

Secondo principio della termodinamica

- Primo principio: calore \approx lavoro in quanto entrambi forme di energia che contribuiscono a ΔU
 es. trasferendo energia termica vs esperimento di Joule

$$\Delta U = Q \qquad \Delta U = -W$$

→ Conservazione dell'energia generalizzata

Ma la Natura impone altri vincoli: cioè che è permesso

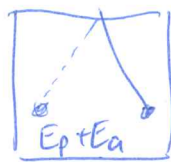
- dalla conservazione dell'energia non necessariamente può realizzarsi
 C'è una asimmetria intrinseca fra Q e W

$$W \rightarrow Q \neq Q \rightarrow W \quad (\text{sarà formalizzato})$$

Esempio:

pendolo che oscilla

(pendolo + aria)



- si ferma e riscalda l'aria

$$E_p + E_a = \cancel{E_p} + E_a' \rightarrow \Delta E_a = E_a' - E_a = E_p$$

Il sistema pendolo ha lavorato sul sistema aria, trasmettendole la sua energia. Il processo inverso non si è mai visto, eppure dal punto di vista della conservazione dell'energia nulla lo vieta!

Altro esempio:

pallina che rimbalza al suolo e poi si ferma

- Mai visto il suolo "fare rimbalzare" la pallina da ferma

Ancora: pallina in quiete in una scodella concava, la colpiano, poi si ferma per attrito (non viceversa)

Enunciato di Kelvin-Planck

$W \rightarrow Q$: facile

$Q \rightarrow W$: più problematico

(pensare alle macchine termiche "inutili")

~~Potenzialmente~~ Potenzialmente: macchina monoterma con $\eta = 1 \rightarrow W = Q$

Ma ogni tentativo è fallito...

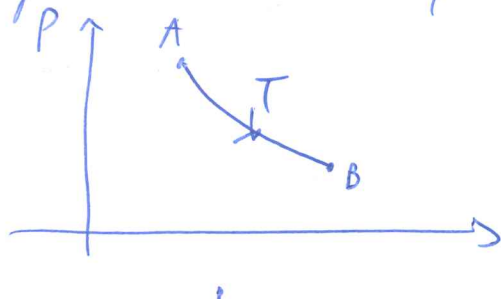
Empiricamente:

È impossibile trovare una trasformazione termodinamica tale che il suo unico risultato sia di assorbire calore da un serbatoio e convertirlo interamente in lavoro meccanico

(Secondo principio della termodinamica, ~~Clausius-Planck~~ Kelvin-Planck)

"unico": se il sistema cambia anche stato, la conversione $Q \rightarrow W$ non è l'unico effetto!

Es.: espansione isoterma quasistatica



$$\Delta U_{AB} = 0$$

$$Q_{AB} = nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = W_{AB} > 0$$

fornito da
termostato a
temperatura T_A

con dei pistoni posso
usarlo ad es.
per sollevare pesi!

Tuttavia $A \neq B$!

$P_A, V_A \neq P_B, V_B$!

Quindi la trasformazione

$Q \rightarrow W$ non è l'unico risultato della trasformazione, dato che il gas stesso è "cambiato".

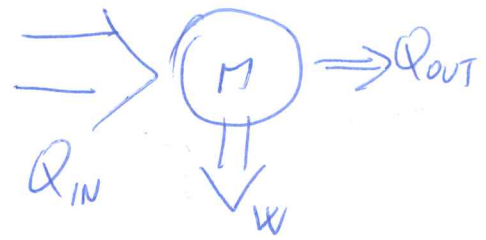
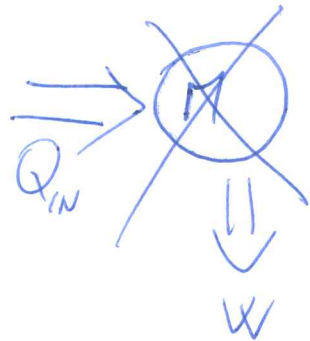
Quindi dovremo applicare il principio a trasformazioni cicliche

II principio (K-P) non segue dal I principio!!! Contiene

"informazione in più".

