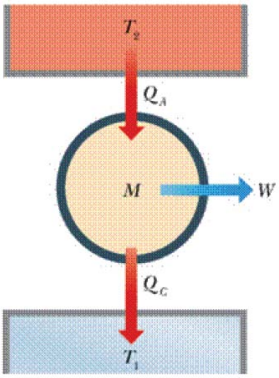
SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il primo principio della termodinamica non pone limiti alla trasformazione di energia da una forma all'altra, ma la situazione reale è molto diversa: mentre è sempre possibile trasformare integralmente il lavoro in calore (ad esempio attraverso l'attrito), la trasformazione contraria di calore in lavoro sembra essere limitata (indipendentemente dal primo principio).

Il problema pratico della trasformazione del "calorico" in forza motrice portò Carnot nel 1824 a formulare i fondamenti del secondo principio della termodinamica.

Prendiamo in esame il caso di una macchina termica M che compie un ciclo termico scambiando calore con due sorgenti. Si verifica sempre la seguente: il calore complessivamente scambiato dal sistema è dato dalla somma del calore Q_A assorbito dalla sorgente a temperatura maggiore T_1 e del calore Q_C ceduto alla sorgente a temperatura minore T_2. In accordo con il primo principio della termodinamica (ΔE_{int} = 0 in un processo ciclico), il lavoro risulta W_{mac}=-W=Q_A-Q_C.



Rappresentazione simbolica di una macchina termica che scambia calore tra due sorgenti e produce lavoro.

Il secondo principio della termodinamica pone dei limiti ai principi di funzionamento di una macchina termica e quindi alla trasformazione di calore in lavoro. In particolare esistono due formulazioni equivalenti del secondo principio della termodinamica:

Enunciato di Kelvin-Planck

E' impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato la trasformazione in lavoro del calore fornito da un'unica sorgente a temperatura uniforme.

Enunciato di Clausius

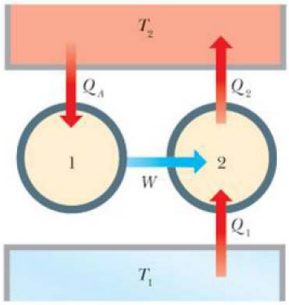
E' impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato il trasferimento di una quantità di calore da un corpo ad un altro a temperatura superiore.

I due enunciati anche se riferiti a fatti sperimentali che sembrano molto diversi sono strettamente connessi tra loro in quanto se fosse possibile realizzare uno dei due, sarebbe possibile realizzare anche l'altro.

Supponiamo che l'enunciato di Kelvin-Planck non sia vero e che cioè sia possibile realizzare un processo ciclico che trasformi integralmente calore in lavoro. (Questa situazione e' rappresentata dalla macchina 1 che assorbe il calore Q_A dalla sorgente a temperatura T_2 e lo trasforma completamente in lavoro). Allora potremmo pensare di utilizzare il lavoro prodotto da questa macchina per far funzionare una macchina frigorifera che prelevi calore Q_1 da una sorgente a temperatura T_1 e ceda il calore Q_2 alla sorgente a temperatura T_2. In base al primo principio, il bilancio della macchina 2 e': $Q_1-Q_2=W'=-W$. La macchina complessiva costituita dalla due macchine assorbe il calore Q_1 dalla sorgente T_1 e scambia il calore $+Q_A-Q_2$ con la sorgente a temperatura T_2. Si ha:

$$Q_A-Q_2=W-Q_2=-Q_1$$

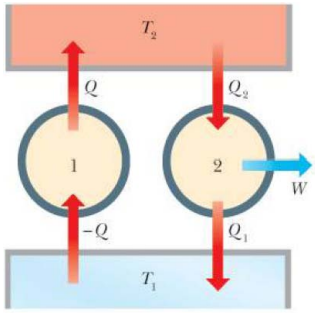
Il lavoro complessivo della macchina è nullo e pertanto l'unico risultato è il passaggio di calore dalla sorgente a temperatura inferiore a quella a temperatura superiore, violando l'enunciato di Clausius.



Supponiamo ora che non sia vero l'enunciato di Clausius e cioè che sia possibile realizzare una macchina il cui unico risultato sia il passaggio di calore da una sorgente a temperatura T_1 ad una a temperatura $T_2>T_1$. Si consideri una seconda macchina che funzioni normalmente tra le due sorgenti. Dimensioniamo questa macchina in modo che $Q_1 = Q$ cioè in modo da cedere alla sorgente a T_1 lo stesso calore che viene assorbito dalla prima macchina. La macchina complessiva alla fine di un ciclo non scambia calore con la sorgente T_1 ed il lavoro e' dato da:

$$W=Q_2-Q_1=Q_2-Q$$

ed è positivo. Tale lavoro è uguale al lavoro complessivamente scambiato con la sorgente T; in conclusione l'unico risultato e' la trasformazione in lavoro del calore assorbito da una sola sorgente, violando l'enunciato di Kelvin-Planck.



