

Il secondo principio della termodinamica

DEF Le **trasformazioni cicliche** sono trasformazioni in cui lo stato di partenza e lo stato finale coincidono.

In una trasformazione ciclica – poiché l'**energia interna** è una funzione di stato – l'energia interna dello stato iniziale è uguale all'energia interna dello stato finale, perciò:

$$\Delta E = E_F - E_I = 0 \text{ e, per il } \mathbf{I} \text{ principio: } \Sigma Q_{\text{tot}} = \Sigma L(\text{GAS})_{\text{tot}} \text{ opp } \Sigma Q_{\text{tot}} = - \Sigma L(\text{EST})_{\text{tot}}$$

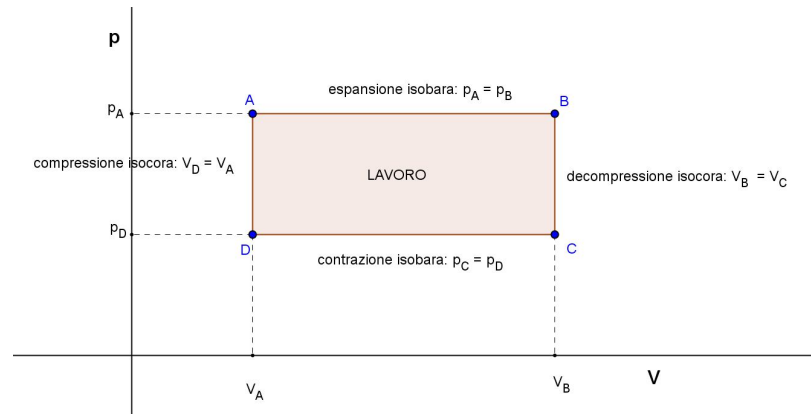
Dove ΣQ_{tot} rappresenta la **somma algebrica** del calore scambiato e $\Sigma L(\text{GAS})_{\text{tot}}$ rappresenta la somma algebrica del lavoro "effettuato" dalla forza esercitata dalla pressione del gas.

Vediamo un **esempio** di trasformazione ciclica e ricaviamone tutte le informazioni che possiamo, basandoci su quanto studiato sinora.

Quella che studieremo è una trasformazione composta da un'**espansione isobara** (A-B), una **decompressione isocora** (B-C), una **contrazione isobara** (C-D) e una **compressione isocora** (D-A).

Andiamo a effettuare il **calcolo del lavoro** e a determinare le **relazioni tra calore e lavoro**.

Il **sistema compie un lavoro** (sto quindi considerando: L_{GAS}) solo nelle trasformazioni **isobare**. In particolare nell'**espansione** A-B: $L_{\text{GAS}} > 0$ e nella **contrazione** C-D: $L_{\text{GAS}} < 0$.



$$L_{AB} = p_A \cdot (V_B - V_A) \text{ e } L_{CD} = p_D \cdot (V_D - V_C)$$

$$L_{\text{TOT}} = L_{AB} + L_{CD} = p_A \cdot (V_B - V_A) + p_D \cdot (V_D - V_C) = p_A \cdot (V_B - V_A) + p_D \cdot (V_A - V_B) = p_A \cdot (V_B - V_A) - p_D \cdot (V_B - V_A)$$

$$\text{Perciò: } L_{\text{TOT}} = (p_A - p_D) \cdot (V_B - V_A) = \mathbf{A}_{ABCD}$$

OSS Se la trasformazione fosse stata rappresentabile mediante una curva orientata nel verso opposto: A-D-C-B-A, L_{GAS} sarebbe stato **negativo** (cioè, per effettuarla sarebbe occorso un lavoro positivo da parte delle forze esterne).

Ora applichiamo il **primo principio** della TD per ottenere la relazione tra Q_{TOT} e L_{GAS} .

$$E_B - E_A = Q_{AB} - L_{AB}; \quad E_C - E_B = Q_{BC}; \quad E_D - E_C = Q_{CD} - L_{CD} \quad E_A - E_D = Q_{DA}$$

Effettuando la somma algebrica delle variazioni di energia interna vedrai che torna: $\Delta E = 0$.

$$Q_{AB} - L_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} - L_{CD} + Q_{DA} = 0 \text{ perciò, osservando che:}$$

$Q_{AB} > 0$ perché per effettuare un'**espansione isobara** il sistema deve assorbire calore (dal disegno si vede inoltre che $T_B > T_A$);