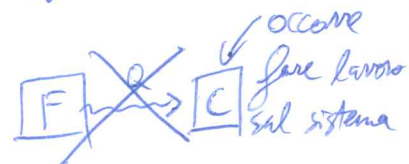
Impedisce moto perpetuo di seconda specie (far lavorare macchina con calore da un solo serbatoio), ad es. nave che naviga per sempre

Di fatto II principio K-P vieta macchine termiche monoterme



Enunciato di Clausius

spontanea



Macchine termiche

→
invertite

Macchine frigorifere

prelevano Q_{in} da serbatoio caldo, scaricano Q_{out} a serbatoio freddo

prelevano Q_{in} da serbatoio freddo, scaricano Q_{out} a serbatoio caldo, a spese di W sul sistema

Empiricamente: calore fluisce ~~mai~~ spontaneamente da corpo caldo a corpo freddo!!! Il contrario, benché non vietato, non si osserva mai in natura. Serve lavoro meccanico esterno.

Asimmetria →

~~Empiricamente~~

È impossibile trovare una trasformazione termodinamica tale che il suo unico risultato sia di far passare calore da un corpo più freddo a uno più caldo

(secondo principio della termodinamica, Clausius)

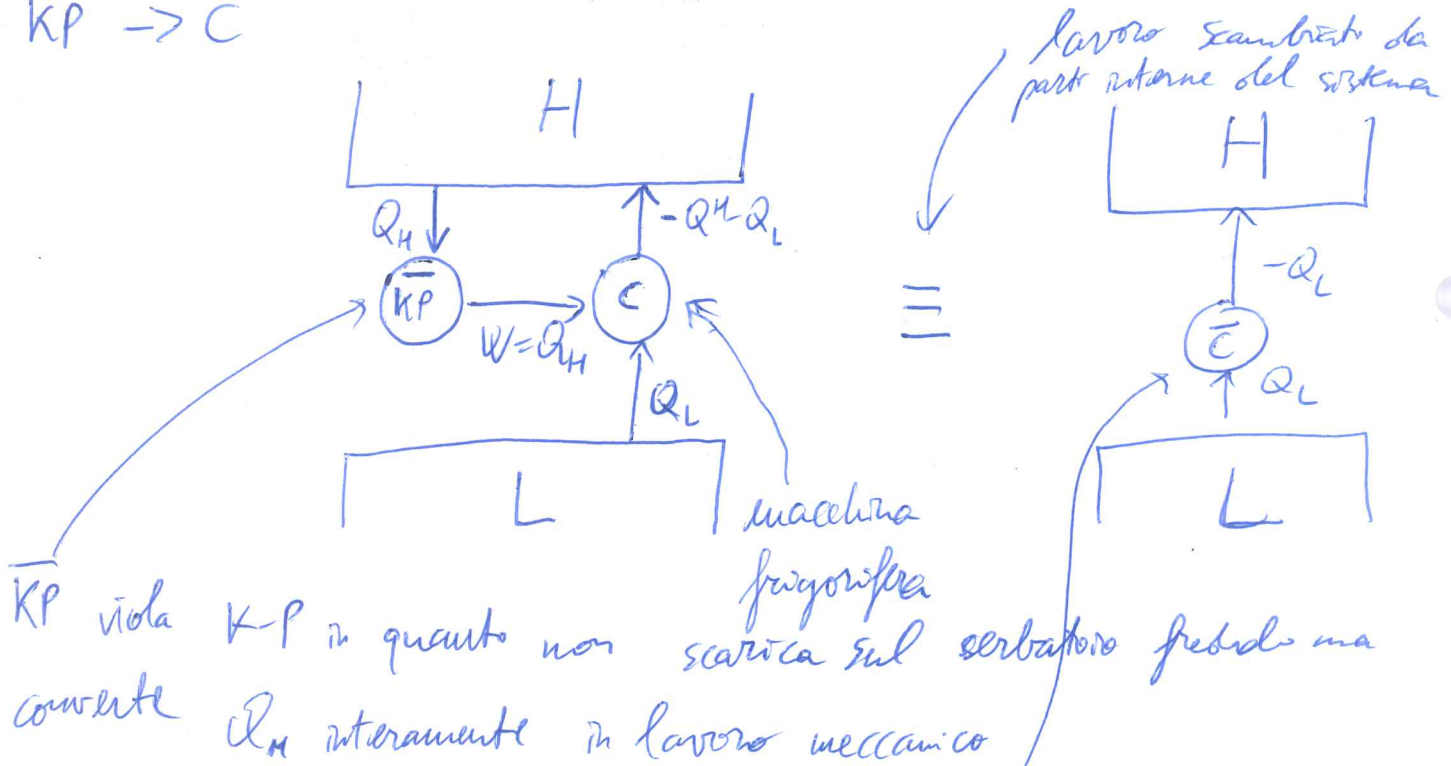
Equivalenza degli enunciati Kelvin-Planck e Clausius

