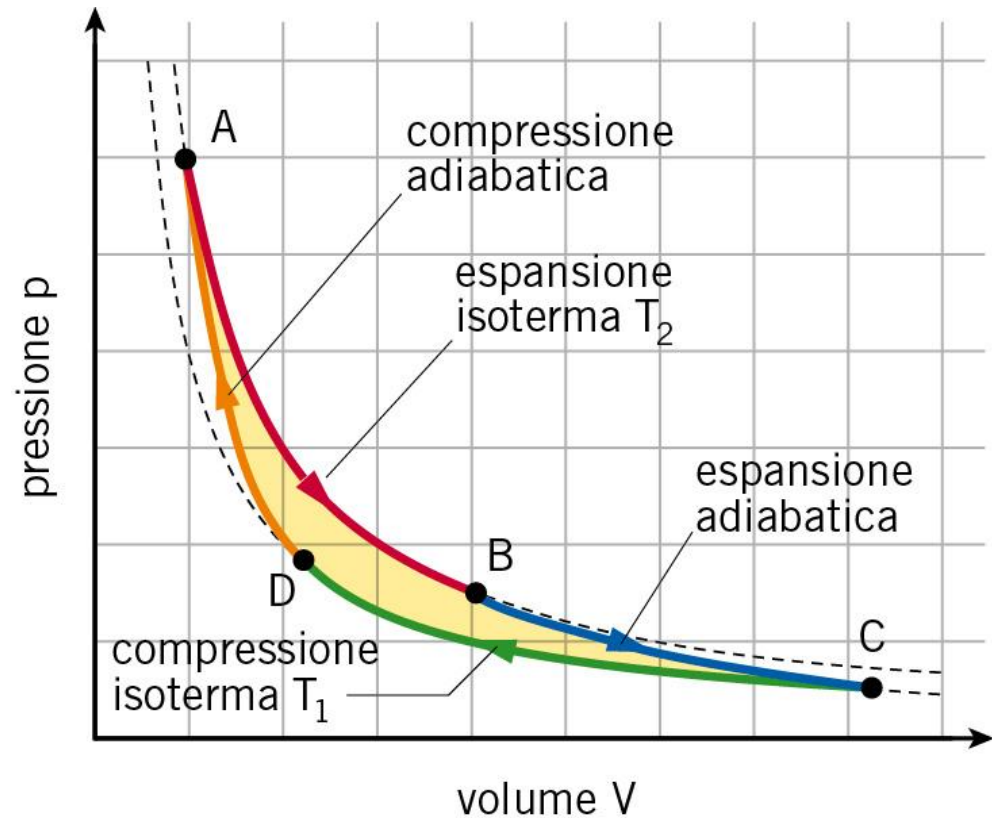
Tutte le macchine *reversibili* che lavorano fra due temperature fissate hanno lo stesso rendimento e nessuna macchina reale (*irreversibile*) che scambi calore con due sorgenti a quelle temperature può avere un rendimento maggiore:

$$\eta_{\text{rev}} \geq \eta$$

IL CICLO DI CARNOT

MACCHINA DI CARNOT

E' un modello di macchina reversibile a due sorgenti che compie un ciclo formato da due isoterme e da due adiabatiche (*ciclo di Carnot*).



