Enunciato di Kelvin-Plank

Non è possibile effettuare una trasformazione il cui unico risultato sia la conversione di calore in lavoro.

Questo implica che non si può produrre lavoro meccanico estraendo calore da un unico termostato, senza restituirne una certa quantità a un termostato che si trova a temperatura minore.

Non è possibile quindi che esista una macchina di questo tipo:

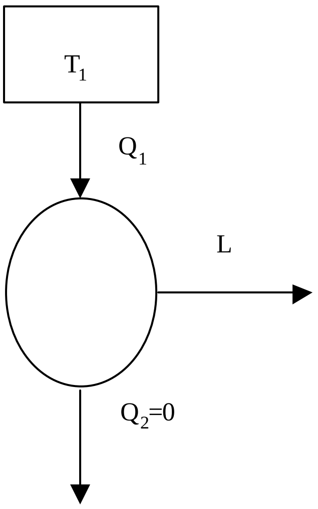
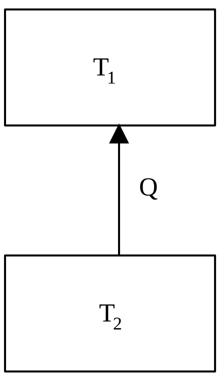


Fig.3

Enunciato di Clausius

Non è possibile effettuare una trasformazione il cui unico risultato sia il passaggio di calore da un serbatoio freddo ad uno caldo.

Questo enunciato riguarda un fenomeno noto come principio zero della termodinamica, cioè il calore passa spontaneamente da un corpo caldo ad uno freddo e non viceversa.
Non è possibile quindi che esista un oggetto di questo tipo:



$\mathbf{T_1 > T_2}$

Fig.4

Nell'enunciato di Clausius riveste fondamentale importanza il termine unico, in quanto nelle **macchine frigorifere** avviene il trasferimento di calore dal serbatoio freddo al serbatoio caldo, ma si verifica un assorbimento di lavoro dall'esterno.

Lo schema di funzionamento di tali macchine è il seguente:

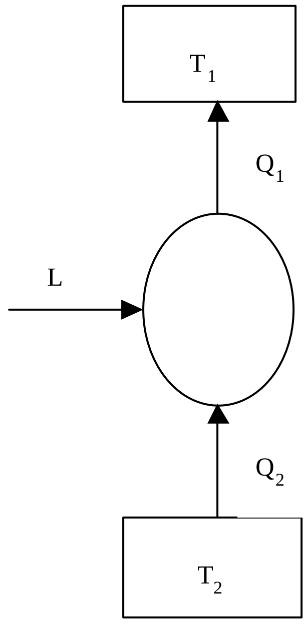


Fig.5

Verifichiamo la perfetta equivalenza fra i due enunciati dimostrando che negandone uno si viola anche l'altro.

Supponiamo falso l'enunciato di Kelvin-Plank, cioè consideriamo una macchina termica formata dal motore ideale (violazione di Kelvin-Plank) e dal frigorifero (o macchina frigorifera) reale :

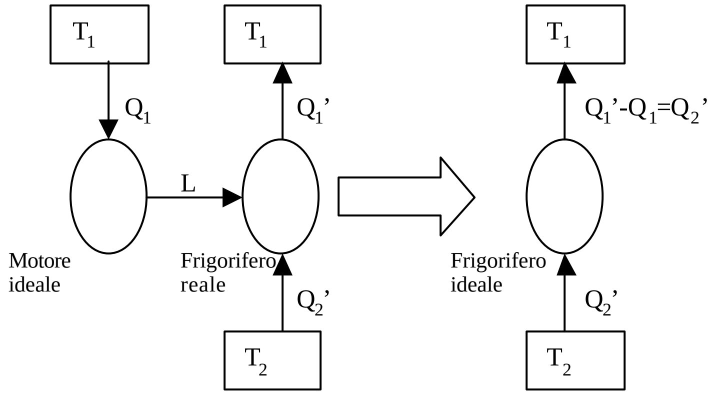


Fig.6

Il lavoro L viene prodotto e scambiato all'interno di questa macchina e non entra nello scambio di energia con l'ambiente esterno.

