

Il Secondo Principio della Termodinamica

Il Primo Principio è essenzialmente un bilancio di energia. Non dice nulla sul *verso* di una trasformazione termodinamica e sul *verso* degli scambi di calore. Del resto, poiché si esprime con un'equazione, non è possibile esprimere alcuna preferenza su un processo o sul suo inverso.

L'esperienza però ci dice che il calore fluisce *spontaneamente* solo dai corpi a temperatura più alta a quelli a temperatura più bassa. È possibile invertire il verso del flusso, ma solo a prezzo di eseguire lavoro.

Inoltre, vediamo che ogni volta che estraiamo lavoro, una parte del calore va dispersa nell'ambiente.

Queste due semplici affermazioni possono essere formalizzate nei due enunciati, equivalenti, del Secondo Principio della Termodinamica.

Enunciato di Kelvin: Non è possibile costruire una macchina termica ciclica che riceva calore da una sorgente e lo trasformi tutto in lavoro.

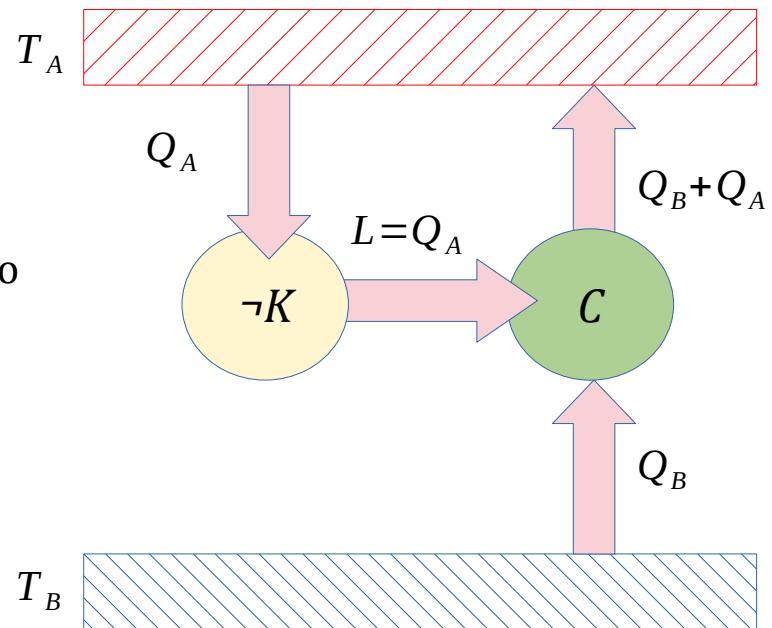
Enunciato di Clausius: Non è possibile trasferire ciclicamente calore da una sorgente a temperatura più bassa ad una a temperatura più alta senza l'apporto di lavoro.

Il Secondo Principio della Termodinamica

Mostriamo innanzitutto che i due enunciati sono equivalenti, ossia che se è falso l'uno lo è anche l'altro.

Supponiamo falso l'enunciato di Kelvin. Allora è possibile costruire una macchina, indicata come $\neg K$, che preleva calore a temperatura T_A e lo trasforma tutta in lavoro, alimentando una macchina C di Clausius che preleva calore a temperatura T_B e lo scarica a temperatura $T_A > T_B$.

La macchina $\neg K C$ complessiva sta realizzando un trasferimento netto di calore Q_B senza l'apporto di lavoro esterno da una sorgente a temperatura più bassa ad un a temperatura più alta. Quindi anche l'enunciato di Clausius è violato.

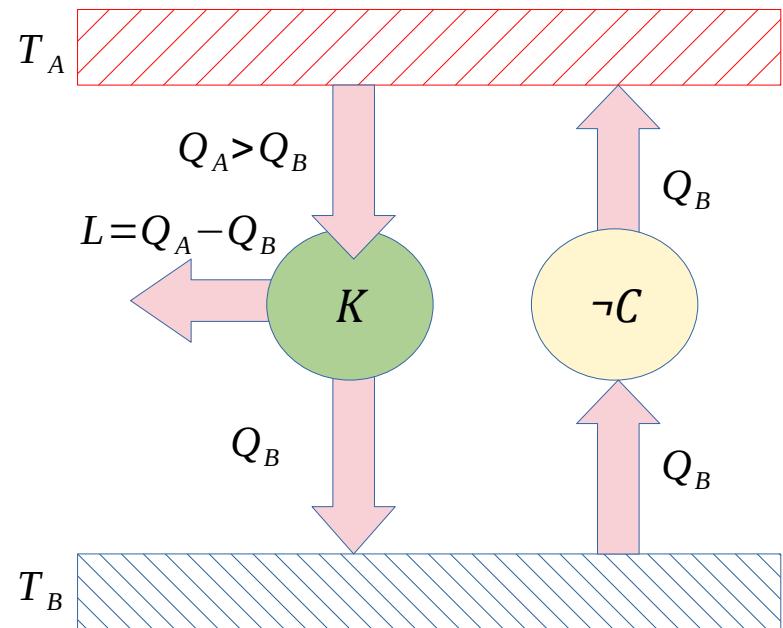


Il Secondo Principio della Termodinamica

Mostriamo innanzitutto che i due enunciati sono equivalenti, ossia che se è falso l'uno lo è anche l'altro.