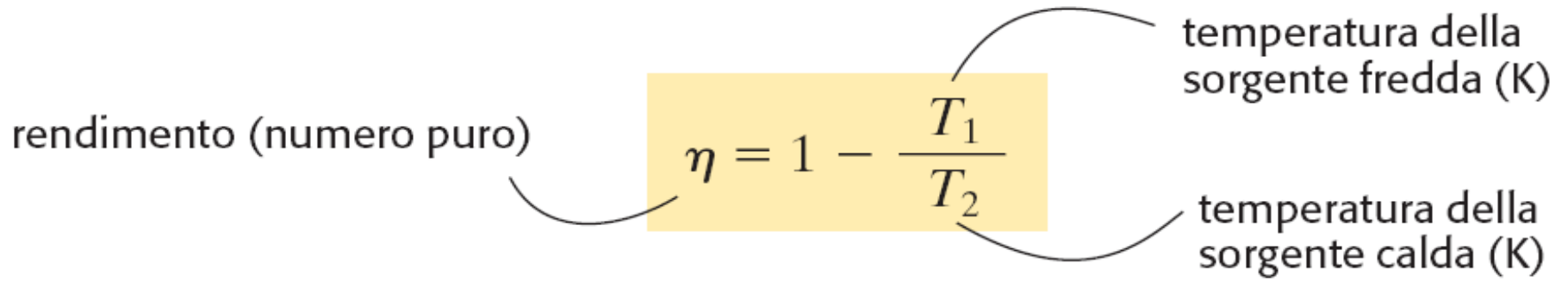
Si dimostra che il rendimento di una macchina di Carnot può essere espresso in funzione delle sole temperature assolute delle sorgenti, mediante la relazione:

rendimento (numero puro)

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

temperatura della sorgente fredda (K)

temperatura della sorgente calda (K)

A diagram showing the Carnot efficiency formula $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ inside a yellow rectangular box. To the left of the box, the text "rendimento (numero puro)" has a curved line pointing to the symbol η . To the right of the box, there are two labels: "temperatura della sorgente fredda (K)" with a curved line pointing to T_1 , and "temperatura della sorgente calda (K)" with a curved line pointing to T_2 .

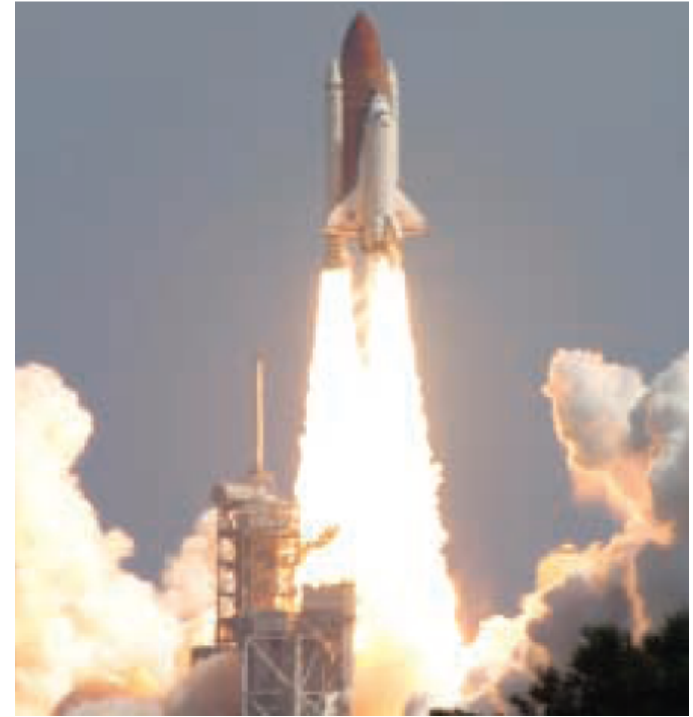
Il rendimento di una macchina termica ideale è:

- 0 quando $T_2 = T_1$
- 1 quando $T_1 = 0$

La formula vale **per ogni macchina ideale** che lavori tra T_1 e T_2 ed è il **massimo rendimento** a cui si possa avvicinare una macchina reale.

esempio

Nel motore a razzo: $T_2 \approx 4000\text{K}$
(propellente liquido), $T_1 \approx 1600\text{K}$
(gas di scarico agli ugelli).



$$\text{motore reversibile} \Rightarrow \eta_{\text{teorico}} = 1 - \frac{1600}{4000} \approx 0,6 = 60\%$$

