

Termodinamica

Tommaso Miliani

24-10-25

1 Come si traduce l'equazione di diffusione nel caso realistico

In questo caso la funzione flusso di calore si traduce semplicemente utilizzando la funzione sul vettore posizione:

$$q(\vec{r}, t) = -k \nabla T \cdot \vec{n} \quad (1)$$

Localmente la superficie che si è considerata ha una direzione normale esterna determinata dal vettore \vec{n} . E' quindi la legge di Fourier in tre dimensioni. Il campo di temperatura si modifica nella seguente maniera:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \nabla^2 T$$

Questo è un esempio di fenomeno irreversibile: in generale si deve introdurre una distinzione tra trasformazioni reversibili ed irreversibili.

2 Trasformazioni reversibili

Per definire una trasformazione reversibile non è sufficiente dire che un processo può essere invertito: si deve anche poter riportare indietro anche l'ambiente circostante. In altre parole una trasformazione reversibile deve cancellare ogni traccia di quello che è successo sull'ambiente per poter essere definita tale (oltre che tornare allo stato iniziale). Se si fosse compiuto un certo L oppure si fosse scambiata una certa quantità di calore Q con l'ambiente, una trasformazione reversibile deve poter compiere un lavoro $-L$ e scambiare $-Q$ calore con l'ambiente in modo tale che non ci sia nessun modo per poter determinare che c'è stata una trasformazione. Anche se questo non è possibile, entro certe approssimazioni è possibile avvicinarsi arbitrariamente all'ideale della trasformazione reversibile. Le trasformazioni che non soddisfano queste caratteristiche prendono il nome di **irreversibili**.

2.1 Esempi di trasformazioni irreversibili

Il raggiungimento dell'equilibrio termico tra due sistemi termodinamici è un esempio di trasformazione spontanea e irreversibile che annulla il gradiente del campo di temperatura; questa è irreversibile perché non esiste un modo per poter riportare entrambi i sistemi alla loro temperatura iniziale utilizzando la stessa trasformazione termodinamica poiché uno dei due sistemi non deciderà mai di assorbire calore dall'altro per poter tornare alle proprie temperature iniziali ma devo utilizzare trasformazioni diverse.

Un'altra trasformazione irreversibile è l'espansione adiabatica: questo tipo di trasformazione, per poter riportare il sistema alle condizioni iniziali, devo comprimere il gas (e dunque compiere lavoro) e utilizzare un termostato e dunque l'espansione adiabatica è una trasformazione irreversibile. La caratteristica che accomuna queste due trasformazioni è la non quasi staticità delle due trasformazioni. Tuttavia non è chiaro che se una trasformazione sia quasi statica allora debba anche essere reversibile: è una condizione necessaria ma non sufficiente. Tuttavia non è chiaro anche qui se tutte le trasformazioni irreversibili non siano quasi statiche.

2.2 E' possibile trovare una trasformazione quasi statica reversibile?

Per fare una trasformazione quasi statica reversibile: potrei pensare di far avvenire una espansione di un gas adiabatica e quasi statica: per farlo posso mettere un pistone che viene spinto dal gas istante per istante. Quello che accade è che il gas fa lavoro sull'ambiente esterno e può essere immagazzinato sottoforma di energia potenziale per esempio con una molla

Figura 1: Trasformazione quasi statica irreversibile



attaccata al pistone. In questo modo questa trasformazione è reversibile poiché non si è lasciata alcuna traccia nell'ambiente e nel sistema. Si può ottenere un risultato analogo (ma non reversibile) utilizzando non più un apparato che possa immagazzinare energia potenziale ma facendo agire degli attriti all'asta che collega il pistone in modo tale che sia l'attrito che mi permetta di ottenere la trasformazione quasi statica. All'andata è dunque stato fatto del lavoro meccanico sull'ambiente e le forze dissipative hanno trasformato l'energia meccanica del gas in energia interna dell'ambiente sotto forma di calore. In questa situazione la quasi staticità non basta poiché al termine del processo è vero che il gas torna nelle condizioni iniziali, ma è stato compiuto lo stesso lavoro sia all'andata che al ritorno dalle forze di attrito: dunque si è dissipata una quantità di energia pari a

