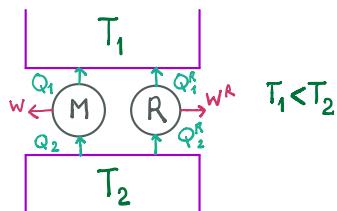


DISEQUAGLIANZA (ed EQUAGLIANZA) di CLAUSIUS

Si studia il rapporto fra energia termica e temperature relative a serbatoi che costituiscono l'ambiente termodinamico di un sistema.

Partendo con due serbatoi si confronta una macchina («sistema») generica con una reversibile operante fra gli stessi serbatoi



Si confrontano i rendimenti delle due macchine

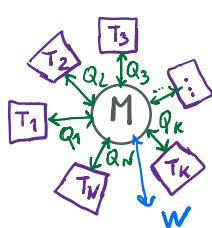
$$\eta_M = 1 - \frac{|Q_1|}{Q_2} \leq \eta_R = 1 - \frac{|Q_1^R|}{Q_2^R} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

per cui $\frac{|Q_1|}{Q_2} \geq \frac{T_1}{T_2}$, $\frac{Q_2}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1} \leq 0$

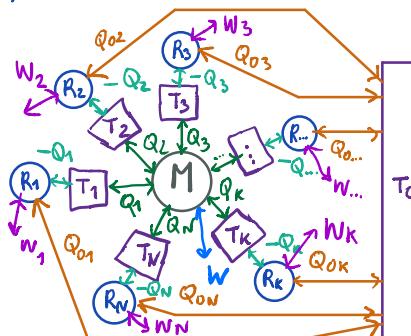
In questa configurazione ($T_1 < T_2$) è $Q_1 < 0$ per cui, tolto il valore assoluto,

$$\frac{Q_1 + Q_2}{T_1} \leq 0 \quad [Q_i \text{ sono calori con segno}] \quad \frac{Q_1 + Q_2}{T_1} = 0 \quad [\text{se } M \text{ è reversibile}]$$

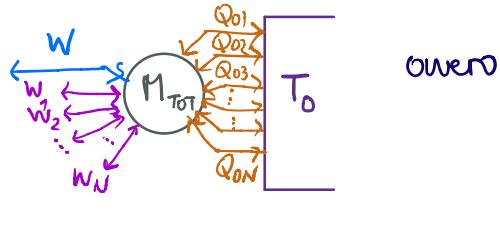
Si considera un sistema costituito da una macchina M che opera ciclicamente con N serbatoi alle temperature T_1, T_2, \dots, T_N :



Si aggiungono N macchine REVERSIBILI che operano a contatto con questi serbatoi e un unico secondo serbatoio comune.



Per come è costruita la «supermacchina» essa risulta equivalente a un'unica macchina di questo tipo:



ovvero

$$M_{TOT} \xrightarrow{\sum_{k=1}^N Q_{0k}} T_0$$

$$W_{TOT} = W + \sum_{k=1}^N W_k$$

Il sistema corrisponde a una macchina complessiva che opera scambiando il calore $\sum_k Q_{0k}$ da un unico serbatoio producendo il lavoro $W + \sum_k W_k$.

L'unica possibilità per questa macchina di operare è che tutto il lavoro sia trasformato in energia termica, altrimenti si ammetterebbe alla violazione del secondo principio:

$$W_{\text{tot}} = W + \sum_k^n W_k = \sum_k^n Q_{0k} \leq 0$$

Se come le N macchine «mascotte» sono reversibili, è $\frac{Q_k}{T_k} = \frac{Q_{0k}}{T_0} \Rightarrow$

$$Q_{0k} = T_0 \frac{Q_k}{T_k} \Rightarrow \sum_k^n Q_{0k} = \sum_k^n T_0 \frac{Q_k}{T_k} = T_0 \sum_k^n \frac{Q_k}{T_k} \leq 0 \Rightarrow$$

$$\boxed{\sum_k^n \frac{Q_k}{T_k} \leq 0}.$$

Questa diseguaglianza vale per energie termiche scambiate secondo trasformazioni non necessariamente reversibili con N arbitrario.

La diseguaglianza vale anche se le trasformazioni sono reversibili.

In questo caso però le macchine possono essere invertite e cambiare i segni ai calori Q_k per cui la somma totale deve fare zero:

$$\boxed{\sum_k^n \frac{Q_k}{T_k} = 0} \quad \text{NB: scambi ciclici reversibili!}$$

Passando a infiniti serbatoi / infiniti scambi di energia termica (infinitesimale) le sommatorie diventano integrali di tipo CICLICO [le trasformazioni avvengono necessariamente in modo da chiudere le coordinate termodinamiche ai valori di partenza].