Dimostrando per assurdo: $F \rightarrow F$

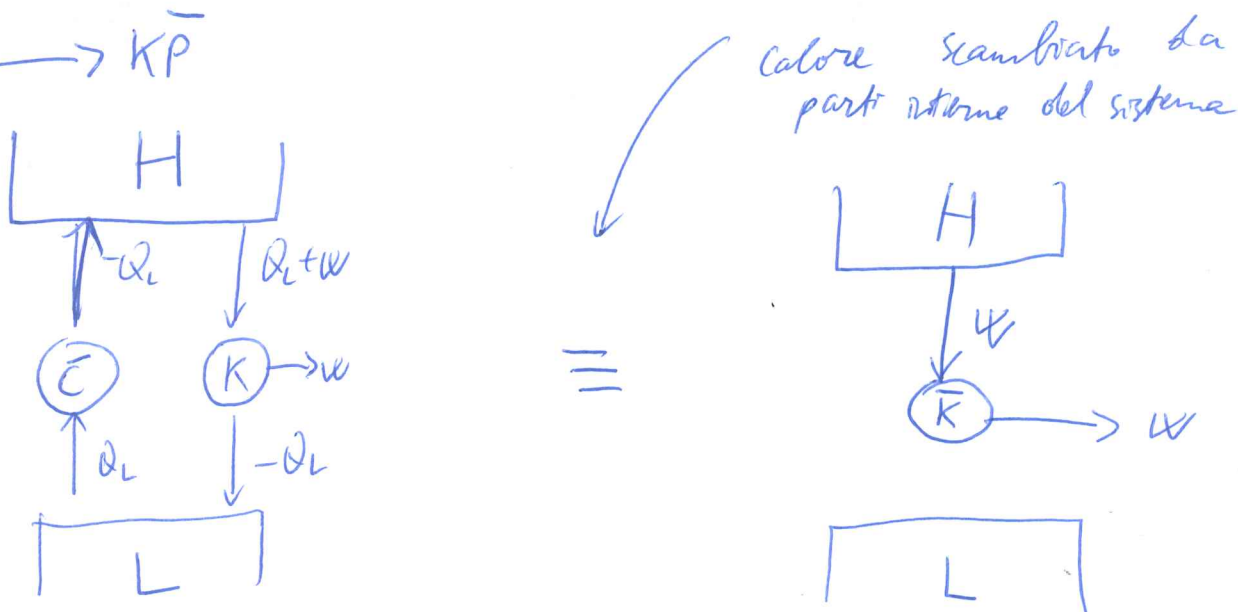
Nello specifico dimostriamo che $\overline{KP} \rightarrow \overline{C}$ e $\overline{C} \rightarrow \overline{KP}$