La macchina assorbe il calore Q_2' dal serbatoio a bassa temperatura e cede al serbatoio a temperatura più alta una quantità di calore uguale a $Q_1' - Q_1$.

Ma $Q_1 = L$, per cui considerando che la macchina frigorifera lavora ciclicamente ($\Delta U = 0$) per il primo principio della termodinamica posso scrivere:

$$0 = \Delta U = Q_1' - Q_1 = Q_1' - L = Q_2'$$

in quanto $L = Q_1' - Q_2'$.

Perciò la nostra macchina complessiva si comporta come un frigorifero ideale che assorbe una quantità di calore $\mathbf{Q_2'}$ dal serbatoio a bassa temperatura e cede il calore $\mathbf{Q_2'}$ al serbatoio a temperatura più alta, senza che venga fatto lavoro esterno.

L'esempio mostra che, se si può costruire un motore perfetto, allora si può anche costruire un frigorifero perfetto; questo equivale a dire che la violazione dell'enunciato di Kelvin-Plank del secondo principio implica la violazione dell'enunciato di Clausius.

Allo stesso modo si può dimostrare che se si suppone di poter costruire una macchina frigorifera che viola l'enunciato di Clausius, allora si può trasformare un motore reale in un motore che viola l'enunciato di Kelvin-Plank.

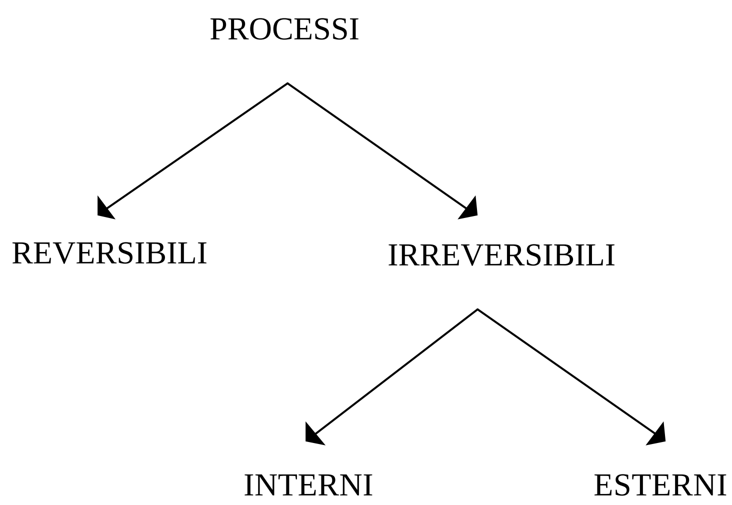
Dal momento che la violazione di ognuno dei due enunciati implica la violazione anche dell'altro, essi sono logicamente equivalenti.

Processi reversibili ed irreversibili

Gli enunciati del secondo principio vietano qualcosa, ma non stabiliscono il limite

della conversione di calore in lavoro. Occorre passare da una formulazione qualitativa ad una formulazione quantitativa del secondo principio (come accadeva per il 1° principio), e per far questo abbiamo bisogno di una nuova grandezza fisica: l'**entropia**.

Distinguiamo due categorie di processi:



Ora analizziamoli nel dettaglio:

- **reversibili**: processi per i quali è possibile riportare sia il sistema sia l'ambiente nella condizione iniziale, senza alcun effetto secondario. Bisogna prestare molta attenzione a questa definizione, perché spesso ci si dimentica dell'ambiente circostante e si pensa che la reversibilità sia collegata esclusivamente al sistema.
- **irreversibili**: processi non reversibili. Si distingue inoltre tra irreversibilità interna al sistema (ad es. gli attriti e tutti gli altri fenomeni dissipativi), ed irreversibilità esterna (flussi di calore tra il sistema e l'ambiente).