Quindi

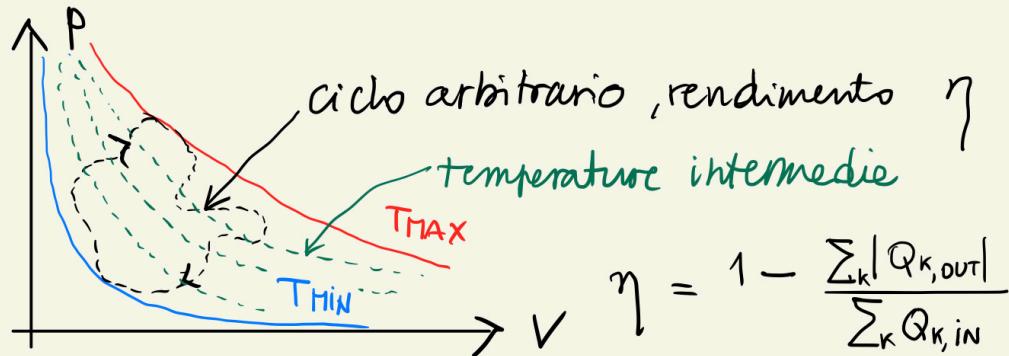
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad [\text{qualsiasi ciclo di trasformazioni}]$$

$$\oint \frac{\delta Q^R}{T} = 0 \quad [\text{ciclo di trasformazioni reversibili}]$$

Si tratta, rispettivamente, della DISEGUAGLIANZA e della EQUAGLIANZA di Clausius (complementivamente: teorema di Clausius).

Un corollario della diseguaglianza di Clausius

Confronto fra rendimenti di macchine bi-termiche e poli-termiche



Diseguaglianza di Clausius

$$\sum_k \frac{Q_k}{T_k} \leq 0$$

Separazione contributi termici: $Q_k = Q_{k,in} + Q_{k,out}$

$$\begin{aligned} \text{Max/min temperature} \quad T_{\max} &= \max \{T_k\} \\ T_{\min} &= \min \{T_k\} \end{aligned}$$

$$0 \geq \sum_k \frac{Q_k}{T_k} = \sum_k \frac{Q_{k,in}}{T_k} - \sum_k \frac{|Q_{k,out}|}{T_k} \geq \frac{\sum_k Q_{k,in}}{T_{\max}} - \frac{\sum_k |Q_{k,out}|}{T_{\min}}$$

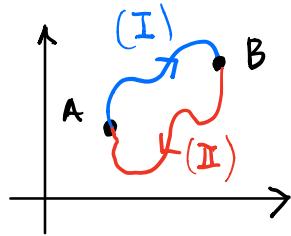
$$\Rightarrow \frac{\sum_k Q_{k,in}}{T_{\max}} \leq \frac{\sum_k |Q_{k,out}|}{T_{\min}} \Leftrightarrow \frac{\sum_k |Q_{out,k}|}{\sum_k Q_{k,in}} \geq \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{\sum_k |Q_{k,out}|}{\sum_k Q_{k,in}} \leq 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} = \eta_R \quad \boxed{\eta \leq \eta_R}$$

La macchina poli-termica ha rendimento minore di quella bi-termica alle temperature estreme.

L'ENTROPIA

Si utilizza il teorema di Clausius applicato a una trasformazione reversibile qualunque (I) che collega i due stati di equilibrio A e B. A partire da B si torna ad A con un'altra trasformazione reversibile qualunque (II). L'equazione di Clausius permette di scrivere



$$0 = \oint \frac{\delta Q^R}{T} = \int_{AB(I)} \frac{\delta Q^R}{T} + \int_{BA(II)} \frac{\delta Q^R}{T} = \int_{AB(I)} \frac{\delta Q^R}{T} - \int_{AB(II)} \frac{\delta Q^R}{T}$$

le trasformazioni sono reversibili \Leftrightarrow
gli integrali si possono invertire.

$$\Rightarrow \int_{AB(I)} \frac{\delta Q^R}{T} = \int_{AB(II)} \frac{\delta Q^R}{T} \quad \text{ovvero, vista l'arbitrarietà dei percorsi da A a B, se ne deduce che}$$

$\int \frac{\delta Q^R}{T}$ è indipendente dal cammino

quindi esiste una funzione delle coordinate termodinamiche S tale che

$$S(B) - S(A) = \Delta S = \int \frac{\delta Q^R}{T}$$

per qualunque cammino reversibile che collega gli stati di equilibrio A e B.

S è detta entropia del sistema.