$L_{AB} > 0$ perché si tratta di un'**espansione** e F_{GAS} è concorde con lo spostamento;

$Q_{BC} < 0$ perché in una **decompressione isocora** il calore viene ceduto dal sistema (dal disegno si vede inoltre che $T_C < T_B$);

$Q_{CD} < 0$ perché per effettuare una **contrazione isobara** il sistema deve cedere calore (dal disegno si vede inoltre che $T_D < T_C$);

$L_{CD} < 0$ perché si tratta di una **contrazione** e F_{GAS} e lo spostamento sono discordi;

$Q_{DA} > 0$ perché in una **compressione isocora** il calore viene assorbito dal sistema (dal disegno si vede inoltre che $T_A > T_D$)

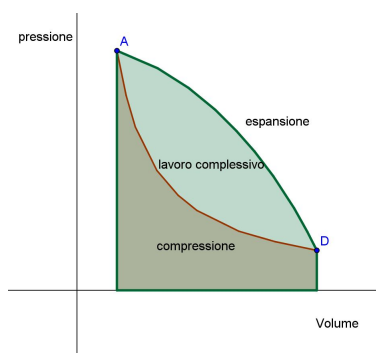
e esplicitando i segni secondo le consuete convenzioni, si ha (**N.B.**: il *modulo* di grandezze positive corrisponde alle grandezze stesse. ES: $|Q_{AB}| = Q_{AB}$):

$$Q_{AB} - L_{AB} - |Q_{BC}| - |Q_{CD}| + |L_{CD}| + Q_{DA} = 0 \text{ e (esplicitando il lavoro):}$$

$$L_{AB} - |L_{CD}| = Q_{AB} + Q_{DA} - |Q_{BC}| - |Q_{CD}|$$

Cioè il lavoro effettuato dal sistema (lavoro che abbiamo già visto essere positivo), è ottenuto *assorbendo* il calore: $Q_{AB} + Q_{DA}$ e *cedendo* il calore: $|Q_{BC}| + |Q_{CD}|$.

E' importante, ai fini del nostro discorso, osservare come si ottenga LAVORO scambiando calore con sorgenti a temperature differenti...



Nel piano **V-p** le trasformazioni cicliche sono rappresentate da **linee chiuse**. Dal punto di vista geometrico, il risultato che abbiamo ottenuto nel calcolo del lavoro per la trasformazione particolare vista sopra è di carattere generale¹: il **MODULO** del **lavoro effettuato** dal sistema in una trasformazione ciclica corrisponde all'area della porzione di piano delimitata dalla linea chiusa che rappresenta la trasformazione. Il **segno** del lavoro si può ricavare dal verso in cui la linea chiusa va percorsa: se il verso è orario $L_{GAS} > 0$ altrimenti sarà negativo.

Le trasformazioni cicliche sono quelle che caratterizzano il funzionamento di una **macchina termica**. Il primo principio afferma che si può integralmente trasformare il calore in lavoro!

La tua esperienza cosa ti dice in proposito? In particolare, è possibile ideare *una macchina termica che consenta di trasformare tutto il calore prelevato da una sola sorgente integralmente in lavoro meccanico?* Cerchiamo di rispondere a questa domanda.

✘ Ci poniamo nel **caso più semplice** da esaminare: quello del pistone contenente gas perfetto + la serie "continua e infinita" di sorgenti cui può essere (o meno) collegato.

✘ **Cos'è una macchina?** E' un dispositivo in cui si immette un *input* per ottenere un *output*. La macchinetta da caffè e una complessa macchina industriale possono essere allora rappresentate con lo stesso, semplicissimo, diagramma di flusso:

INPUT → MACCHINA = SCATOLA NERA → OUTPUT

in cui la macchina è una scatola nera che non occorre *conoscere* ma solo *saper usare*.

Sappiamo che l'energia, in un sistema isolato, si conserva; *vediamo* che può essere trasformata, scambiata, trasferita. Non tutta l'energia è però **della stessa qualità**. *Classifichiamo* le macchine in base all'energia in entrata **E_e** e in uscita **E_u**:

		↑	↑	↑	↑	↑
	E_u					
E_i		meccanica	chimica	elettrica	termica	luminosa
→	meccanica	<i>organo; volano; cambio</i>		dinamo; alternatore	mulinello di Joule frigorifero	
→	chimica		<i>raffineria impianto biogas</i>	batteria; pila	caldaia	lucerna
→	elettrica	motore elettrico	batteria	<i>trasformatore; rete elettrica</i>	scaldabagno stufa	tubi al neon lampadine
→	termica	motore a scoppio	Pentola a pressione	termopila	<i>impianto termosifoni</i>	
→	luminosa			celle fotovoltaiche	pannelli solari	<i>fibre ottiche</i>

¹ Perché qualunque trasformazione può essere approssimata mediante una "scaletta" (pensa alla modalità che li ha di disegnare una curva servendosi dei PIXEL, nel PC) costituita da un'alternanza di isobare e isocore.

