

La natura presenta un altro tipo di « impossibilità » parlando di trasformazioni di energia / calore / lavoro.

Si è descritto il funzionamento « alla rovescia » di una macchina termica allo scopo di estrarre energia da un serbatoio freddo per trasferirla a uno più caldo. A questo scopo è necessario eseguire lavoro.

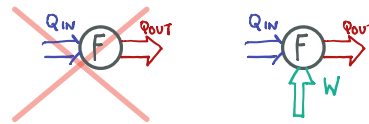
Ponendo due corpi a differenti temperature a contatto, li osserva SEMPRE un passaggio di energia termica dall'oggetto più caldo a quello più freddo in modo spontaneo.

Per ottenere il processo opposto E' NECESSARIO ESEGUIRE LAVORO nel SISTEMA!



Anche in questo caso, « trasportare » energia dal corpo F al corpo C non viola un principio di conservazione « globale ». La natura però evidentemente non si accontenta di conservare: vuole anche dare una direzione al processo.

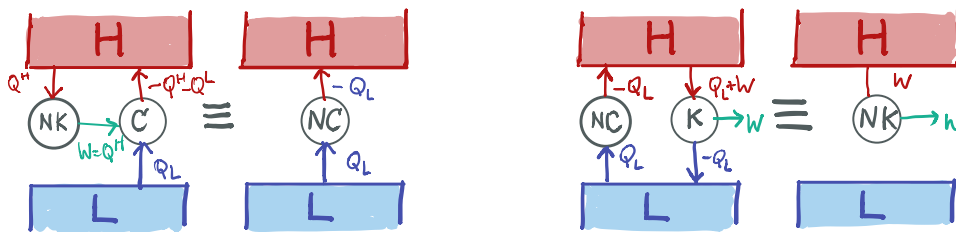
Con differente formulazione: non è possibile eseguire una trasformazione termodinamica che abbia come unico risultato il raffreddamento di un oggetto a spese di un secondo corpo più caldo.



Si parla in questo caso di ENUNCIATO di CLAUSIUS del II PRINCIPIO della TERMODINAMICA.

I DUE ENUNCIATI (KELVIN/PLANCK e CLAUSIUS) SONO EQUIVALENTI (C'E' UN SOLO SECONDO PRINCIPIO).

Spiegazione dimostrata per via logica: la negazione di un enunciato porta alla violazione dell'altro e viceversa.



NK viola Kelvin (non scarica nel serbatoio freddo); NC viola Clausius (non usa lavoro per raffreddare).

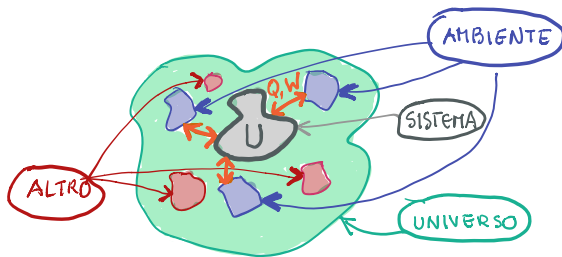
Nello schema di sinistra la combinazione di un « anti-Kelvin » ed Clausius porta a un « anti-Clausius ». Nello schema di destra un « anti-Clausius » combinato con un Kelvin conduce a un « anti-Kelvin ».

## PROCESSI TERMODINAMICI REVERSIBILI

Anzichè enunciati appena introdotti per il II principio della termodinamica si deve ammettere l'impossibilità di determinate trasformazioni, anche se il criterio (e principio) di conservazione dell'energia è rispettato.

Perché una trasformazione termodinamica possa avvenire non è sufficiente che l'energia si conservi. Ci sono altre richieste in natura da rispettare.

Schema dell'« universo termodinamico »



il sistema può variare la sua energia interna (il suo stato) interagendo meccanicamente ( $W$ ) e/o termicamente ( $Q$ ) con altri sistemi che costituiscono l'ambiente termodinamico. Ci sono altri sistemi che non interagiscono con il sistema.

L'insieme del sistema, dell'ambiente e di tutto il resto costituisce l'universo termodinamico.

Ci si interessa a trasformazioni comunque complesse ma tali che gli stati iniziale e finale dell'universo termodinamico sono esattamente eguali e si definiscono tali trasformazioni di tipo REVERSIBILE (= si può « tornare indietro » invertendo trasferimenti di energia fra tutte le parti coinvolte). Le trasformazioni si riferiscono sempre e comunque a stati di equilibrio del sistema.

Collegamento fra la reversibilità delle trasformazioni termodinamiche e gli enunciati del II principio della termodinamica.

