

In forma differenziale

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

per qualsiasi trasformazione infinitesima

Se la trasformazione è avvenuta isolando termicamente il sistema dall'ambiente  $\delta Q = 0$

$$\Rightarrow \Delta S \geq 0$$

- trasformazione generica
- stati A, B arbitrari
- sistema generico (isolato)

Da una qualsiasi trasformazione di un sistema isolato l'entropia non può mai (!) diminuire

$$\Delta S_{\text{universo}} \geq 0$$

(dato che l'universo termodinamico è isolato per definizione!)

In ogni processo naturale l'entropia dell'universo aumenta o al più resta costante (se il processo è reversibile)

di fatto è il secondo principio della termodinamica:

legge di non-diminuzione dell'entropia dell'universo,

altrimenti si violerebbero gli enunciati di Kelvin-Planck e Clausius

~~Quindi in un certo senso~~  
 ~~$\Delta S_{\text{universo}} \geq 0$~~

Quindi in un certo senso  $\Delta S_{\text{universo}}$  misura quanto un processo sia lontano dall'essere reversibile  
*spontaneo*

### Esempi di $\Delta S \geq 0$

1) Espansione libera adiabatica di un gas ideale al solito

$$V_A \longrightarrow V_B > V_A$$

$$\Delta S_{\text{SIST}} = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) > 0$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{SIST}} + \cancel{\Delta S_{\text{amb}}} = \Delta S_{\text{SIST}} > 0$$

*nessun serbatoio coinvolto nella trasformazione*

2) Compressione libera

$$V_A \longrightarrow V_B < V_A$$

$$\Delta S_{\text{SIST}} = nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) < 0 \rightarrow \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{SIST}} < 0!$$

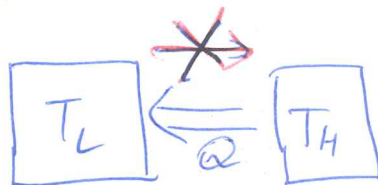
*viola l'annuncio di Kelvin-Planck, perché potremmo riportarlo allo stato iniziale con un'espansione*

*infatti nessuna ha mai visto una compressione libera spontanea!*

*Botenna quasistatica  $\rightarrow$  macchina inordinata!*

3) Trasferimento spontaneo di calore tra due corpi (serbatoi) a temperature differenti

$|Q|$  va da  $T_H$  a  $T_L$



$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_H + \Delta S_L = \int \frac{\delta Q}{T_L} - \int \frac{\delta Q}{T_H} = -\frac{Q}{T_L} + \frac{Q}{T_H} = Q \left( \frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} \right)$$

*infinitesimi e quindi reversibili, quasi-statici*

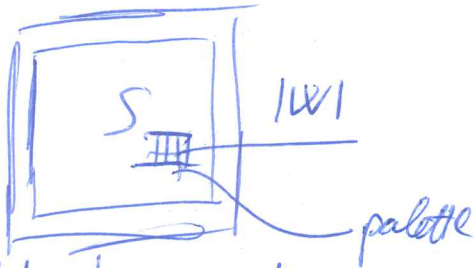
$$\Delta S_{\text{univ}} = Q \left( \frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} \right) \geq 0 \text{ dato che } T_L \leq T_H!$$

Nota:

- $\Delta S_H < 0$  ma questo viene compensato da  $|\Delta S_L| > |\Delta S_H|$  di modo che la variazione di entropia totale sia  $\geq 0$ !
- Se il calore flussisse da  $T_L$  a  $T_H$  avremmo  $\Delta S \propto \frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_L} < 0 \rightarrow$  mai visto in Natura!



#### 4) Dissipazioni interne



$$T_A \rightarrow T_B$$

isolato termicamente  
a pressione costante

lungo una trasformazione reversibile  
isobara quasistatica  
(non è detto che la trasformazione effettivi la stata!)

$$\Delta S_{AB} = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int \frac{nc_p dT}{T} = nc_p \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$$

no scambi, sistema isolato termicamente

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} = \Delta S_{sist} = nc_p \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$$

$\Delta S_{univ} > 0$  se  $T_B > T_A \rightarrow$  sistema si scalda, infatti non si è mai visto il caso dove un sistema dissipa spontaneamente la sua energia interna raffreddandosi ed aiutando a compiere lavoro su un apparato!!!

#### 5) Sasso che cade in un lago

lago di fatto è un serbatoio termico (capacità termica molto più alta del sasso) quindi  $T_A = T_B$  (ma non è detto che

$T_{sasso}$  rimanga costante durante la caduta!)



