

Conseguenze del teorema di Clausius:

un sistema termodinamico che si trovi inizialmente in equilibrio nello stato

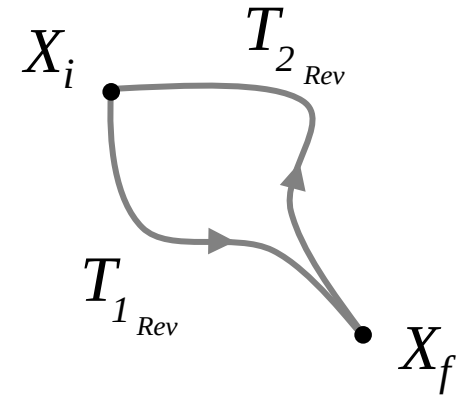
caratterizzato dalle coordinate termodinamiche X_i esegue una

trasformazione $T_{1\text{ Rev}}$ reversibile fino a raggiungere lo stato finale

di coordinate termodinamiche X_f

successivamente una diversa trasformazione

reversibile $T_{2\text{ Rev}}$ da X_f lo riporta a riassumere le coordinate iniziali X_i

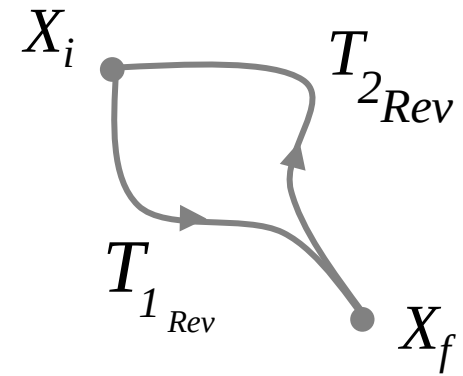


il sistema ha effettuato un ciclo reversibile dunque per il teorema di Clausius

si deve avere $\oint_{T_{Rev}} \frac{dQ}{T} = 0$

ossia $\int_{X_i, T_{1Rev}}^{X_f} \frac{dQ}{T} + \int_{X_f, T_{2Rev}}^{X_i} \frac{dQ}{T} = 0$

$\Rightarrow \int_{X_i, T_{1Rev}}^{X_f} \frac{dQ}{T} = - \int_{X_f, T_{2Rev}}^{X_i} \frac{dQ}{T}$



per quanto riguarda il secondo membro dell'uguaglianza

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = - \int_{T_2}^{T_1} \frac{dQ}{T}$$

potremmo pensare che semplicemente scambiando gli estremi di integrazione

si potrebbe cambiare di segno

⇒ ma attenzione : dQ non e' un differenziale esatto quindi non abbiamo a che fare

con un "normale" integrale e non possiamo applicare le proprietà degli integrali definiti

possiamo però sfruttare il fatto che nelle trasformazioni reversibili è possibile invertire

la trasformazione semplicemente scambiando il segno di calore e di lavoro

ma ciò vale solo e soltanto nelle trasformazioni reversibili !

➤ per le sole trasformazioni reversibili si potrà scrivere

$$-\int_{T_{2Rev}}^{X_i} \frac{dQ}{T} = -\int_{T_{2Rev}}^{X_f} \frac{d(-Q)}{T} = -\int_{T_{2Rev}}^{X_f} \frac{-dQ}{T} = +\int_{T_{2Rev}}^{X_f} \frac{dQ}{T}$$

in conclusione riesce

$$\int_{\substack{X_i \\ T_{1Rev}}}^{X_f} \frac{dQ}{T} = \int_{\substack{X_i \\ T_{2Rev}}}^{X_f} \frac{dQ}{T}$$

poiche' l'integrale di dQ/T non dipende dal percorso

se ne deduce che la grandezza dQ/T e' un differenziale esatto

al contrario di dQ che non e' un differenziale esatto (salvo in particolari trasformazioni)

in perfetta analogia con il concetto di integrale di linea di una forza conservativa

lungo un percorso chiuso se $\int_{X_i}^{X_f} \frac{dQ}{T}$ non dipende dal "cammino"

ossia dalla trasformazione T_{Rev} effettuata per andare da X_i a X_f

allora dipendera' solo dal valore che una determinata funzione delle sole

coordinate termodinamiche del sistema assume in corrispondenza di X_i ed X_f

quindi si postula l'esistenza di una nuova funzione di stato $S(X)$

dipendente dalle sole coordinate termodinamiche di un sistema termodinamico

denominata entropia e definita come:

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

Rev

nel S. I. l'entropia si misura in Joule/Kelvin

dunque oltre all'energia interna esiste una seconda funzione di stato associata
alle trasformazioni termodinamiche

Nota bene :

➤ come nel caso dell'energia interna l'entropia e' definita a meno di una costante
quindi non ne conosciamo il valore assoluto ma possiamo conoscerne la
variazione durante una trasformazione

per valutare ΔS dobbiamo calcolare l'integrale

$$\int_{\substack{X_i \\ Rev}}^{X_f} \frac{dQ}{T}$$

e possiamo farlo utilizzando qualunque tipo di trasformazione termodinamica

che connetta i due stati ma solo a patto che sia una trasformazione

reversibile

ma mentre conosciamo già' il significato dell'energia interna,
ancora dobbiamo capire quale sia il significato fisico dell'entropia

Backup Slides