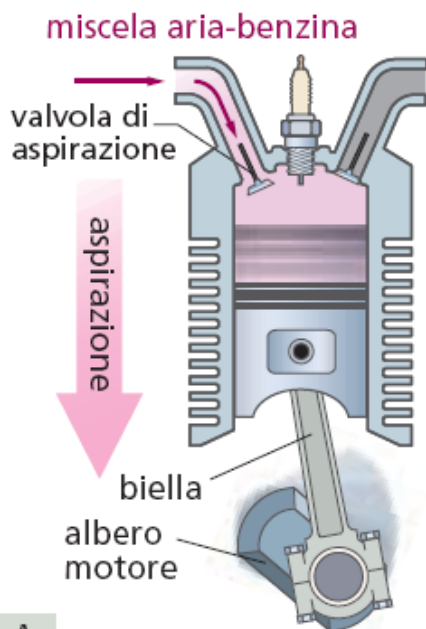
$$\text{motore reale} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 40\% / 50\%$$

*Il motore dell'automobile:
motore a scoppio*

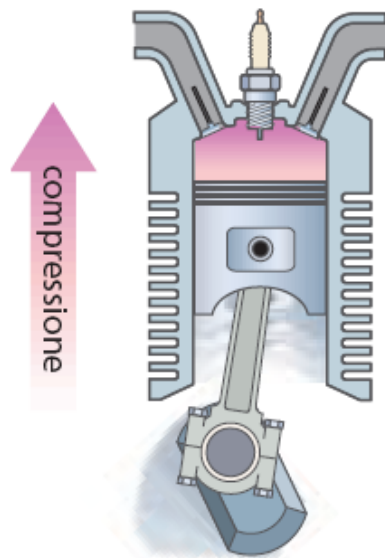
I motori a scoppio sono macchine a combustione interna, nelle quali, per produrre lavoro meccanico, si utilizza il calore sviluppato all'interno degli stessi organi motori.

Una miscela di **aria e benzina** esplode nei cilindri spingendo i pistoni. E' una macchina a **quattro fasi** (o **tempi**). Nel motore avvengono trasformazioni cicliche con una frequenza che va da 10 Hz (600 giri/min) a 100 Hz (6000 giri/min).

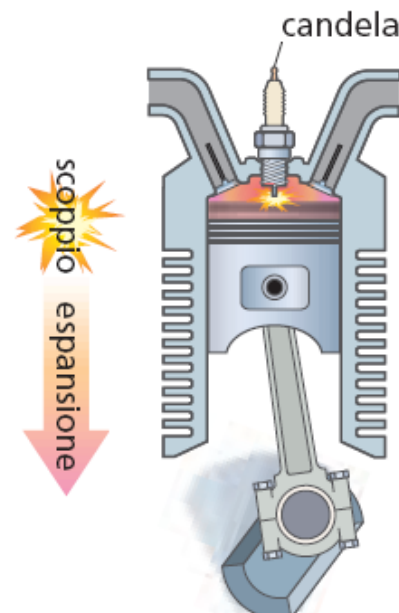
► **Aspirazione.** Il pistone si abbassa e aspira la miscela aria-benzina che proviene dal carburatore.



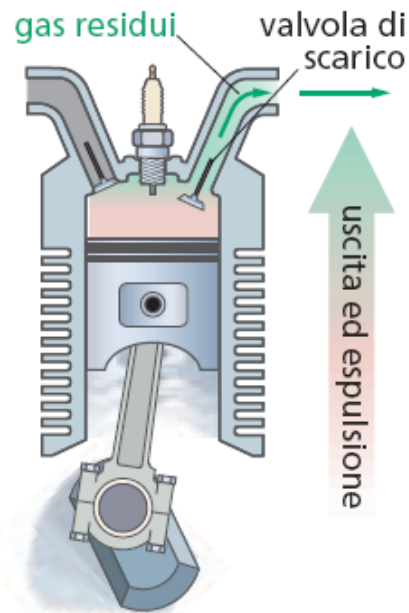
► **Compressione.** Dopo che la valvola di aspirazione si è chiusa, il pistone si alza e comprime la miscela.