$$2L = Q_d$$

Se prendessi in prestito dal termostato una certa quantità di calore e, tramite processi termodinamici, la trasformassi in lavoro, potrei ottenere lo stesso lavoro inverso $-L$. Tuttavia, anche se il primo principio della termodinamica non lo vieta, non è possibile realisticamente ottenere questo processo. Questo principio che vieta questa cosa, prende il nome di **secondo principio della termodinamica**.

3 Secondo principio della termodinamica

Anche se si chiama secondo principio, storicamente è stato trovato prima del primo come spiegazione delle trasformazioni irreversibili. Inizialmente formulato da Kelvin, è stato successivamente riformulato da Planck e dunque prende il nome di enunciato KP:

Enunciato 3.1 (Enunciato KP).

Non è possibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia la completa trasformazione di una certa quantità di calore Q in lavoro meccanico $L > 0$ quando questa quantità di calore è assorbita da un solo termostato.

Questo enunciato è troppo generico anche se garantisce che la trasformazione di calore in lavoro non è l'unica trasformazione possibile.

Si può considerare l'esperimento di Fermi per cui un gas perfetto sopra un termostato alza una massa posta sopra di esso e dunque il lavoro fatto deve essere pari alla quantità di calore che gli passa il termostato per il primo principio. Questo esperimento funziona perfettamente e posso trasformare tutto il calore in lavoro ma il punto è che nel farlo il dispositivo deve cambiare il suo stato. Si arriva alla formulazione del secondo principio secondo Clausius

Enunciato 3.2 (Enunciato C).

Non è possibile avere una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia il passaggio di calore da un termostato T_B ad un termostato T_A se $T_A > T_B$.

Senza la parola unico, il frigorifero sarebbe un sistema ideale, tuttavia se non gli fornisco energia, il frigorifero non funziona. Questi due enunciati non riescono a dirci se una trasformazione sia reversibile o no: facendo un po' di strada il primo principio ci permette di dire se una trasformazione è reversibile o meno.

3.1 Gli enunciati si coimplicano

Si può dimostrare che i due enunciati si possono implicare a vicenda in quanto entrambi dicono che non è possibile fare determinate cose. Possiamo dimostrare che la negazione di Kelvin Planck implica la negazione dell'enunciato di Clausius: essendo che enunciano delle impossibilità, possiamo negare gli enunciati e

Figura 2: Situazione impossibile per questo enunciato

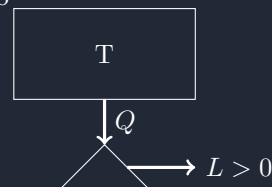
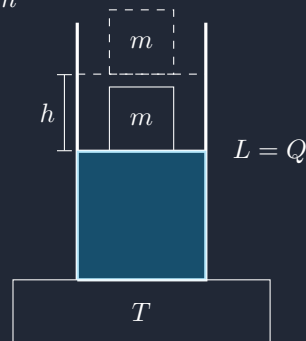
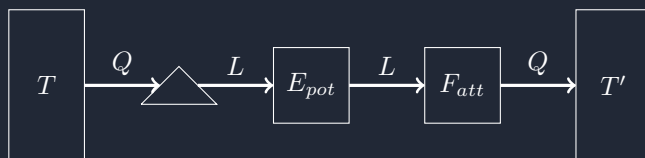


Figura 3: Il lavoro del gas su di un corpo di massa m



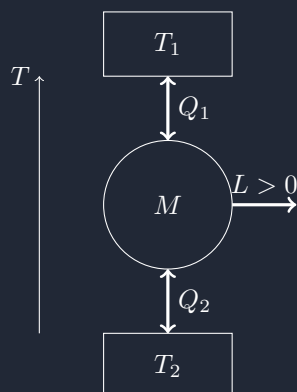
ragionare con un controesempio.