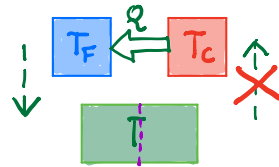
Le impossibilità sancite dagli enunciati di Kelvin-Planck e di Clausius di fatto equivalgono a dichiarare l'impossibilità di realizzare realisticamente trasformazioni reversibili.

Il II principio della termodinamica afferma che in natura tutte le trasformazioni sono irreversibili.

## PROCESSI TERMODINAMICI REALI & IRREVERSIBILI

Ci sono infiniti modi di trasformare un sistema, ma è possibile individuare due «classi» termodinamiche (e una termo-chimica) di processi reali che non soddisfanno alla definizione sopra data di reversibilità e lo fanno per due motivi differenti.

Due oggetti con temperature differenti messi a contatto raggiungono spontaneamente una temperatura di equilibrio finale intermedia con

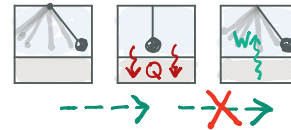


paraggio di energia termica  $Q$ . Per tornare da questo stato a quello iniziale è necessario modificare il sistema: in questo caso si deve compiere lavoro (costruire e usare un frigorifero che raffredda di nuovo un corpo riscaldando l'altro). SENZA LAVORO QUESTO PROCESSO È ESCLUSO DALL'ENUNCIATO DI CLAUSIUS DEL II PRINCIPIO.

Un pendolo possiede energia meccanica: lasciato in un ambiente «dissipativo»

esso si ferma, e l'energia viene convertita in energia interna dell'ambiente

che si può riscaldare (o semplicemente accumulata in altre forme se l'ambiente è un serbatoio con grande capacità termica). Per tornare dallo stato in cui il pendolo è fermo a quello di partenza è necessario modificare il sistema, introducendo un serbatoio freddo sul quale scaricare parte dell'energia recuperata dall'ambiente per mettere in moto il pendolo (con una macchina termica). SENZA UN



SECONDO SERBATOIO QUESTO PROCESSO È ESCLUSO DALL'ENUNCIATO DI KELVIN-PLANCK DEL II PRINCIPIO.

SI TRATTA DI DUE «CLASSI DI IRREVERSIBILITÀ», MECCANICA (causata da attriti) e TERMICA (causata da differenze finite di temperatura).

PER REALIZZARE TRASFORMAZIONI REVERSIBILI NON SI DEVONO AVERE «SALTI» FINITI di TEMPERATURA (né di altre coordinate) NÉ FENOMENI DISSIPATIVI (ATTRITI MECCANICI).

LE TRASFORMAZIONI QUASI-STATICHE E SENZA ATTRITI SONO REVERSIBILI.  
[un'altra causa di non-reversibilità può essere di natura CHIMICA].

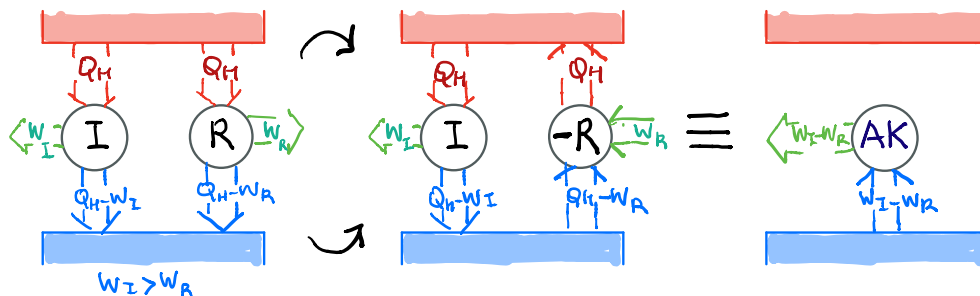
IL II PRINCIPIO della TERMODINAMICA ESCLUDE LA POSSIBILITÀ di TRASFORMAZIONI REVERSIBILI IN NATURA (e dunque evidenzia l'esistenza di una «freccia del tempo»).

## il TEOREMA di CARNOT

Punto chiave: le trasformazioni reversibili sono speciali (almeno perché non esistono in natura) e, come tali, sarebbe interessante - e probabilmente utile - poterle approssimare con trasformazioni reali («le più reversibili possibili»). Un primo risultato in questa direzione riguarda lo studio del rendimento più elevato ottenibile con una macchina termica operante ciclicamente fra due serbatoi ideali.

Si dimostra che il rendimento massimo raggiungibile da una macchina operante fra due termostati ideali (a temperatura fissa) richiede che la macchina operi reversibilmente in tutte le sue fasi [teorema di Carnot].