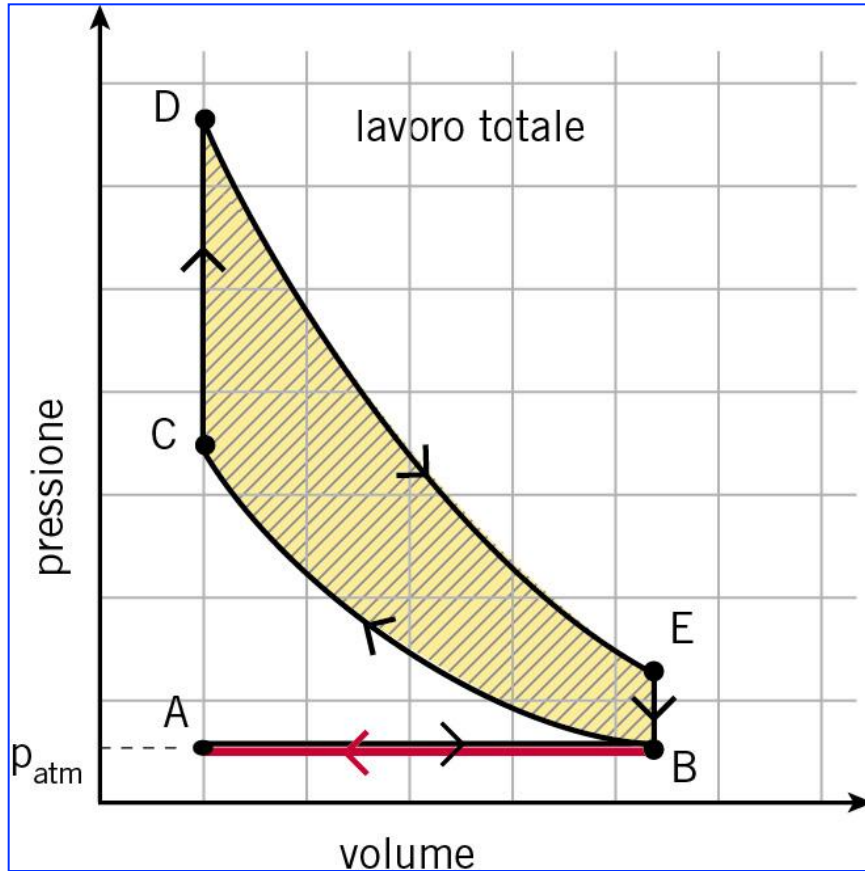
► **Scoppio-espansione.** Scocca la scintilla che fa scoppiare la miscela. Il gas si espande e spinge il pistone verso il basso.



► **Scarico.** La valvola di scarico si apre e la pressione diminuisce. Il pistone sale e spinge all'esterno i gas di combustione.



Ciclo motore a scoppio (ciclo Otto)

