Termodinamica

Tommaso Miliani

30-10-25

1 Il teorema di Clausius

Dato che

$$\eta \leq \eta_R$$

Allora posso dire che

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Dunque si ottiene che

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

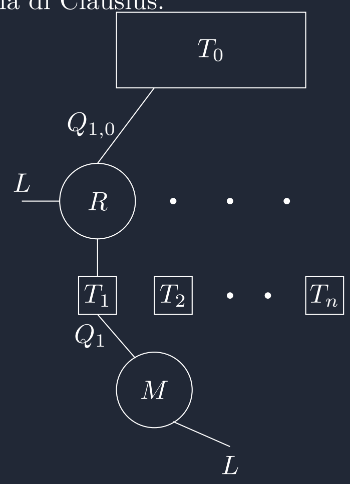
Questa disuguaglianza è uguale a zero se e solo se la macchina è reversibile. Durante delle trasformazioni cicliche, se si scambia calore con dei termostati si ha che

$$\sum \frac{Q_1}{T_1} \leq 0$$

Che fa zero solamente nel caso reversibile (dimostrato da Clausius). Per dimostrarlo possiamo innanzitutto determinare il sistema termodinamico: questo sistema M che compie solamente dei cicli. Questo sistema interagisce meccanicamente con l'ambiente compiendo del lavoro; inoltre scambia con n termostati una certa quantità di calore $Q_1, \ldots, Q_n$. Posso apporre ai termostati una macchina reversibile che compie del lavoro in modo tale che il calore che prende la macchina R è lo stesso calore che deve fornire la macchina M al termostato T_1 e viceversa. In questo modo il bilancio energetico del termostato 1 risulta nullo. Si applicano altre R_{n-1} macchine termiche in modo tale che il calore totale scambiato con il termostato T_1 e tutti gli altri termostati siano zero. Dato che tutte le macchine sono reversibili, allora sono anche delle macchine di Carnot, dunque si può imporre

$$\frac{Q_{i,0}}{T_0} - \frac{Q_i}{T_i}$$

Figura 1: Sistema in grado di dimostrare il teorema di Clausius.



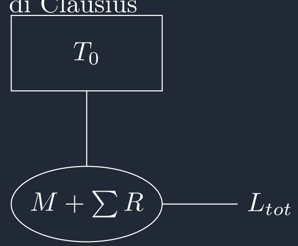
Dunque il calore scambiato con il termostato T_0 è proprio

$$Q_{i,0} = T_0 \frac{Q_i}{T_i}$$

Il Sistema, complessivamente, fa un certo lavoro che sarà la somma del lavoro della macchina M e delle altre macchine reversibili. Il sistema complessivo è un sistema che scambia calore con un unico termostato T_0. QUesto vuol dire che è un sistema ciclico che fa (o subisce) una certa quantità di lavoro

$$L_{tot} = L + \sum L_i$$

Figura 2: Schematizzazione del sistema del teorema di Clausius



Ma scambia calore solamente con T_0. Possiamo allora dire che

$$L_{tot} = Q_{tot} = \sum Q_{i,0} \leq 0$$

Si sostituisce con il calore ottenuto prima

$$T_0 \sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \implies \sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Adesso, nell'ipotesi in cui la macchina M sia reversibile, per non violare il secondo principio della Termodinamica, allora quella sommatoria deve necessariamente essere uguale a zero per evitare che l'unica processo che si otterrebbe da questo sistema scambiando calore con un solo con un termostato sia lavoro positivo. Posso riscrivere la tesi del teorema di Clausius come

$$Q_i = \sum_{k=1}^{m_i} \delta Q_k^{(i)}$$

E dunque

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{T_i} \sum_{k=1}^{m_i} \delta Q_k^{(i)} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{m_i} \frac{\delta Q_k^{(i)}}{T_i}$$

Posso allora riscrivere la seconda sommatoria come un integrale e dunque

$$\sum_{i=1}^{n} \int_i \frac{\delta Q^{(i)}}{T_i} = \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Questo è possibile pensando che il ciclo, invece che scambiare calore con un numero finito di termostati, scambia quantità infinitesime di calore con una distribuzione continua di sorgenti:

$$\lim_{n \to \infty} \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta Q_i}{T_i} = \oint \frac{\delta Q}{T}$$

Questa notazione è dunque una generalizzazione del teorema di Clausius per cui si implica che se è valido per un caso finito allora è possibile che sia valido anche per il caso in cui il numero di termostati sia infinito. Se dunque le trasformazioni sono solamente reversibile allora

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{REV} = 0$$

2 Definizione di Entropia

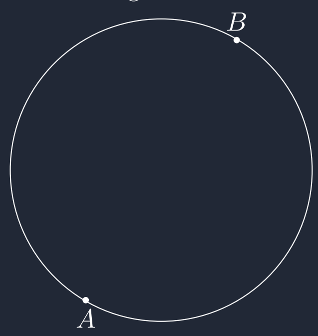
Nel caso in cui il ciclo sia reversibile, è possibile prendere due stati qualunque attraversati da questa trasformazione e dire che l'integrale di linea è possibile scomporlo in due pezzi

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{REV} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{REV} = 0$$

Potrei voler invertire gli estremi dell'integrale quando voglio percorrere il cammino al contrario, e in questo caso è possibile farlo in quanto siamo nell'ipotesi di trasformazione reversibile (non è vero però nel caso in cui le trasformazioni non siano reversibili).

