

# Formulazione matematica del secondo principio della termodinamica

l'esperienza conferma che nei sistemi termodinamici *isolati* le trasformazioni termodinamiche sono sempre *irreversibili* perciò dobbiamo concluderne che nei sistemi termodinamici isolati presenti in natura l'entropia deve sempre aumentare

- rovesciando l'intera logica possiamo assumere l'aumento dell'entropia dei sistemi isolati come causa della irreversibilità delle trasformazioni

e assumere che:

*le trasformazioni irreversibili in atto in un sistema termodinamico isolato*

*devono sempre determinare un aumento dell'entropia del sistema*

ovvero il principio che in un sistema isolato  $dS \geq 0$

come nuova formulazione del secondo principio della termodinamica

il principio che in un sistema isolato  $dS \geq 0$

e' detto “formulazione matematica” del secondo principio della termodinamica

- in questa forma il secondo principio della termodinamica acquista il ruolo di un principio dinamico in grado di determinare il verso delle trasformazioni termodinamiche

nel sistema isolato della figura dove  $T_2 > T_1$  immaginiamo di non sapere

in quale verso fluirà spontaneamente il calore

ma di conoscere il secondo principio nella forma :

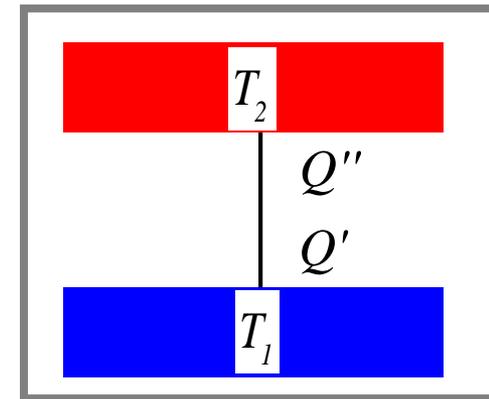
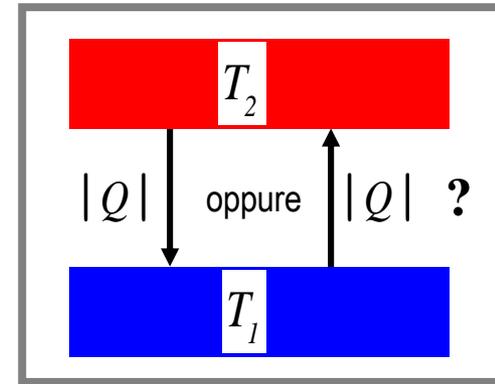
*in un sistema termodinamico isolato le trasformazioni devono sempre determinare un aumento dell'entropia*

sia  $Q''$  il calore scambiato dal serbatoio  $T_2$

e  $Q'$  quello scambiato dal serbatoio  $T_1$

il sistema e' isolato  $\rightarrow$  dal primo principio  $Q'' + Q' = 0 \Rightarrow Q' = -Q''$

trattandosi di scambi di calore tra sorgenti  $\rightarrow \Delta S = \frac{Q''}{T_2} + \frac{Q'}{T_1}$



per cui  $\Delta S = \frac{Q''}{T_2} - \frac{Q''}{T_1} = Q'' \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 T_2}$  imponendo la legge

dell'aumento dell'entropia  $\Delta S > 0 \Rightarrow Q'' \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 T_2} > 0$

e poiche'  $T_2 > T_1$  deve necessariamente essere  $Q'' < 0$

il che significa che il calore abbandonerà il serbatoio  $T_2$  ed entrerà in  $T_1$

dunque imporre  $\Delta S > 0$  o  $dS > 0$  per trasformazioni infinitesime,

equivale ad imporre che valga il secondo principio della termodinamica

nella forma dell'enunciato di Clausius

# Entropia e “ freccia del tempo”

secondo la formulazione matematica del secondo principio della termodinamica

- ogni processo *irreversibile* si deve svolgere in modo tale da determinare un aumento dell'entropia complessiva del sistema e dell'ambiente circostante
  - l'evoluzione del sistema terminerà , e il sistema raggiungerà l'equilibrio stabile, solo quando si sarà raggiunto il massimo di entropia compatibile con le condizioni fisiche di ambiente e sistema
- dunque lo *stato di equilibrio* corrisponde allo stato di *massima entropia*
- entropia e freccia del tempo

# Entropia ed energia inutilizzabile

l'irreversibilita' dei processi naturali, e quindi l'aumento di entropia dell'universo,

e' collegata alla "*degradazione dell'energia*" intesa come perdita di disponibilita'

a fornire lavoro → consideriamo il passaggio spontaneo di calore  $Q$

da una sorgente calda a temperatura  $T_2$  ad una fredda a temperatura  $T_1$

per la sorgente a temperatura  $T_1$  che riceve il calore  $Q$  si ha una variazione

di entropia pari a :

$$\Delta S_1 = \int_A^B \frac{dQ}{T_1} = \frac{1}{T_1} \int_A^B dQ = \frac{Q}{T_1}$$

per la sorgente a temperatura  $T_2$  che cede il calore  $-Q$  si ha una variazione

di entropia pari a 
$$\Delta S_2 = -\frac{Q}{T_2}$$

l'universo termodinamico e' costituito solo dalle due sorgenti quindi

la variazione di entropia  $\Delta S_U$  dell'universo complessivamente sara'

$$\Delta S_U = -\frac{Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1} = Q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = Q\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_U = \frac{Q}{T_1} \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)$$

la variazione di entropia dell'universo è positiva dato che  $T_2 > T_1$

il passaggio spontaneo del calore dalla sorgente calda a quella fredda

è un processo *irreversibile* ed il lavoro  $L_{IR}$  prodotto in corrispondenza

del passaggio spontaneo del calore è nullo  $L_{IR} = 0$

se invece avessimo utilizzato una macchina *reversibile* operante tra le due

sorgenti alle stesse temperature avremmo potuto trasferire la stessa quantità

di calore  $Q$  ottenendo anche una quantità di lavoro  $L_R$  pari a:

$$L_R = Q\eta = Q\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = T_1\Delta S_U$$

quindi la differenza tra il lavoro  $L_R$  che avremmo potuto ottenere operando

in modo reversibile ed il lavoro  $L_{IR}$  effettivamente ottenuto operando in modo

irreversibile e' proporzionale alla variazione di entropia

$$\Delta L = L_R - L_I = L_R - 0 = T_1 \Delta S_U$$

→ Entropia e degrado dell'energia

temperatura a cui brucia il gas metano da cucina → circa 600 °C

# Backup Slides