Supponiamo falso l'enunciato di Clausius. Allora è possibile costruire una macchina, indicata come $\neg C$, che preleva calore a temperatura T_B e lo scarica a temperatura $T_A > T_B$, senza l'apporto di lavoro. Una macchina di Kelvin preleva calore $Q_A > Q_B$ e produce un lavoro $L = Q_A - Q_B$ scaricando Q_B .

La macchina $\neg CK$ complessiva non scambia calore con la sorgente a temperatura T_B , ma preleva calore $Q_A - Q_B$ dalla sorgente a T_A , trasformandolo tutto in lavoro. Quindi anche l'enunciato di Kelvin è violato.



Richiami ed argomenti correlati

Il Primo Principio della Termodinamica

Osservazioni sperimentali e considerazioni teoriche portano ad enunciare il **Primo Principio** della Termodinamica, come:

*Dato un sistema termodinamico, esiste **sempre** una funzione delle **sole** coordinate termodinamiche, detta **energia interna**, la cui variazione in ogni trasformazione è pari alla differenza tra il calore assorbito dall'ambiente e il lavoro effettuato sull'ambiente.*

$$\Delta U = Q - L$$

Il Primo Principio esprime la conservazione dell'energia in forma più generale della sola energia meccanica.

Attenzione ai segni!

La funzione energia interna dipende solo dalle coordinate termodinamiche, non dal modo in cui si arriva in una certa configurazione.

La funzione energia interna è definita a meno di una costante arbitraria.
Cristiano Bozza

Il Primo Principio della Termodinamica

Nei sistemi chiusi, non sono possibili per definizione scambi di massa.

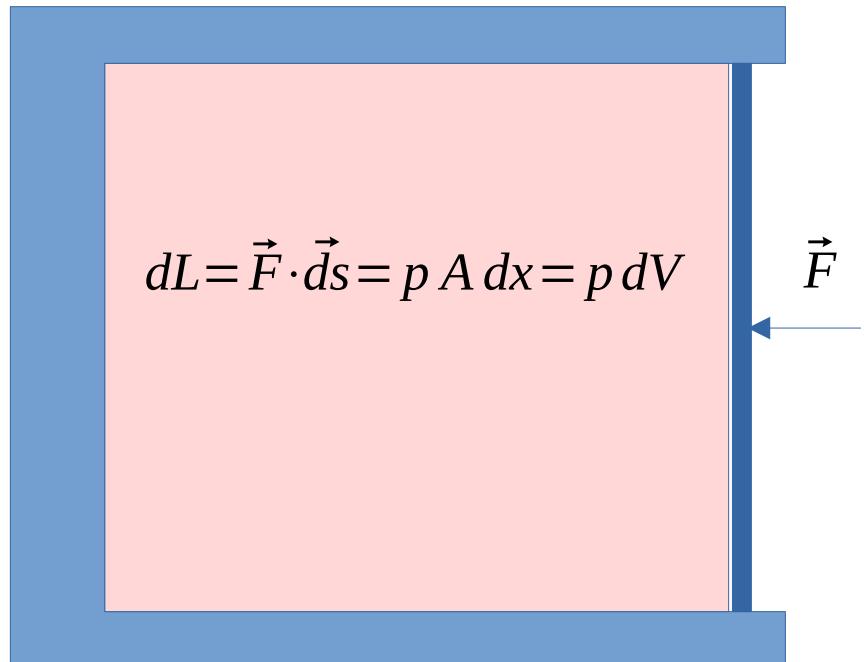
Per un sistema *idrostatico*, ossia capace di scambiare lavoro per variazioni di volume, si ha, in particolare:

$$\Delta U = Q - L$$

$$dU = dQ - dL = dQ - p dV$$

In termodinamica, si usa distinguere i differenziali esatti da quelli che dipendono dalla particolare trasformazione

$$dU = \delta Q - \delta L = \delta Q - p dV$$



Il Primo Principio della Termodinamica

Per un sistema chiuso idrostatico, in una trasformazione **isocora**, ossia *a volume costante, $dV = 0$* .

Se le pareti sono diatermiche (ossia consentono gli scambi di calore), possiamo scrivere:

$$dU = \delta Q - \delta L = \delta Q - p dV = \delta Q$$

D'altra parte, l'incremento di temperatura è proporzionale al calore assorbito, secondo una costante detta **calore specifico a volume costante**; inoltre, a parità di calore assorbito, la temperatura varia meno per sistemi di massa maggiore. Scriviamo quindi:

$$\Delta Q = C_v \Delta T \quad \Rightarrow \quad \delta Q = C_v dT$$

Il Primo Principio della Termodinamica

Classifichiamo le grandezze finora introdotte:

$p \rightarrow$ grandezza **intensiva** (non dipende dalla massa del sistema)

$T \rightarrow$ grandezza **intensiva** (non dipende dalla massa del sistema)

$V \rightarrow$ grandezza **estensiva** (proporzionale alla massa del sistema); volume specifico $v = V/m$

$U \rightarrow$ grandezza **estensiva** (proporzionale alla massa del sistema); energia interna specifica $u = U/m$

Se descriviamo lo stato con temperatura e volume abbiamo:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_v$$

Il pedice nelle parentesi indica la grandezza che rimane costante mentre l'altra varia