IL CICLO DI CARNOT

Il ciclo di Carnot è costituito da quattro trasformazioni reversibili:

a) trasformazione AB: espansione isoterma reversibile alla temperatura T_2;

In questa trasformazione il sistema passa reversibilmente dalla stato A di coordinate termodinamiche p_A, V_A, T_1 allo stato B di coordinate p_B, V_B, T_2 ed gas assorbe il calore $Q_A = nRT_2 \ln V_B/V_A = W_{AB}$; dove W_{AB} e' il lavoro fatto nell'espansione.

b) trasformazione BC: espansione adiabatica reversibile;

Il sistema passa dallo stato $B(p_B, V_B, T_2)$ allo stato $C(p_C, V_C, T_1)$ con $T_1<T_2$. I due stati sono legati dalla relazione di adiabaticita': $T_2V^{(\gamma-1)}_B=T_1V^{(\gamma-1)}_C$. Il lavoro fatto dal gas e' $W_{BC} = -\Delta U_{BC} = nC_V (T_2-T_1)$.

c) trasformazione CD: compressione isoterma reversibile alla temperatura T_1;

Il processo e' analogo ad AB, ma il calore viene ceduto dal sistema alla sorgente: $Q_C = nRT_1 \ln V_D/V_C = W_{CD}$ ed e' negativo, come il lavoro, essendo $V_D<V_C$.

d) trasformazione DA: compressione adiabatica reversibile.

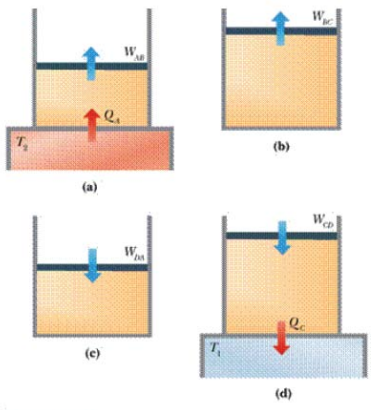
E' il processo analogo a BC e vale la relazione: $T_2V^{(\gamma-1)}_A=T_1V^{(\gamma-1)}_D$. Il lavoro fatto sul gas e' $W_{DA} = -\Delta U_{DA} = nC_V (T_1-T_2) = - W_{BC}$.

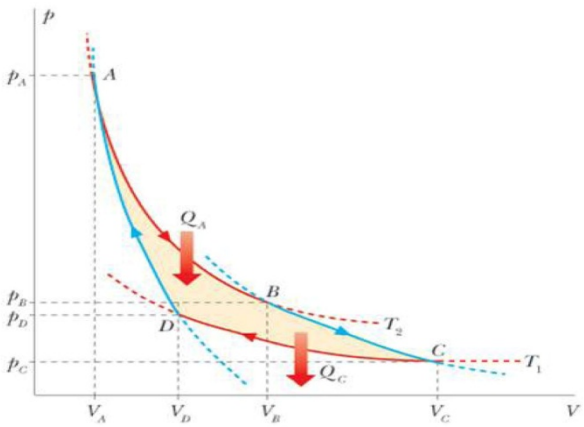
Sommando tutti i contributi otteniamo $Q = Q_A - Q_C = W$. Il rendimento del ciclo e':

$\eta = W/Q_A = (Q_A-Q_C)/Q_A = 1 - Q_C/Q_A$

Dopo una serie di passaggi: $\eta = 1 - T_1/T_2$.

Il rendimento del ciclo di Carnot, descritto da un gas ideale con calore specifico costante, dipende solo dalle temperature a cui avvengono gli scambi isotermi di calore.





Si è visto che il rendimento di una macchina reversibile che lavora tra due sorgenti (il ciclo di Carnot) per un gas ideale e' dato da: $\eta = 1 - T_1/T_2$. Dal teorema di Carnot deduciamo che questo rappresenta il rendimento di tutte le macchine reversibili che lavorano con due sorgenti a temperature T_1 e T_2.

Eguagliando le due espressioni per il rendimento otteniamo la seguente relazione tra i calori scambiati e le temperature a cui avviene lo scambio:

$Q_1/T_1+Q_2/T_2=0$