La forma differenziale dell'entropia è dunque

$$dS = \frac{\delta Q^R}{T}$$

NB₁ : dS è un differenziale esatto, perché $\int_A^B dS = \Delta S = S(B) - S(A)$ a prescindere dal percorso che collega gli stati di equilibrio A e B;

NB₂ : δQ^R è l'energia termica scambiata REVERSIBILMENTE e NON è in generale un differenziale esatto: lo diventa dividendola per la temperatura alla quale avviene il passaggio reversibile di energia;

NB₃ : l'entropia S ha le dimensioni $[Q/T] = \text{energia}/\text{temperatura}$ per cui nel SI si misura in joule/Kelvin;

NB₄ : la funzione S risulta (sempre) definita a meno di una costante arbitraria. Contiene solo le sue variazioni.

ENTROPIA e TRASFORMAZIONI di un GAS IDEALE

A cosa serve la nuova funzione entropia? Qual è il suo collegamento con il II principio della termodinamica?

Si riprendono le espressioni per l'energia termica scambiata quasi-staticamente (quindi, in assenza di attriti, anche reversibilmente) da n modi di gas ideale e ottenute con l'applicazione del I principio della termodinamica e l'equazione di stato.

$$\delta Q^R = n c_v dT + P dV = n c_p dT - V dP$$

$$\text{per cui } dS = \frac{\delta Q^R}{T} = n c_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = n c_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP .$$

dall'equazione di stato $P/T = nR/V$ e $V/T = nR/P$, quindi:

$$dS = n c_v \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} = n c_p \frac{dT}{T} - n R \frac{dP}{P}$$

Queste espressioni (equivalenti) possono essere integrate lungo una trasformazione che connette gli stati (V_A, P_A, T_A) e (V_B, P_B, T_B) :

$$\begin{aligned} \Delta S_{AB} &= n c_v \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} + n R \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = n c_v \ln \frac{T_B}{T_A} + n R \ln \frac{V_B}{V_A} = \\ &= n c_p \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} - n R \int_{P_A}^{P_B} \frac{dP}{V} = n c_p \ln \frac{T_B}{T_A} - n R \ln \frac{P_B}{P_A} \end{aligned}$$

che sono comunque la medesima espressione

(per verificarlo basta ricordare che $\frac{P_B}{P_A} = \frac{T_B \cdot V_A}{T_A \cdot V_B}$ e $c_p = c_v + R$).

N.B. Si vede da queste relazioni che S è una grandezza ESTENSIVA.

Si possono ottenere semplici relazioni che collegano l'entropia ai calori specifici.

$$\delta Q_{V=\text{cost}}^R = n c_v dT = T(dS)_{V=\text{cost}} \Rightarrow$$

$$\delta Q_{P=\text{cost}}^R = n c_p dT = T(dS)_{P=\text{cost}} \Rightarrow$$

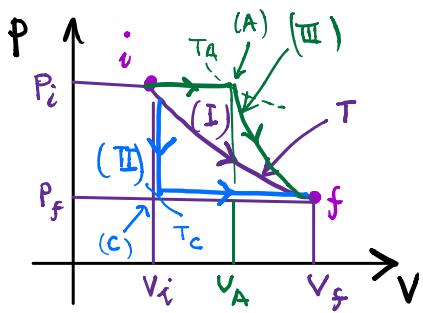
$$\begin{aligned} c_v &= \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q^R}{dT} \right)_V = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ c_p &= \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q^R}{dT} \right)_P = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \end{aligned}$$

L'entropia è una funzione di stato per cui la sua variazione deve dipendere solamente dagli stati di partenza e termine della trasformazione.

NB₁: ΔS sarà la stessa per qualsiasi trasformazione che connetta la stessa coppia di stati di equilibrio

NB₂: Questo vale anche per trasformazioni IRREVERSIBILI, quindi non quasi-statiche e/o con altri coinvolti

Esempio di calcolo di $\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q^R}{T}$ per trasformazioni di un gas ideale.



Si considerano n mol di gas ideale monoatomico che eseguono le trasformazioni reversibili fra stati di equilibrio $(P_i, V_i, T_i) \rightarrow (P_f, V_f, T_f)$

(I) isoterma a temperatura $T = P_i V_i / nR = P_f V_f / nR$

(II) isocora a volume V_i + isobara a pressione P_f

(III) isobara a pressione P_i + adiabatica da V_A a V_f

Si consideri, per esempio, $V_f/V_i = P_i/P_f = \alpha > 1$.

Si utilizzano le espressioni $\Delta S_{i \rightarrow f} = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i} = nC_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$.

