APPROFONDIMENTI

Capitolo 5

a cura di:
Gianni Cesini
Giovanni Latini
Fabio Polonara

ENTROPIA E 2° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

5.3.5 DISUGUAGLIANZA DI CLAUSIUS

È utile riprendere la formulazione del 2° principio, scritta come bilancio di entropia (eq. 5.4):

$$ds = \frac{\delta q}{T} + \delta s_{gen} \qquad [\text{J kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}]$$

e confrontarla con la formulazione valida per una trasformazione ideale internamente reversibile.

Per quanto visto al paragrafo precedente lungo una trasformazione internamente reversibile non c'è generazione di entropia nel sistema per cui il bilancio di entropia si scrive:

$$ds = \frac{\delta q_{\text{int\_}rev}}{T} \qquad [\text{J kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}]$$

$$\Delta s = \int \frac{\delta q_{\text{int\_}rev}}{T} \qquad [\text{J kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}]$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{int\_}rev}}{T} \qquad [\text{J K}^{-1}]$$

Poiché la generazione di entropia, per come è stata definita, è una grandezza sempre positiva, è possibile conglobare le due scritture del 2° principio della Termodinamica nella formulazione:

$$ds \geq \frac{\delta q}{T} \qquad [\text{J kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}] \qquad (5.9)$$

nota come **disuguaglianza di Clausius** (Rudolf Clausius, 1822-1888). Nella disuguaglianza di Clausius il segno di maggiore è riferito a trasformazioni irreversibili (cioè a tutte quelle realizzabili in natura) mentre il segno di uguaglianza è riferito a trasformazioni internamente reversibili.

La disuguaglianza di Clausius può essere utile nello studio delle trasformazioni cicliche. Lungo una trasformazione ciclica è:

$$\oint ds \geq \oint \frac{\delta q}{T} \qquad [\text{J kg}^{-1}\ \text{K}^{-1}]$$

Poiché l'entropia (s) è una grandezza di stato e dipende solo dal punto di inizio e di fine della trasformazione la sua variazione lungo un ciclo che riporta il sistema al punto di sistema è nulla:

$$\oint ds = 0 \qquad [\mathrm{J\ kg^{-1}\ K^{-1}}]$$

Ne consegue che:

$$\oint \frac{\delta q}{T} \leq 0 \qquad [\mathrm{J\ kg^{-1}\ K^{-1}}] \qquad (5.10)$$

con il segno di disuguaglianza che vale per i cicli irreversibili e il segno di uguaglianza che vale per i cicli reversibili.

Esempio 5.1

Si abbia un ciclo costituito dalle seguenti trasformazioni:

- trasformazione 1 → 2: adiabatica
- trasformazione 2 → 3: somministrazione di calore al sistema a temperatura costante
- trasformazione 3 → 4: adiabatica
- trasformazione 4 → 1: cessione di calore da parte del sistema, a temperatura costante

Determinare se la disuguaglianza di Clausius è soddisfatta per le seguenti condizioni:
a) 5'000 kJ sono somministrati a 1'000 K; 3'000 kJ sono ceduti a 300 K
b) 5'000 kJ sono somministrati a 1'000 K; 1'500 kJ sono ceduti a 300 K

Analisi
La disuguaglianza di Clausius si applica alle trasformazioni nelle quale c'è trasferimento di calore, verificando che il risultato sia minore o uguale a zero:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \qquad [\mathrm{J\ K^{-1}}]$$

Il calore è preso con il segno positivo se fornito al sistema e con il segno negativo se ceduto dal sistema.

Soluzione
caso a)

$$\frac{+5000}{1000} + \frac{-3000}{300} = 5 - 10 = -5 < 0 \qquad [\mathrm{J\ K^{-1}}]$$

caso b)

$$\frac{+5000}{1000} + \frac{-1500}{300} = 5 - 5 = 0 \qquad [\mathrm{J\ K^{-1}}]$$

Discussione
La disuguaglianza di Clausius è soddisfatta in entrambi i casi, ma nel caso b) il ciclo deve essere reversibile.