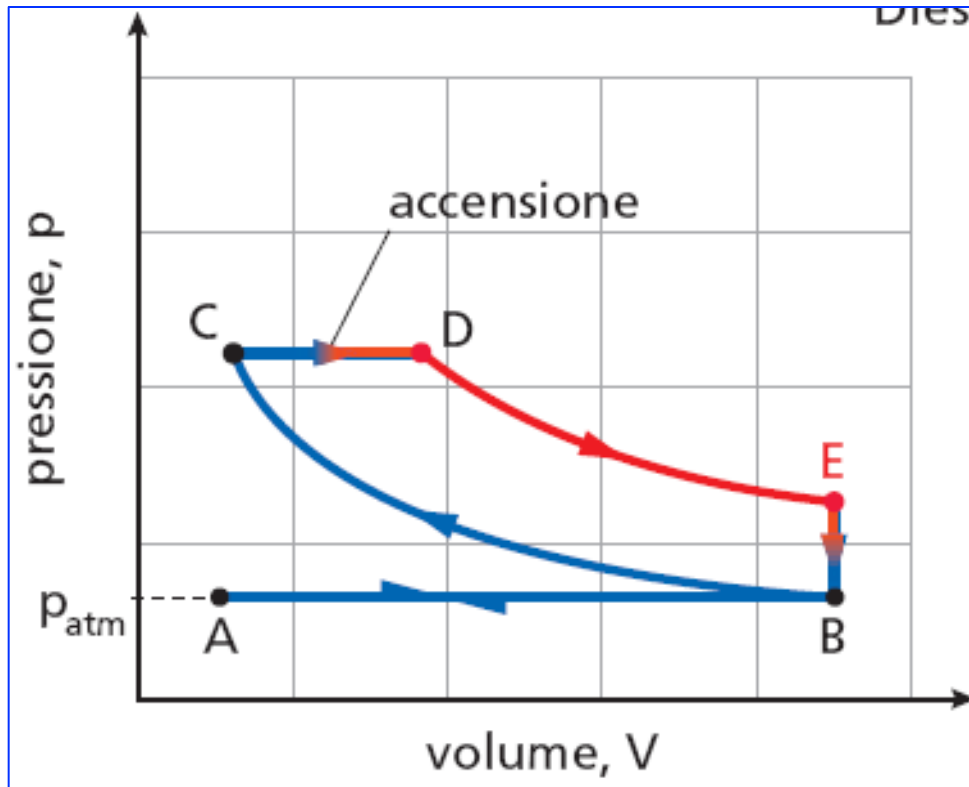


Le diverse fasi del ciclo sono:

- ✓ isobara AB : prima fase di aspirazione;
- ✓ adiabatica BC : seconda fase di compressione;
- ✓ l'isocora CD : terza fase di accensione;
- ✓ l'adiabatica DE , compresa ancora nella terza fase, che rappresenta l'espansione del gas;

- ✓ trasformazione EBA : inizia con un rapido processo a volume costante per riportare il sistema a pressione atmosferica e prosegue a pressione costante, corrispondente all'espulsione dei prodotti di combustione attraverso le valvole di scarico.

Motore diesel



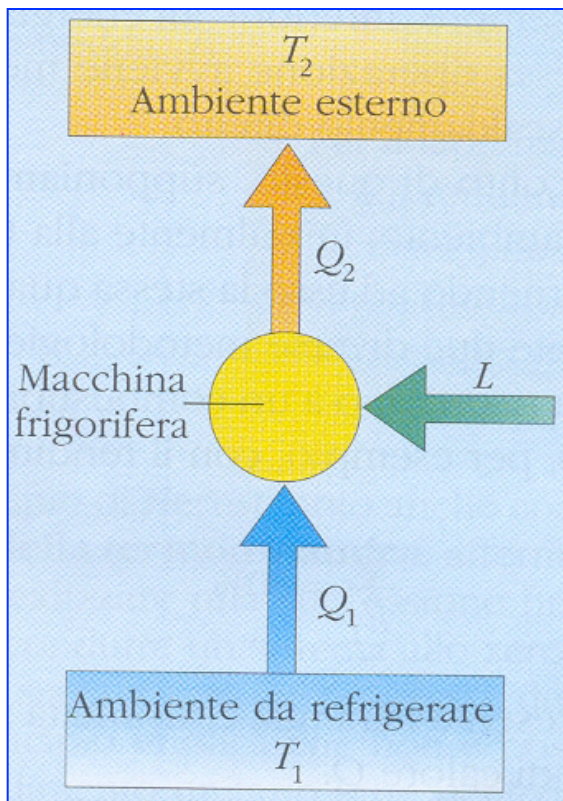
L'isocòra CD del motore a scoppio è sostituita da un'isòbara.

Infatti, l'accensione della miscela del motore diesel è più lenta di quella che si ha nel motore a quattro tempi. Pertanto, la fase di scoppio è meglio rappresentata da un'espansione a pressione costante.

Frigorifero

Una macchina termodinamica è detta frigorifero quando serve a sottrarre calore a un ambiente che si vuole refrigerare.

La macchina frigorifero funziona mediante una trasformazione ciclica percorsa in senso inverso.