Facciamo alcuni esempi:

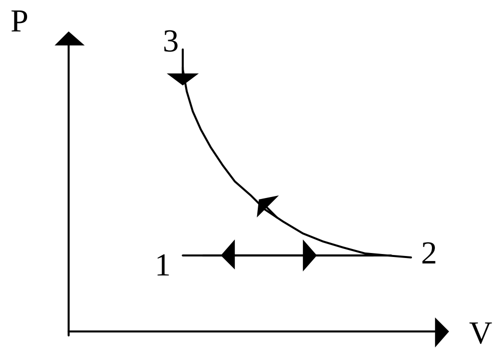


Fig. 10

Considero il sistema pompa della bicicletta con il foro aperto, senza attriti, schematizzato dal tratto 1-2 sul grafico (Fig. 10): esso è un processo reversibile.

Se ora chiudo il foro, ma faccio avvenire le trasformazioni molto lentamente lungo il percorso 2-3, il processo è ancora reversibile.

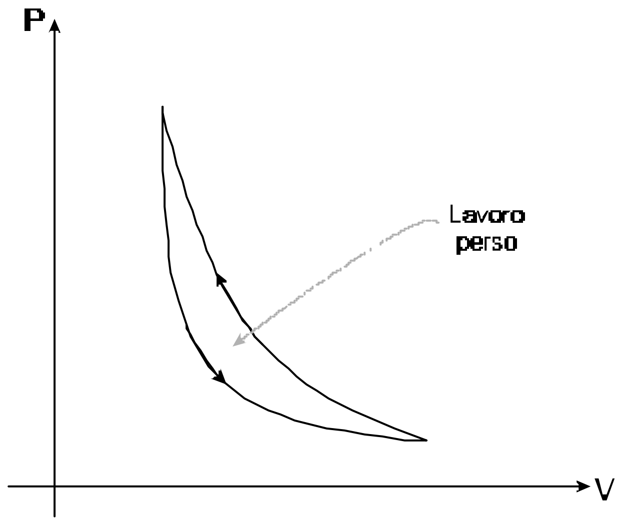


Fig. 11

Supponiamo ora di far avvenire il processo di pompaggio velocemente, per cui si hanno delle variazioni brusche e la curva di andata (adiabatica) è più ripida di quella di ritorno (Fig. 11). L'area tra le due curve rappresenta l'energia dissipata in calore. L'ambiente riceve calore e la persona che pompa la bicicletta dissipa energia, per cui è un processo irreversibile.

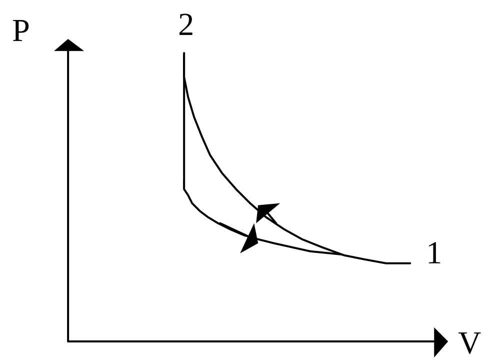


Fig. 12

In Fig. 12 la curva di andata indica un pompaggio molto veloce, al termine del quale avviene un raffreddamento, quindi si ritorna allo stato iniziale mediante un curva meno ripida. Anche questo è un processo irreversibile.

Limitandoci alle trasformazioni lente e mettendo i serbatoi a contatto col sistema ad una temperatura prossima a quella del sistema stesso (cosa di per sé irrealizzabile), si potrebbero eliminare le irreversibilità esterne.

Ciò non è possibile nella realtà: le trasformazioni reversibili non esistono. Quindi, nella migliore delle ipotesi, si può sperare che le irreversibilità interne scompaiano, mentre quelle esterne sono sempre presenti: in tal caso si parla di processo **internamente invertibile**. Tale processo è quasi statico: si conosce il suo grafico, cioè tutti gli stati intermedi.