La dimostrazione si porta a termine per assurdo, ovvero dichiarando che il rendimento di una macchina NON reversibile è maggiore di una reversibile e controllando le conseguenze di questo assurdo.



I è irreversibile, R reversibile.

Per assurdo:  $\eta_I \geq \eta_R$ .

Quindi, a parità di energia assorbita  $W_I > W_R$  (ha prestazione maggiore).

Sebbene R è reversibile questa macchina può operare da frigorifero. Cede  $Q_H$  lavorando  $W_R$  e assorbe  $Q_H - W_R$ . Questi vengono «presi» dalla macchina I. Ne avanzano  $W_I - W_R$ .

La «somma» delle due macchine è un unico sistema che assorbe  $W_I - W_R$  energia e produce  $W_I - W_R$  di lavoro. È una macchina anti-Kelvin!

Con lo stesso ragionamento per assurdo si verifica immediatamente che tutte le macchine che operano reversibilmente fra due serbatoi termici hanno lo stesso (massimo possibile) rendimento.

Questo a prescindere dal sistema utilizzato e dal tipo di ciclo. Usiamo Carnot!...



## la TEMPERATURA ASSOLUTA

Il teorema di Carnot dichiara che qualsiasi macchina ciclica che lavora reversibilmente fra due termostati ha un rendimento indipendente dal tipo di ciclo e dalle sostanze utilizzate, e questo rendimento è il più grande possibile.

Il rendimento si scrive  $\eta_R = \frac{|W|_R}{|Q_{in}|_R} = 1 - \frac{|Q_{out}|_R}{|Q_{in}|_R}$  grazie al primo principio: «R» sta per Reversibile.

e dunque  $\eta_R$  dipende solamente dalle energie scambiate con i due serbatoi (ideali). Dunque il rendimento viene a dipendere unicamente dalle temperature dei serbatoi.

Scegliendo come ciclo di riferimento (tanto è arbitrario) un ciclo di Carnot reversibile, il rendimento si può esplicitare grazie al risultato

$$\eta_R = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{|Q_{out}|_R}{|Q_{in}|_R} \text{ ovvero } \frac{|Q_{out}|_R}{|Q_{in}|_R} = \frac{T_L}{T_H}$$

← temperatura del serbatoio freddo  
← temperatura del serbatoio caldo

In realtà questo risultato permette la DEFINIZIONE di UNA NUOVA SCALA  $T^*$  di TEMPERATURA in base proprio alla misura del RAPPORTO DELLE ENERGIE SCAMBIATE REVERSIBILMENTE DALLA MACCHINA TERMICA.

Schematicamente:

la macchina di Carnot reversibile è messa fra due serbatoi ideali: quello caldo è una miscela di acqua / ghiaccio / vapore al punto triplo e si definisce la sua temperatura  $T_{PT}^* = 273.16 \text{ K}$ .

la macchina produce lavoro con rendimento  $\eta_R$  scaricando energia  $Q_x$  a un serbatoio a temperatura incognita  $T_x^*$  tale che

$$\frac{T_x^*}{T_{PT}^*} = \frac{|Q_x|_R}{|Q_{PT}|_R} \Leftrightarrow T_x^* = 273.16 \text{ K} \frac{|Q_x|_R}{|Q_{PT}|_R}$$

la temperatura di 273.16 K è una «comodità» perché in questo modo le temperature  $T$  acquisite e calibrate secondo la scala basata sui termometri a gas e quelle  $T^*$  ottenute con questa nuova definizione COINCIDONO NUMERICAMENTE. Quindi usiamo lo stesso simbolo,  $T^* \equiv T$ .

la temperatura basata sul rendimento di una macchina termica reversibile NON DIPENDE dal gas (né da altre proprietà/caratteristiche termometriche) ma SOLO DALLA TEMPERATURA dei TERMOSTATI:  $T$  è ora una SCALA ASSOLUTA.

la scala assoluta permette di dare significato operativo anche alla temperatura  $T = 0 \text{ K}$  (quella basata sul gas NO per problemi di liquefazione / condensazione del gas).

$T=0$  implica che la macchina sia in contatto con un serbatoio nel quale non viene ceduta energia,  $T_C/T_H = |Q_{out}|_R/|Q_{in}|_R = 0/T_H = 0 \Leftrightarrow |Q_{out}|_R = 0$

Però questo equivale a una macchina termica «anti-Kelvin», per cui è irrealizzabile e dunque  $T=0$  è vietata dal II principio della termodinamica.

Come già anticipato, per avvicinarsi a  $T=0$  serve un lavoro crescente in continuità (o un tempo infinito a disposizione).

$T=0$  è un limite irraggiungibile termodinamicamente [“terzo” principio della TD]