➤ Il calore viene assorbito dalla sorgente fredda (l'interno del frigo) e ceduto a quella calda (l'ambiente);

➤ Il lavoro totale L compiuto dal frigorifero è *negativo*: la macchina funziona solo se dall'esterno viene fornito un lavoro;

➤ Il calore *ceduto all'ambiente* ad ogni ciclo del frigorifero è:

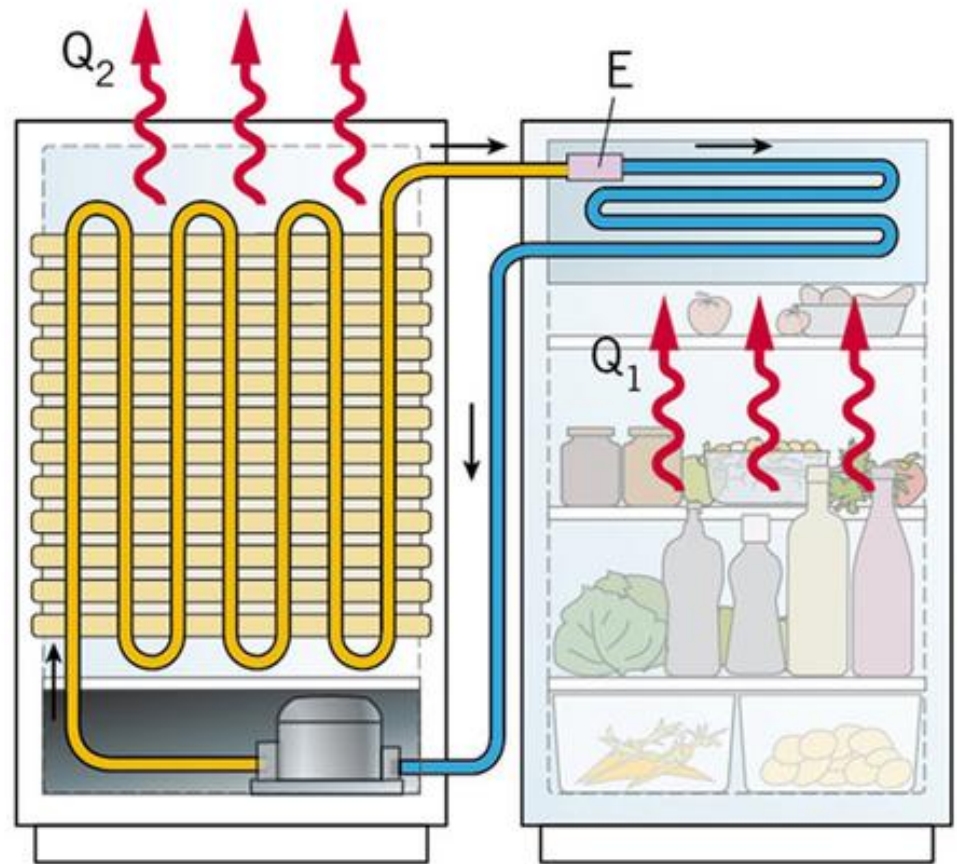
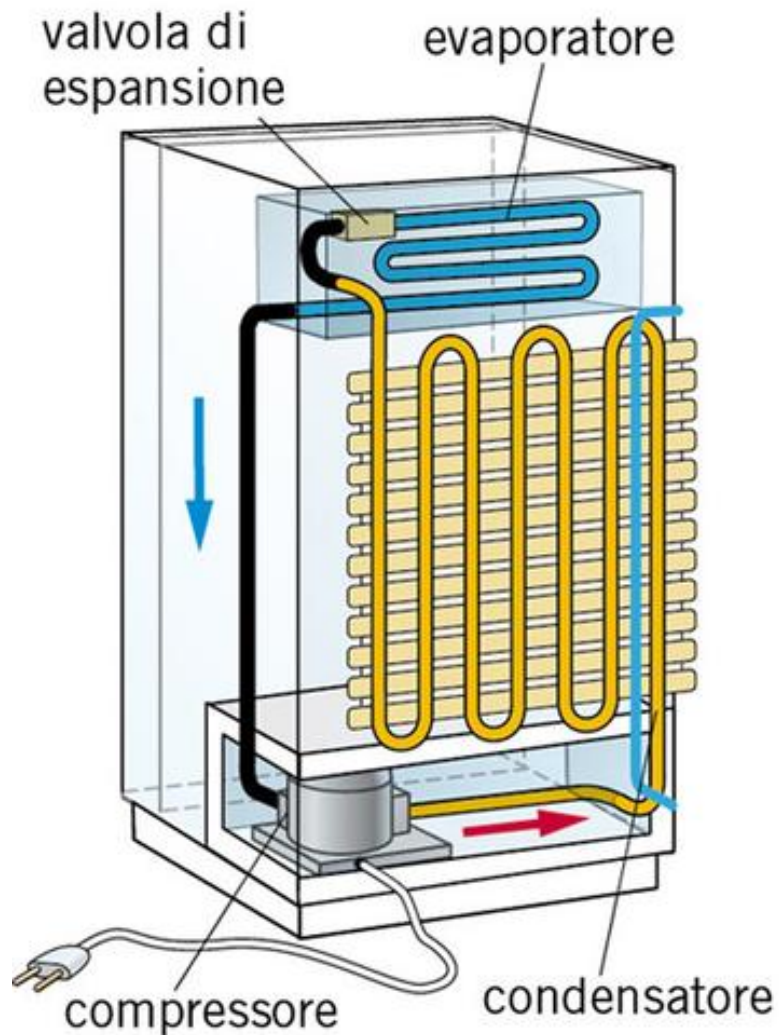
$$Q_2 = Q_1 + L$$

