

Approfondimenti

Rinaldo Rui

ultima revisione:
15 luglio 2024

3 Secondo Principio della Termodinamica

3.3 Lezione #11

3.3.2 Teorema di Clausius

Il teorema di Clausius dice che per un sistema che compie un ciclo in cui viene scambiato calore con diversi serbatoi vale la seguente disuguaglianza

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

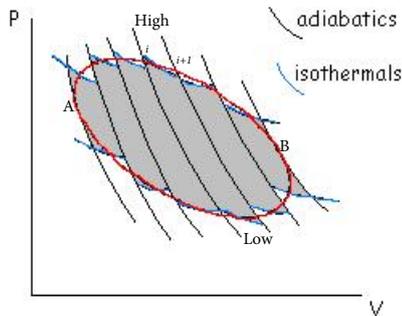


Figura 1: Ciclo sostituito da isoterme e adiabatiche reversibili

Per dimostrare il teorema di Clausius, consideriamo una macchina che compie un ciclo qualsiasi da A a B (percorso "High") e poi da B ad A (percorso "Low") che sezioniamo con una serie di curve adiabatiche reversibili [Fig. 1] in modo tale che nel tratto compreso tra l'adiabatica i-esima e quella successiva la macchina assorba il calore Q_i^H da un unico serbatoio a temperatura T_i^H , e nella parte bassa ceda calore Q_i^L ad un unico serbatoio a T_i^L . Se questo non fosse vero, potremmo sezionare il ciclo con una serie maggiore di curve

adiabatiche reversibili (al limite con una serie infinita...) sapendo che questo può essere fatto in virtù dell'impossibilità che esistano curve adiabatiche reversibili che si intersecano. Se prendo in considerazione il ciclo i-esimo, questo sarà pertanto composto da due isoterme (reversibili o irreversibili) e due adiabatiche reversibili con rendimento

$$\eta_i = 1 + \frac{Q_i^L}{Q_i^H} \leq 1 - \frac{T_i^L}{T_i^H} = \eta_C$$

da cui possiamo ricavare la relazione (già vista)

$$\frac{Q_i^H}{T_i^H} + \frac{Q_i^L}{T_i^L} \leq 0$$

e sommando su tutti i cicli in cui abbiamo suddiviso il ciclo della macchina si ottiene

$$\sum_i \frac{Q_i^H}{T_i^H} + \sum_i \frac{Q_i^L}{T_i^L} \leq 0$$

Da qui, ponendo

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \sum_i \frac{Q_i^H}{T_i^H} = \int_A^B \frac{\delta Q^H}{T} \quad ; \quad \lim_{i \rightarrow \infty} \sum_i \frac{Q_i^L}{T_i^L} = \int_B^A \frac{\delta Q^L}{T}$$

risulta infine

$$\int_A^B \frac{\delta Q^H}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q^L}{T} = \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

L'indice "H" ("L") associato a δQ è stato mantenuto per ricordare che l'integrale è svolto lungo il percorso "High" ("Low"). L'uguaglianza nell'espressione vale se e solo se TUTTE le trasformazioni che compongono il ciclo della macchina iniziale sono reversibili. In questo caso possiamo scrivere:

$$\int_A^B \frac{\delta Q^H}{T} = - \int_B^A \frac{\delta Q^L}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q^L}{T}$$

che ci porta a concludere che per trasformazioni reversibili l'integrale NON dipende dal percorso e quindi il rapporto $(\delta Q)_R/T$ rappresenta un differenziale esatto, che viene identificato con dS :

$$dS = \frac{(\delta Q)_R}{T} \implies \Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{(\delta Q)_R}{T}$$

l'indice R serve a ricordare che il differenziale dS è definito per le sole trasformazioni reversibili. La grandezza S prende il nome di funzione di stato Entropia.