Lavoro nelle trasformazioni di gas perfetti

In un gas perfetto U è in funzione solo della temperatura; per tutti i gas U è una funzione bidimensionale: U(p,v). Per i gas perfetti vale pV = RT, quindi $U(p,v) = U(p \cdot v) = U(T)$.

Prendiamo come esempio il pistone della pompa di prima e supponiamo una trasformazione isoterma: U= cost; il pistone è una macchina perfetta: tutto il calore che il gas ha sottratto lo restituisce sotto forma di lavoro.

Ne consegue quindi che:

$$L_{ISOT.} = M.\int_1^2 RT\frac{dv}{v} = MRT\ln\frac{v_2}{v_1}.$$

Lungo la trasformazione isoterma la capacità termica specifica è $+\infty$, lungo l'adiabatica è impossibile fornire calore; la capacità termica specifica è 0. Invece lungo le trasformazioni isobare ed isocore vengono rispettivamente definite la capacità termica a pressione costante (c_p) e a volume costante (c_v). C_p e c_v variano solo in funzione della temperatura.

Riprendendo ancora una volta l'esempio del pistone di prima, per una trasformazione isobara si ha:

$$Q = M \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1)$$

da cui

$$L_{ISOBARA} = M\int_1^2 pdv = M \cdot p(v_2 - v_1)$$

$$\Delta U = M[c_p(T_2 - T_1) - p(v_2 - v_1)] = M[c_p(T_2 - T_1) - R(T_2 - T_1)] = M(c_p - R)(T_2 - T_1)$$

Per una trasformazione isocora il lavoro e la differenza di energia interna sono:

$$L_{ISOCORA} = M\int_1^2 pdv = M \cdot c_V(T_2 - T_1) = 0$$

$$\Delta U = M \cdot c_V(T_2 - T_1)$$

e, dato che l'energia interna è una funzione di stato

$$c_p - R = c_v .$$

Entalpia

L'entalpia è una coordinata termodinamica definita come:

$$H = U + pV.$$

Sistemi ad elevata energia interna e/o pressione hanno un alto contenuto entalpico. Nelle applicazioni energetiche fluidi ad elevata entalpia sono particolarmente idonei per rendere disponibile energia per vari tipi di macchine. L'entalpia è una funzione di stato; né è definita una forma specifica:

$$h = \frac{U + pV}{M};$$

Il suo differenziale esatto in forma specifica è

$$dh = du + pdv + vdp$$

Ricavando du dal primo Principio e sostituendolo nel differenziale dell'entalpia specifica si ottinene il Primo Principio in forma entalpica:

$$dh = \eth q + vdp\,.$$

Utilizzando il Primo Principio ho anche:

$$dh - pdv - vdp = dq - pdv \Rightarrow dh = dq + vdp \Rightarrow H_2 - H_1 = Q + M\int_1^2 vdp\,.$$

Ora, per una trasformazione isoterma $H_2 - H_1 = 0$. L'energia interna è in funzione solo della temperatura: se T resta costante, anche H resta costante.

$$0 = H_2 - H_1 = Q + M\int_1^2 vdp = Q + M\int_1^2 \frac{RT}{p}dp = Q + M\ln\frac{p_2}{p_1} \Rightarrow Q = M\ln\frac{p_1}{p_2}.$$

Per una trasformazione isocora, invece:

$$Q = M \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1)$$
$$H_2 - H_1 = M \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) + M \cdot v \cdot (p_2 - p_1) = M \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1) + M \cdot R \cdot (T_2 - T_1) = M \cdot c_p \cdot ($$

Infine per una trasformazione isobara si ha:

$$Q = M \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1)$$
$$H_2 - H_1 = M \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) + 0\,.$$

Si può quindi concludere che entalpia ed energia internarono funzioni di stato che dipendono dalla temperatura. In particolare:

$$\begin{cases} h = c_p \cdot t \\ u = c_v \cdot t \end{cases}$$

(ci si ricordi che qui la temperatura da inserire va in gradi centigradi).