Osservando la tabella – non sempre facile da compilare: non tutte le caselle corrispondono a macchine reali! – possiamo notare alcune caratteristiche:

- sulla diagonale principale (in corsivo) troviamo tutte quelle macchine che non trasformano energia ma che: la *trasportano* da un luogo o da un oggetto a un altro (ES argano, rete elettrica, fibre ottiche) la *accumulano* (ES le batterie elettriche) o ancora ne *modificano le condizioni d'uso* (ES.: trasformatore elettrico, cambio).
- le caselle della diagonale dividono la tabella in due parti apparentemente *simmetriche*: teoricamente possiamo quindi pensare che a ogni macchina ne corrisponda un'altra, diversa, che compia la **trasformazione inversa** e definire quindi catene più o meno lunghe di macchine che permettano sempre di tornare al punto di partenza.

Teoricamente... ma l'esperienza comune ci dice che è impossibile sul piano quantitativo utilizzare dell'energia "in uscita" e ricavarne lo stesso tipo di **effetto** che aveva prodotto "in entrata": pensiamo a un'automobile che "consuma" benzina per avere energia cinetica.

Oltre all'energia cinetica cercata sia avranno *gas di scarico* e *calore* dovuto ai vari attriti (e anche contenuto nei gas di scarico): sappiamo di non poter riutilizzare la somma delle energie in uscita, cinetica e di scarico, per continuare a far funzionare la macchina, no?.

Anche ipotizzando una situazione più esplicitamente ciclica: una **batteria** che fa funzionare un **motore elettrico** che fa funzionare una **dinamo** che fa ricaricare la **batteria**. Sappiamo benissimo che la batteria si scaricherà. Se così non fosse avremmo costruito una versione moderna **macchine a moto perpetuo**! Vecchio sogno infranto dell'umanità...

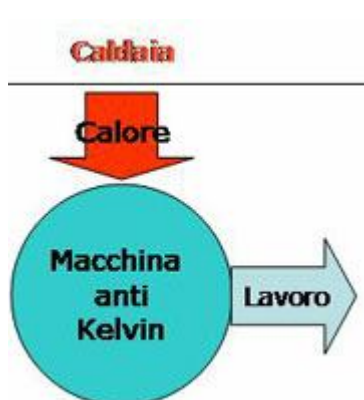
La contraddizione apparente tra l'evidenza e il senso comune "l'energia si consuma", e ciò che afferma il primo principio, "l'energia si conserva" è dovuta al fatto che nelle macchine reali, attriti e resistenze non sono mai eliminabili; il che comporta una certa trasformazione di energia in **calore** e, quindi, un'apparente "distruzione" dell'energia.

Per andare oltre il senso comune occorre allora compiere un'astrazione e immaginare di lavorare con **macchine ideali**. Lo sapete ormai: la scienza lavora spesso su oggetti ideali, prescindendo dalle difficoltà pratiche di realizzarli, per ricavare considerazioni generali e universali applicabili, anche se solo approssimativamente, alla realtà.

Il *punto materiale* e il *gas perfetto* sono gli esempi più noti di questi oggetti scientifici ideali; ma anche per le macchine possiamo pensare ad eliminare completamente gli attriti e le resistenze interne. Perché una trasformazione avvenga senza resistenze, la macchina dev'essere in ogni istante molto vicina ad uno stato di equilibrio e operare lentamente mediante: **trasformazioni reversibili**. Cioè (DEF):

- trasformazioni quasistatiche
- che avvengono senza effetti dissipativi (in assenza di attrito)
- e assorbono o cedono calore solo mediante sorgenti (si evitano così i problemi di non reversibilità legati all'uso di combustibili)

Anche per una **macchina termica ideale**, però, vale il II principio della termodinamica, che può essere espresso mediante tre enunciati equivalenti. Cominciamo con:



Enunciato di Lord Kelvin del II principio della TD: è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di assorbire calore da un'unica sorgente e trasformarlo completamente in lavoro.