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{REV} = - \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{REV}$$

Figura 3:



Dato che posso trovare una funzione di stato tale per cui è possibile esprimere quell'integrale, si può definire

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{REV} = f(A, B) \implies f(A, A) = 0$$

Posso esprimere questo come differenza tra i valori di una certa funzione di stato S tra istante iniziale e finale:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{REV} \tag{1}$$

Ossia l'**Entropia**. Si definisce dunque l'entropia di un certo stato termodinamico P rispetto ad un certo stato di equilibrio O come

$$S_P = \int_O^P \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{REV}$$

L'entropia è una quantità estensiva ed additiva: l'entropia di due sistemi risulta essere la somma della loro entropia. L'entropia non è una funzione della trasformazione: infatti dire che l'entropia durante una trasformazione varia non ha senso poiché, a meno che la trasformazione non sia quasi statica, non si riesce a determinare quello che accade all'entropia durante una trasformazione. L'entropia diventa allora una funzione di stato, dunque, differenziando, posso ottenere

$$dS = \frac{\delta Q_{REV}}{T}$$

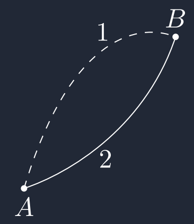
Se si scambia dunque del calore in modo reversibile con un termostato a temperatura T, il differenziale dell'entropia diventa un differenziale esatto anche se il differenziale del calore non è esatto. Tutte le trasformazioni reversibili che si possono descrivere sono anche quasi statiche per cui posso determinare l'entropia per tutte le trasformazioni reversibili. Tuttavia questa ipotesi non è molto forte in quanto è vero che non sono in grado di trovare delle trasformazioni reversibili che non siano quasi statiche, ma questo non mi assicura che esistano.

3 Il criterio per determinare se una trasformazione è reversibile o meno

La definizione di entropia mi permette di determinare se una trasformazione sia reversibile oppure no (è un procedimento analitico). Immagino che tra due stati A e B ci sia uno spazio degli stati (che è continuo come lo spazio $\mathbb{R}^2$) e ipotizzo che esista almeno una trasformazione reversibile che connetta i due punti (anche se non posso a priori dire se è quasi statica oppure no). Le due trasformazioni 1 e 2 costituiscono un ciclo (con la trasformazione 2 che è reversibile):

$$AB^{(1)} + BA^{(2)} = \text{ciclo}$$

Figura 4:



E dunque posso dire che

$$\int_{A,1}^B \frac{\delta Q}{T} + \int_{B,2}^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{REV} \leq 0$$

Dato che la trasformazione $AB^{(2)}$ è una trasformazione reversibile allora

$$\int_{A,1}^B \frac{\delta Q}{T} - \int_{A,2}^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{REV} \leq 0$$

E dunque l'entropia:

$$S(B) - S(A) \geq \int_{A,2}^B \frac{\delta Q}{T}$$

Se il segno dell'entropia non fosse quello, allora si sarebbe commesso uno dei seguenti tre errori:

1. Ho sbagliato i conti
2. Esiste una trasformazione che in realtà non esiste (una trasformazione adiabatica che connette due stati alla stessa temperatura).

3. Ho violato il secondo principio della termodinamica per come è stata definita l'entropia.

Si ottiene allora l'algoritmo per determinare se una trasformazione è reversibile:

$$\Delta S > \int_{A,2}^{B} \frac{\delta Q}{T} \implies \textbf{Irreversibile}$$
$$\Delta S = \int_{A,2}^{B} \frac{\delta Q}{T} \implies \textbf{Reversibile}$$

C'è un caso particolare in cui quell'integrale è molto facile: ossia se non c'è scambio di calore tra il sistema e l'ambiente e dunque per un sistema termicamente isolato $\Delta S \geq 0$. L'entropia vincola dunque l'evoluzione futura del sistema: se non scambia calore con l'ambiente esterno, allora nel futuro la sua entropia è destinata a crescere. L'entropia, che è una quantità fisica misurabile, mi permette di determinare se lo stato di un sistema si trova più avanti nel tempo oppure più indietro nel tempo. E' per questo che si dice che, dato che è un sistema chiuso, l'entropia dell'universo è destinata ad aumentare.