

Disuguaglianza di Clausius

consideriamo nuovamente un sistema S

che esegue trasformazioni termodinamiche

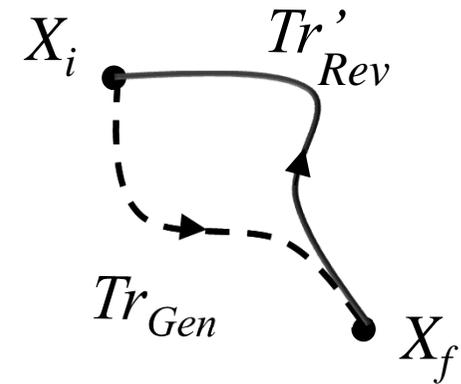
da X_i a X_f ma questa volta supporremo che

la trasformazione Tr_{Gen} da X_i a X_f possa essere

reversibile o *irreversibile*, mentre assumiamo

che la trasformazione che fa tornare il sistema nello stato iniziale X_i

sia reversibile $\rightarrow Tr'_{Rev}$



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{Tr_{Gen}}^{X_f} \frac{dQ}{T} + \int_{Tr'_{Rev}}^{X_i} \frac{dQ}{T} = \int_{Tr_{Gen}}^{X_f} \frac{dQ}{T} + \left(S(X_i) - S(X_f) \right)$$

ma $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

$$\int_{Tr_{Gen}}^{X_f} \frac{dQ}{T} + \left(S(X_i) - S(X_f) \right) \leq 0$$

$$\int_{Tr_{Gen}}^{X_f} \frac{dQ}{T} \leq - \left(S(X_i) - S(X_f) \right)$$

$$\int_{Tr_{Gen}}^{X_f} \frac{dQ}{T} \leq S(X_f) - S(X_i) \equiv \Delta S$$

$$\Rightarrow \int_{\substack{X_i \\ Tr_{Gen}}}^{X_f} \frac{dQ}{T} \leq \Delta S \quad \text{disuguaglianza di Clausius}$$

significato :

l'integrale delle quantità infinitesime di calore scambiate dal sistema,

tra gli stati X_i ed X_f divise per la temperatura alla quale avviene lo scambio e

calcolato su di una generica trasformazione da uno stato X_i ad uno stato X_f

è sempre minore della variazione di entropia se la trasformazione è irreversibile

risulta uguale alla variazione di entropia - se e solo se - la trasformazione

e' reversibile

Sistema isolato

un sistema esegue una trasformazione \mathbf{Tr} da uno stato iniziale X_i

ad uno finale X_f senza scambiare ne' calore ne' lavoro con l'esterno

➤ in altri termini il sistema e' isolato

se la trasformazione \mathbf{Tr} e' *reversibile* si ha

$$\int_{X_i}^{X_f} \frac{dQ}{T} = \Delta S$$

Tr_{Rev}

dato che il sistema non scambia calore $dQ = 0$

perciò $\int_{X_i}^{X_f} \frac{dQ}{T} = 0$ da cui $0 = S(X_f) - S(X_i)$

Tr_{Rev}

$$\Rightarrow S(X_f) = S(X_i)$$

- in un sistema isolato che esegue trasformazioni *reversibili*
l'entropia rimane costante

se la trasformazione \mathbf{Tr} fosse *irreversibile* dato che non vi e' stato scambio

di calore si avrebbe di nuovo $dQ = 0$ e quindi
$$\int_{Tr_{Irr}^{X_i}^{X_f}} \frac{dQ}{T} = 0$$

ma per le trasformazioni *irreversibili* la disuguaglianza di Clausius

afferma che
$$\int_{Tr_{Irr}^{X_i}^{X_f}} \frac{dQ}{T} < S(X_f) - S(X_i)$$

quindi si ha $0 < S(X_f) - S(X_i)$

ossia $S(X_f) - S(X_i) > 0 \Rightarrow S(X_f) > S(X_i)$

➤ in un sistema isolato che esegue
trasformazioni irreversibili
l'entropia e' sempre in aumento

ricapitolando: in un sistema *isolato* che esegua

➤ trasformazioni reversibili \Rightarrow *l'entropia rimane costante*

➤ trasformazioni irreversibili \Rightarrow *l'entropia aumenta*

se ne conclude che l'irreversibilità di una trasformazione

è una sorgente di entropia e che il grado di irreversibilità'

può essere misurato dalla variazione di entropia

che essa determina

in altri termini :

la variazione di entropia di un sistema – *isolato* – e' una misura del grado

di *irreversibilità* delle trasformazioni che avvengono al suo interno

Sistema non isolato

se il sistema interagisce con l'ambiente dobbiamo includere nel bilancio entropico

anche l'entropia dell'ambiente insieme al quale forma un sistema isolato

in questo caso il sistema nel corso della trasformazione potrebbe anche

diminuire la propria entropia ma soltanto a scapito dell' *aumento* di entropia

dell'ambiente

ricapitolando :

se un sistema termodinamico interagisce con l'ambiente compiendo

trasformazioni reversibili la sua entropia può aumentare o diminuire,

ma le sue variazioni sono esattamente compensate da quelle dell'ambiente

(trasferimenti di entropia) in modo tale da mantenere costante

l'entropia dell'universo

se invece le trasformazioni sono irreversibili l'entropia del sistema può aumentare o diminuire tuttavia le sue variazioni non sono equilibrate da quelle dell'ambiente con conseguente generazione di entropia e complessivamente si ha sempre un aumento della entropia dell' universo

fare un cenno al fatto che sia corretto o meno assumere che l'entropia sia una grandezza additiva in particolare quando i due sistemi interagiscono

Backup Slides