Nell'ipotesi che il ciclo frigorifero sia uguale, con buona approssimazione, a quello di Carnot percorso in senso inverso, il rapporto fra la quantità Q_1 di calore sottratta all'ambiente da refrigerare e il lavoro speso L viene chiamato *coefficiente frigorifero utile* ed è così definito:

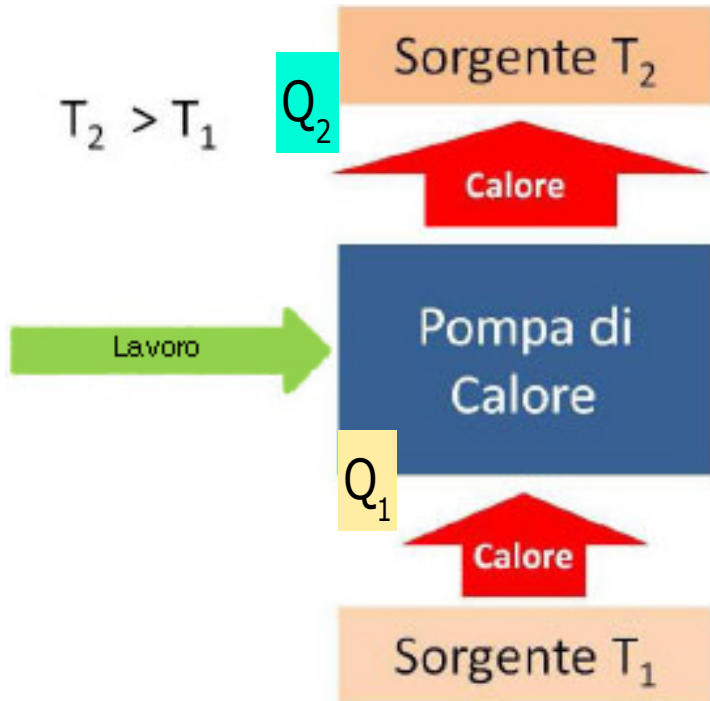
$$\varepsilon = \frac{Q_1}{L} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

- ✓ Valori tipici sono: $2 < \varepsilon < 6$
- ✓ Più ε è alto, minore è il consumo di energia elettrica.

Parti principali che costituiscono il sistema refrigerante di un frigorifero.



Pompa di calore e condizionatore



La pompa di calore è un frigorifero che funziona al contrario: preleva calore Q_1 dall'esterno (atmosfera) e lo pompa in un ambiente da riscaldare Q_2 .

Il rapporto:

$$K = \frac{Q_2}{L}$$

è detto coefficiente di guadagno (in genere pari a 5 o 6)

Una pompa di calore può utilizzata anche per raffreddare un ambiente. In tal caso diventa un *condizionatore*.

TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: PRINCIPIO DI NERNST

Poiché abbiamo dimostrato che:

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

allora, un rendimento $\eta=1$ potrebbe essere ottenuto solo se la sorgente a temperatura più bassa si trovasse allo zero assoluto $T_1=0$ K.