($\overline{\quad}$ = negazione)

$\overline{KP} \rightarrow \overline{C}$



$\overline{C} \rightarrow \overline{KP}$

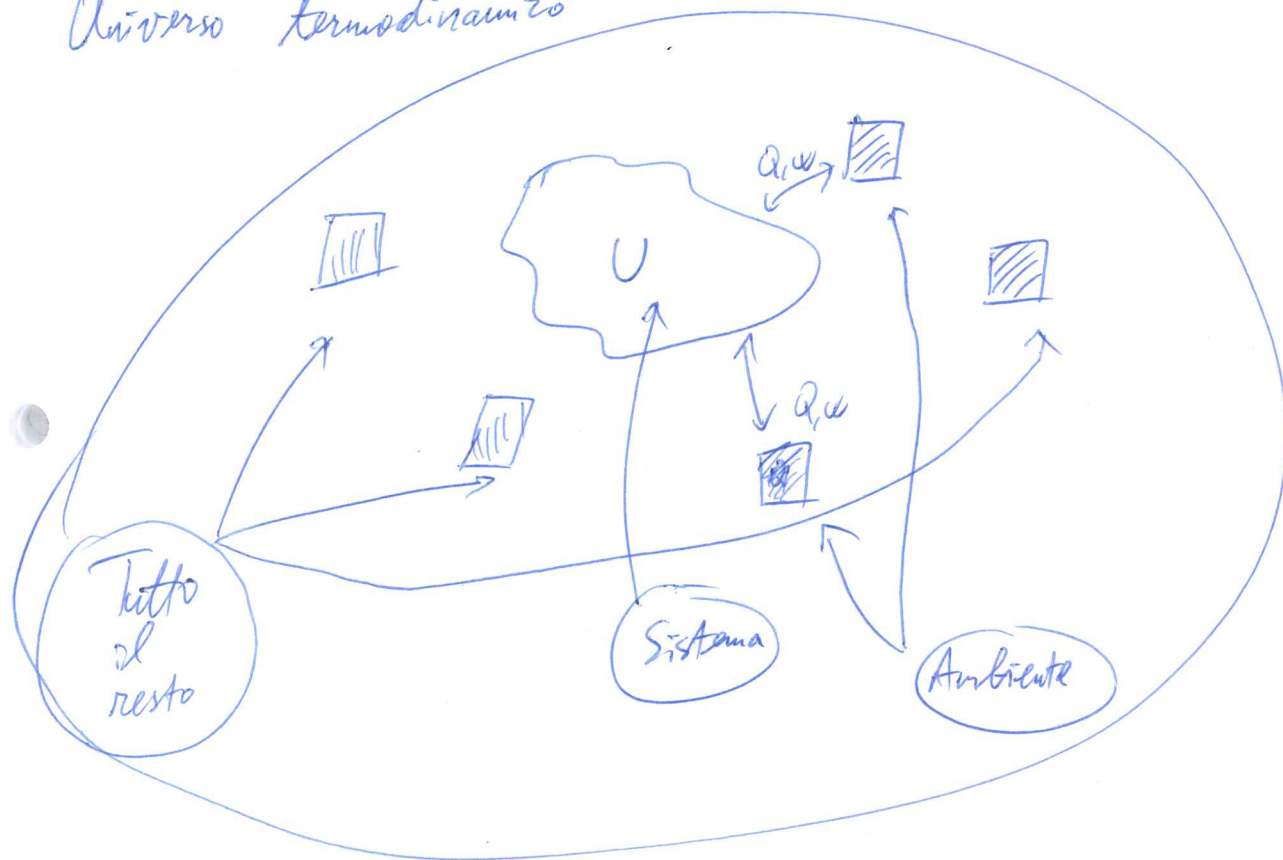


Dunque i due enunciati sono equivalenti

Reversibilità e irreversibilità

- Il principio: non è sufficiente che l'energia si conservi (come da I principio) affinché una trasformazione termodinamica avvenga in Natura

Universo termodinamico



▨ : apparati, serbatoi...