Ambiente ha assorbito  $|Q| = W = mgh$

Forza peso

$$\Delta S_{AB} = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} \quad Q_{rev} = Q = W = mgh$$

stato termico immutato

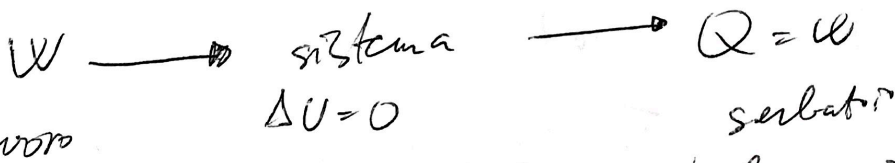
$$\Delta S_{AB} = \frac{mgh}{T} > 0 \quad \Delta S_{univ} = \Delta S_{sasso} + \Delta S_{amb} = \frac{mgh}{T} > 0 \rightarrow \Delta S_{univ} > 0!!!$$

# Entropia e Irreversibilita'

## Classi di irreversibilita'

- Irreversibilita' meccanica esterna (dissipazione di  $W$  esterno)  
Trasformazione isoforma di lavoro, attraverso un sistema il cui stato non cambia) in energia interna di un serbatoio

- ↳
- arresto di un liquido in rotazione o vibrazione a contatto con un serbatoio
  - moto irregolare di agitazione di un liquido viscoso a contatto con un serbatoio
  - deformazione anelastica di un solido a contatto con un serbatoio
  - passaggi di elettroni attraverso un resistore a contatto con un serbatoio



una anche trasformazione adiabatica di lavoro in energia interna di un sistema

↳ 4 esempi di prima con "a contatto con un serbatoio"  $\rightarrow$  Termicamente Isolato



Pervertire entrambi forebbe violare Kelvin-Planck!

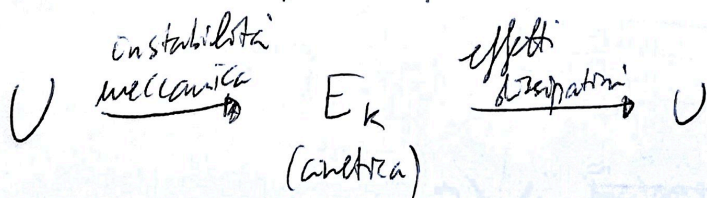
Quindi si parla di dissipazione di lavoro in energia interna

- Irreversibilita' meccanica interna

Trasformazione dell'energia interna di un sistema in energia meccanica e poi nuovamente in energia interna

- ↳
- espansione libera adiabatica (ELA)
  - gas che filtra attraverso un setto poroso
  - rottura di un filo o tensione quando viene tagliato
  - scoppio di una bolla di sapone quando e' forata

ELA: apertura valvola  $\rightarrow$  energia interna diventa energia cinetica "di corrente" poi dissipata causa attriti in energia interna





- Irreversibilit  termodinamica interna ed esterna

Passaggi di calore fra sistema e serbatoio in presenza di una differenza finita di temperatura (irreversibilit  violerebbe Clausius)

- conduzione di calore da un sistema a un serbatoio pi  freddo
- conduzione di calore attraverso un sistema (il cui stato non cambia) da un serbatoio caldo a uno freddo
- conduzione di calore fra parti dello stesso sistema con  $T$  non uniforme

- Irreversibilit  chimica

Trasformazione spontanea di struttura interna, composizione chimica, densit , ecc.

- reazioni chimiche
  - diffusione di due gas ideali inerti differenti
  - soluzione di un solido in acqua
  - ...
- Come due ECA indipendenti

Tipo di irreversibilit�	Trasformazione	$\Delta S_{sist}$	$\Delta S_{amb}$	$\Delta S_{univ}$
Meccanica esterna	Dissipazione isoterma di lavoro attraverso un sistema in energia interna di un serbatoio	0	$\frac{W}{T}$	$\frac{W}{T} > 0$
	Dissipazione adiabatica di lavoro in energia interna di un sistema (tipicamente $P = \text{const!}$ )	$C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$	0	$C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) > 0$
Meccanica interna	Espansione libera adiabatica	$nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$	0	$nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) > 0$
Termodinamica esterna	Trasmissione di calore attraverso un sistema da un serbatoio caldo a uno freddo	0	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0$ ( $T_2 < T_1$ )
Chimica	Diffusione di due gas ideali inerti	$\left\{ n_1 R \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right) + n_2 R \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_2}\right) \right\}$	0	$n_1 R \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right) + n_2 R \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_2}\right) > 0$