E' impossibile cioè avere una macchina, anche ideale, che faccia quanto illustrato nello schema a sinistra.

In effetti questo principio è coerente con quanto sappiamo del calore, e cioè che vi è passaggio di calore solo se vi sono almeno due sorgenti a temperatura differente.

I **principi** si chiamano così perché non si dimostrano. Poiché

vengono ricavati da osservazioni e ragionamenti, però, è importante, quando è possibile, cercare di capire in base a quali ragionamenti e osservazioni sono stati ricavati.

Una macchina termica può convertire solo una parte del calore prelevato da una certa sorgente (Q_a) in Lavoro (L); per poter funzionare infatti è necessario che una parte del calore assorbito venga ceduta (Q_c) a una sorgente a *temperatura minore*.

Perché anche il **primo principio** venga rispettato dovrà essere: $Q_a + Q_c = L$.

Ovvero, esplicitando i segni: $Q_a - |Q_c| = L$.

Un enunciato equivalente a quello di Lord Kelvin è l'**enunciato di Clausius** (la dimostrazione dell'equivalenza dei due enunciati la lasciamo al Liceo Scientifico...): *è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato² sia quello di far passare calore da un corpo più freddo a uno più caldo*

Ma forse il più interessante è il **terzo enunciato del II principio**, che ci dà conto dell'**efficienza** di una macchina termica. Per arrivare a comprenderlo bisogna prima definire questa efficienza. Il termine tecnico per indicarla è **RENDIMENTO**.

DEF rendimento di una **macchina η** [ETA] : *rapporto* fra energia in **uscita**: E_u e energia in **entrata**: E_e . In simboli: $\eta = \frac{E_u}{E_e}$

Non ci occuperemo di macchine frigorifere (vedi nota 2). La **macchina termica** più semplice lavora fra due sorgenti: la sorgente a temperatura maggiore *eroga* Q_a e la sorgente a temperatura minore *assorbe* Q_c . $E_u = L$. **DEF** Per la **macchina termica** descritta ora, la definizione di **rendimento** diviene: $\eta_{mt} = \frac{L}{Q_a}$. Puoi ora comprendere il terzo enunciato del

secondo principio della termodinamica, l'**enunciato di Carnot**: *il rendimento di macchine reversibili che operano nello stesso intervallo di temperature è uguale per tutte, indipendentemente dal tipo di sostanze utilizzate per ricavare energia, e qualunque macchina reale ha un rendimento minore della corrispondente macchina reversibile. Inoltre, anche per una macchina termica ideale, il rendimento è sempre minore di 1.*

Capiamo meglio quest'ultima affermazione. Abbiamo già visto all'inizio che: $Q_a - Q_c = L$.

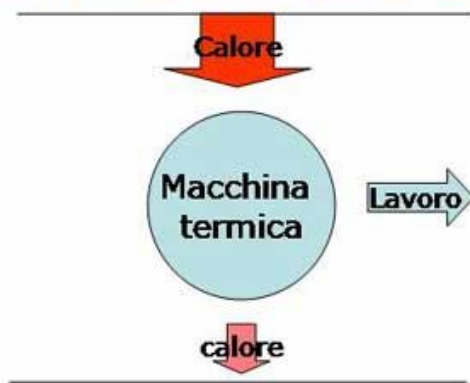
Sarà pertanto: $\eta = \frac{L}{Q_a} = \frac{Q_a - Q_c}{Q_a} = 1 - \frac{Q_c}{Q_a}$.

Asserire che $\eta < 1$, anche per macchine ideali, equivale ad asserire che $|Q_c| > 0$ (solo se il calore ceduto fosse pari a 0 potresti avere un rendimento uguale a 1!) che è quanto afferma l'**enunciato di Kelvin**.

Il rendimento può essere espresso anche mediante valori percentuali. In questo link il rendimento di alcune macchine termiche di uso comune. Puoi vedere da te quanta energia vada "sprecata" nell'utilizzo delle stesse:

<http://www.aspoitalia.it/documenti/fanelli/veicoli.html>

Sorgente ad alta temperatura: **Caldia**



Sorgente a bassa temperatura: **Refrigerante**

² Attenzione: ci sono macchine termiche che lavorano portando il calore da una sorgente *fredda* a una sorgente *calda*, basti pensare al **frigorifero**. Però, per funzionare, hanno bisogno che venga effettuato un lavoro dall'esterno (che a sua volta viene fornito trasformando l'energia elettrica). La somma fra calore e lavoro, in questo caso, eguaglierà il calore ceduto.