Negando KP possiamo prendere una certa quantità di calore Q da un termostato a temperatura T e utilizzarla per produrre una certa quantità di lavoro. Questo lavoro lo posso immagazzinare sotto forma di energia potenziale e dunque posso utilizzarla quando voglio su di un sistema dove c'è un attrito in modo tale che il calore dissipato da questa forza di attrito passi sotto forma di calore in un termostato con temperatura T' . Potrei allora decidere (dato che niente me lo vieta), la temperatura del secondo termostato in modo tale che $T' > T$. In questo modo ho creato un insieme di processi termodinamici tali per cui sono riuscito a trasferire calore da un corpo più freddo ad uno più caldo. Per poter dimostrare l'altro verso devo introdurre le macchine termiche.

3.2 Macchine termiche

Si definisce **Macchina termica** un dispositivo in grado di trasformare del calore in lavoro attraverso delle trasformazioni termodinamiche quando scambia calore con un termostato. Una macchina termica che riceve lavoro dall'ambiente e usa questo lavoro prende il nome di **macchina frigorifera**. Alcune macchine termiche sono **cicliche** sono delle macchine che compiono del lavoro e, terminato il processo di trasformazione di calore in lavoro, tornano sempre nello stesso stato iniziale. Se le trasformazioni che avvengono sono tutte reversibili, allora la macchina termica prende il nome di **macchina termica reversibile**. Dato che una macchina termica prende del calore e lo converte in lavoro e prende il calore da un solo termostato, allora ha la seguente rappresentazione



Una conseguenza del secondo principio è che una macchina termica deve necessariamente interagire con due termostati diversi in quanto altrimenti riuscirebbe a convertire tutto il calore in ingresso in lavoro (e farebbe SOLO quello). In linea di principio se la macchina termica scambiasse tutto il calore che arriva da T_1 e lo da a T_2 allora non compirà nessun lavoro. Dato che la quantità complessiva di calore scambiato dal sistema è esattamente $Q = Q_1 + Q_2$, e il lavoro di questa macchina termica è positivo, allora ho allora quattro possibili combinazioni

- $Q_1 < 0, Q_2 < 0$: impossibile in quanto non potrebbe fare lavoro poiché la macchina starebbe fornendo calore ad entrambi i termostati.
- $Q_1 > 0, Q_2 > 0$: in questa configurazione la macchina sta ricevendo calore da entrambi i dispositivi. Dalla teoria io so che tra questi due termostati passa del calore se sono messi in contatto: se potessi mettere quindi un conduttore tra i due termostati, allora mentre la macchina lavora il termostato T_1 cede del calore al termostato T_2 . In questo modo potrei far sì che durante un ciclo la quantità di calore che passa è $|Q_2|$. Questo mi porta a dire che il termostato T_2 riceve del calore Q_2 e cede del calore Q_2 ; questa situazione è equivalente alla situazione in cui il termostato T_1 cede un calore pari a $Q_1 + Q_2$ come se il termostato T_2 non ci fosse. Allora questa macchina violerebbe il secondo principio della termodinamica.
- $Q_1 < 0, Q_2 > 0$: questa situazione ha due casi intermedi.

- $|Q_1| > |Q_2|$: ossia la situazione in cui assorbe calore da T_2 e lo cede a T_1 . Dato che cede più calore di quanto ne assorbe, se ponessi un collegamento tra i due termostati e riuscissero a scambiare, tramite questo collegamento una quantità Q_1 , allora è lo stesso ragionamento per il quale T_1 non esisterebbe ed è dunque equivalente alla situazione nella quale T_2 è da solo e dunque viola di nuovo il secondo principio della termodinamica.
- $Q_1 > 0, Q_2 < 0$: questa è l'unica configurazione possibile in quanto è possibile cedere del calore al termostato più freddo prendendolo dal termostato più caldo.