Poiché è impossibile fisicamente raggiungere tale limite di $T_1=0$ K, risulta anche impossibile un rendimento del 100%, ossia $\eta=1$.

L'impossibilità di raggiungere lo zero assoluto si può fare derivare da un principio dovuto a **Nernst (1864-1941)**, di cui tralasciamo l'interpretazione, che implica considerazioni di carattere quantistico.

TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

È impossibile realizzare una successione finita di processi tale da condurre un sistema allo zero assoluto, qualunque sia la natura dei processi e del sistema.

Esercizi

Esercizio

Una macchina a vapore che lavora fra le temperature di 300 °C e di 30 °C, sviluppa una potenza pari a 7360 W. Sapendo che il suo rendimento è il 30% di quello di una macchina di Carnot che lavora fra le stesse temperature estreme, calcolare la quantità di calore assorbita dalla macchina nell'unità di tempo.

Per definizione il rendimento di una macchina di Carnot è dato dalla relazione:

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{303}{573} = 0,47$$

La macchina a vapore ha un rendimento pari al 30% della macchina di Carnot (motore termico ideale), e cioè:

$$\eta = 0,3 \cdot 0,47 = 0,14$$

Pertanto, la quantità di calore assorbita dalla macchina per unità di tempo è data da:

$$\eta = \frac{L}{Q} \Rightarrow Q = \frac{L}{\eta} = \frac{7360}{0,14} = 52571 \text{ J} = 12,6 \text{ kcal}$$

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ cal} / 4,186$$

Esercizio

Una macchina di Carnot assorbe in un ciclo un calore di 2000 J dalla sorgente a temperatura maggiore e compie un lavoro di 1500 J. Se la temperatura della sorgente più fredda è di 200 K, qual è il valore della temperatura della sorgente calda?

Il lavoro è la differenza tra il calore assorbito Q_a alla temperatura più alta T_{calda} e quello ceduto Q_c alla temperatura più fredda T_{fredda} :

$$L = Q_a - Q_c$$

da cui:

$$Q_c = Q_a - L = 2000 - 1500 = 500 \text{ J}$$

In una macchina di Carnot è vero che:

$$\eta_{rev} \geq \eta \Rightarrow 1 - \frac{Q_c}{Q_a} = 1 - \frac{T_F}{T_C} \rightarrow \frac{Q_c}{Q_a} = \frac{T_F}{T_C}$$

da cui è possibile ricavare il valore della temperatura della sorgente calda:

$$T_C = T_F \cdot \frac{Q_a}{Q_c} = 200 \cdot \frac{2000}{500} = 800 \text{ K}$$

Esercizio

Una macchina di Carnot funziona fra due sorgenti: la prima costituita da vapore acqueo a 373 K e la seconda da una massa di 5,00 kg di ghiaccio a 273 K. Nell'ipotesi che la macchina venga fatta funzionare finché tutto il ghiaccio non è fuso, qual è la massa di vapore che si trasforma in acqua? (Calore latente di fusione del ghiaccio: $L_f = 79,7$ kcal/kg; calore latente di vaporizzazione dell'acqua: $L_v = 537$ kcal/kg)

Il rendimento della macchina di Carnot è pari a:

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{273}{373} = 0,268 = 26,8\%$$

Il calore ceduto dalla macchina alla sorgente fredda è quello che serve a fondere la massa $m=5,00$ kg di ghiaccio, cioè:

$$Q_1 = mL_f = 5,00 \cdot 79,7 = 399 \text{ kcal}$$

Il calore Q_2 prelevato dalla sorgente calda può essere ricavato dalla definizione generale di rendimento:

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} \Rightarrow Q_2 = \frac{Q_1}{1 - \eta} = \frac{399}{1 - 0,268} = 545 \text{ kcal}$$

La massa di vapore acqueo che si condensa è allora:

$$Q_2 = m_c L_v \Rightarrow m_c = \frac{Q_2}{L_v} = \frac{545}{537} = 1,01 \text{ kg}$$