Lungo l'isoterma (I) $\Delta S_{i \rightarrow f}^{(I)} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{P_i}{P_f} = nR \ln \alpha$ ($T_i = T_f = T = \text{cost}$)

Lungo l'isocora (II) tratto $i \rightarrow c$: $\Delta S_{i \rightarrow c} = nC_v \ln \frac{T_c}{T_i} = nC_v \ln \frac{P_f}{P_i} = -nC_v \ln \alpha$

Lungo l'isobara (II) tratto $c \rightarrow f$: $\Delta S_{c \rightarrow f} = nC_p \ln \frac{T_f}{T_c} = nC_p \ln \frac{V_f}{V_i} = nC_p \ln \alpha$

$$\Rightarrow \Delta S_{i \rightarrow f}^{(II)} = nC_p \ln \alpha - nC_v \ln \alpha = nR \ln \alpha$$

Lungo la trasformazione (III) tratto $i \rightarrow A$: $\Delta S_{i \rightarrow A} = nC_v \ln \frac{T_A}{T_i} + nR \ln \frac{V_A}{V_i}$

$$\text{essendo } \frac{P_i V_i}{P_A V_A} = \frac{nRT_i}{nRT_A} \Rightarrow \frac{V_A}{V_i} = \frac{T_A}{T_i} \quad \Delta S_{i \rightarrow A} = nC_p \ln \frac{V_A}{V_i}$$

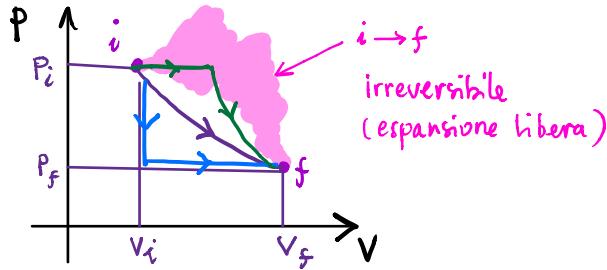
$$\text{inoltre: } P_A V_A^\gamma = P_f V_f^\gamma \Rightarrow P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma = \frac{P_i V_i}{V_i} \cdot V_f^\gamma \Rightarrow V_A^\gamma = V_i V_f^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{V_A}{V_i}\right)^\gamma = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma-1} = \alpha^{\gamma-1} \Rightarrow \Delta S_{i \rightarrow A} = nC_p \ln \alpha^{\gamma-1} = nR \ln \alpha$$

essendo $\Delta S_{A \rightarrow f} = 0$ (la trasformazione è adiabatica reversibile)

$\Rightarrow \Delta S_{i \rightarrow f}^{(III)} = \Delta S_{i \rightarrow A} = nR \ln \alpha$. Quindi $\Delta S_{i \rightarrow f}^{(I)} = \Delta S_{i \rightarrow f}^{(II)} = \Delta S_{i \rightarrow f}^{(III)}$.

Si considera però una quarta possibilità: una trasformazione IRREVERSIBILE che collega ancora una volta gli stessi stati $i \leftarrow f$ di partenza e arrivo: lungo questa trasformazione gli stati non sono di equilibrio (dunque T, P e V non sono coordinate termodinamiche determinabili). Solamente (T_i, P_i, V_i) e (T_f, P_f, V_f) lo sono.



Questa trasformazione può rappresentare, per esempio, la già considerata ESPANSIONE LIBERA di un gas (ideale) che, in quanto tale, porta il sistema ad aumentare il suo volume da V_i a $V_f = \alpha V_i$ e a diminuire la sua pressione da P_i a $P_f = P_i/\alpha$ con la stessa temperatura $[T_i = T_f]$.

► Durante la trasformazione P, V, T NON SONO DETERMINATE. ◀

E' comunque possibile e consatto calcolare la variazione di entropia $\Delta S_{i \rightarrow f}$ in corrispondenza di questa trasformazione e ottenerne necessariamente lo stesso valore calcolato lungo le trasformazioni reversibili prime considerate:

$$\Delta S_{i \rightarrow f} (\text{irreversibile}) = n R \ln \alpha$$

in quanto S è funzione di stato e la sua variazione - per di connettere stati di equilibrio - non dipende dal cammino seguito.

E' fondamentale osservare che NON è consentito utilizzare per il calcolo di ΔS l'integrale

$$\int \frac{\delta Q}{T} \neq \Delta S$$

dove δQ è l'energia termica scambiata realmente durante la trasformazione, ovvero, nel caso dell'espansione libera, una quantità NULLA (la trasformazione è ADIABATICA irreversibile).

Nella sostanza, la variazione di entropia si calcola SEMPRE e SOLAMENTE usando il suo differenziale ESATTO, $\delta Q/T$.

energia
scambiata
REVERSIBLMENTE