Universo termodinamico

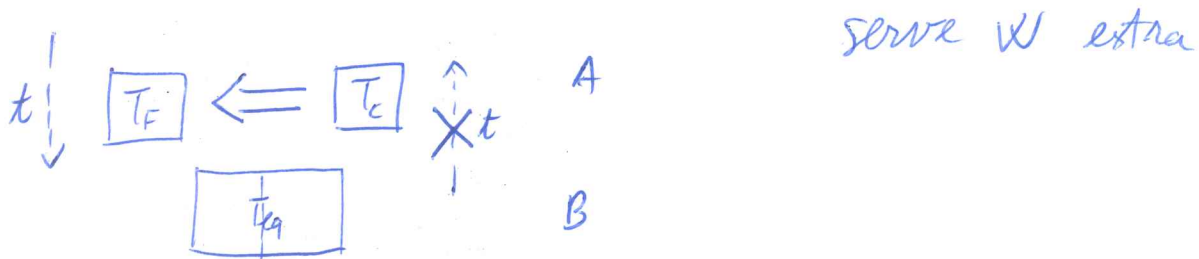
- Trasformazioni reversibili: tali che si può fare la trasformazione inversa (compreso ri-sceambiare calore con i serbatoi) e tornare esattamente allo stato di prima, senza coinvolgere tutto il resto

Di fatto II principio dice che

In Natura tutte le trasformazioni
sono irreversibili!

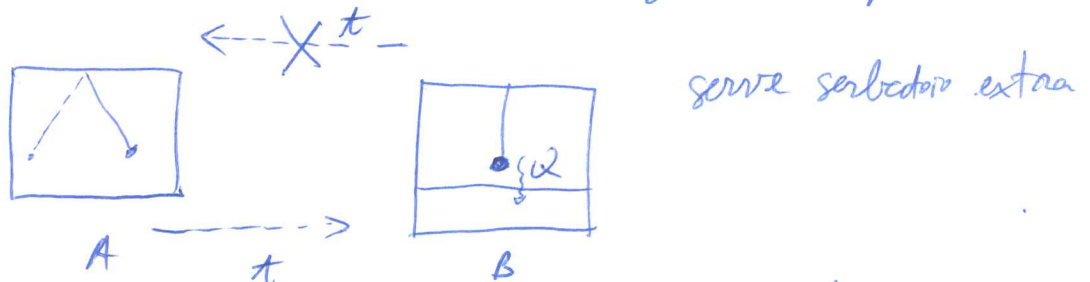
Due classi di esempi importanti

• Irreversibilità termica (causa variazioni finite di temperatura)



$A \rightarrow B$ spontaneo, per fare $B \rightarrow A$ bisogna compiere lavoro ed usare macchina frigorifera (vietato da enunciato di Clausius)

• Irreversibilità meccanica (causa attriti e forze dissipative)



$A \rightarrow B$ spontaneo, per fare $B \rightarrow A$ serve un serbatoio freddo per scaricare parte dell'energia recuperata dall'ambiente (vietato da enunciato di Kelvin-Planck)

Altri esempi: espansione libera gas, rottura filo in tensione, scoppio bolle di sapone, reazioni chimiche, miscelamento di sostanze

Per avere trasformazioni reversibili: no "salti" di temperatura finiti, no attriti. Trasformazioni quasi-statiche senza attriti reversibili

In pratica trasformazioni perfettamente irreversibili impossibili?

Notoria possiamo solo cercare di "arricchire" il più possibile

$T. \text{ Reali} = \lim T. \text{ reali}$

→ cause di irreversibilità ridotte

↑ secondo principio non dice nulla a riguardo! al punto da essere trascurabili

II principio della termodinamica di fatto definisce da "freccia del tempo"