# Disuguaglianza di Clausius

derivazione matematica


### Sommario

In questo documento deduciamo la disuguaglianza di Clausius, o Teorema di Clausius, in modo matematico, utilizzando l'enunciato di Kelvin-Planck del secondo principio della termodinamica e le proprietà della macchina di Carnot. Questa deduzione sostituisce la derivazione del teorema suddetto come riportato nel paragrafo 14.5, più legata all'estensione di cicli e combinazioni di tali cicli per approssimare un qualsiasi ciclo, del volume Elementi di Fisica Meccanica Termodinamica P. Mazzoldi, M. Nigro, C. Voci II edizione (Edises 2008 Napoli).


## 1 L'enunciato di Kelvin-Planck e la non esistenza del motore perfetto

L'enunciato di Kelvin-Planck del secondo principio della termodinamica afferma l'impossibilità di ottenere lavoro, prelevando calore da una sola sorgente, come unico risultato di un processo termodinamico.

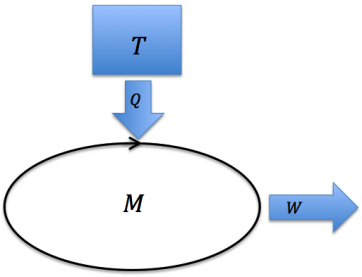


Fig. 1: Ciclo monotermo, ovvero che scambia calore con una sorgente. Per l'enunciato di Kelvin-Planck non è possibile ottenere lavoro da un ciclo termico, come unico risultato del processo, assorbendo calore da una sola sorgente. Ovvero non è realizzabile quanto riportato qui in figura, noto anche come motore perfetto.

Da ciò ne consegue, che un ciclo *monotermo*, come quello riportato in Fig. 1, non è realizzabile, pertanto le relazioni:

$$Q > 0 \qquad \text{e} \quad W > 0 \quad \text{sono impossibili.}$$

Sono accettabili solo le relazioni:

$$Q \leq 0 \qquad \text{e} \qquad W \leq 0\,. \tag{1}$$

Ovvero viene fatto del lavoro dall'esterno sulla macchina e quest'ultima scarica energia termica nella sorgente.

Al più si può ottenere, che *non si compia lavoro* ($W = 0$) e *non ci sia scambio di calore* ($Q = 0$) con la sorgente.

Se il ciclo è *reversibile*, possiamo invertirne il verso e si avrà che risulteranno cambiati di segno sia il calore che il lavoro. Il calore scambiato $Q_{inv}$ e il lavoro $W_{inv}$ rispetto ai valori nel verso iniziale saranno $Q_{inv} = -Q$ e $W_{inv} = -W$.

Nel caso di una macchina reversibile, che compia un ciclo monotermo, in cui per l'enunciato di Kelvin-Planck $Q \leq 0$ e $W \leq 0$, invertendo il verso, si otterrebbe dalla (1):

$$Q_{inv} \geq 0 \qquad \text{e} \qquad W_{inv} \geq 0\,. \tag{2}$$

Nella (2) le relazioni $Q_{inv} > 0$ e d $W_{inv} > 0$ contraddicono l'enunciato di Kelvin-Planck. Pertanto, se il ciclo è reversibile, si ha che per la (1) e per la (2) l'unica soluzione possibile per $Q$ e $W$, dove vale anche $Q = W$ è:

$$Q = 0 \;\text{ e }\; W = 0\,.$$

In conclusione per un ciclo monotermo in generale si ha:

$$Q \leq 0 \quad \text{e} \quad W \leq 0\,,$$

dove possiamo distinguere tra ciclo reversibile ed irreversibile:

$$Q = 0 \quad \text{e} \quad W = 0 \qquad \text{per un ciclo reversibile}\,,$$

$$Q < 0 \quad \text{e} \quad W < 0 \qquad \text{per un ciclo irreversibile}\,.$$

## 2 Deduzione della disuguaglianza di Clausius

Consideriamo un ciclo qualsiasi, che scambi con $N$ sorgenti, alle rispettive temperature $T_i$, i calori indicati con $Q_i$, con $i$ che va da 1 ad $N$ ( Fig. 2), e che compia complessivamente il lavoro $W_M$. Per il primo principio della termodinamica su un ciclo, che scambia calore con $N$ sorgenti:

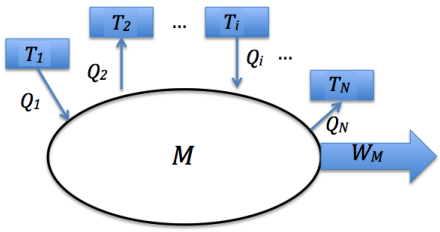


Fig. 2: Macchina termica che scambia i calori $Q_i$ con $N$ sorgenti alle temperature $T_i$ e compie il lavoro $W_M$.

$\sum Q_i = W_M$.

A questa macchina aggiungiamo $N$ macchine di Carnot $C_i$, in modo tale che ognuna scambi con la corrispondente sorgente alla temperatura $T_i$ il calore, cambiato di segno ($-Q_i$), che la sorgente scambia con la macchina $M$.

Si ha come risultato che la somma dei calori scambiati dalla sorgente $i$ alle temperatura $T_i$ risulta nulla.

Ogni macchina $C_i$ funziona in modo tale da scambiare il calore $-Q_i$ con la corrispondente sorgente $T_i$, operando come macchina termica, o frigorigena, con la sorgente suddetta ed un'altra sorgente alla temperatura $T_0$, con la quale operano tutte le macchine $C_i$.

La temperatura $T_0$ viene presa maggiore di tutte le $T_i$ delle sorgenti, solo per una descrizione grafica più chiara, come si può osservare da quanto riportato in Fig. 3, dove sono resi evidenti, con il verso del ciclo, gli esempi di macchine, che operano come motori o come frigo.

I calori scambiati con la macchina $M$ risultano di segno opposto, se riferiti alla corrispondente macchina $C_i$.

Per esempio il calore $Q_1$ è entrante in $M$, ma uscente da $C_1$, pertanto va cambiato di segno, ed infatti risulterà negativo per la corrispondente macchina $C_1$.

Anche per la macchina $C_2$, frigorigena, se il calore $Q_2$ è uscente da M, e quindi negativo, perché sia riportato in modo appropriato rispetto alla macchina frigorigena $C_2$, in quanto entrante, va preso come $-Q_2$, e infatti risulterà, come deve essere, positivo.

Il segno meno sui calori scambiati da ogni sorgente con $M$ vale per i corrispondenti calori scambiati da qualsiasi $C_i$, con la stessa sorgente $T_i$ , sia che operi come macchina termica, sia che operi come macchina frigorigena. Gli scambi di calore delle macchine di Carnot, rispetto alle singole sorgenti, vanno presi di segno opposto rispetto ai corrispondenti calori scambiati dalle sorgenti con la macchina $M$, come risulta chiaro da quanto schematizzato in Fig. 3.

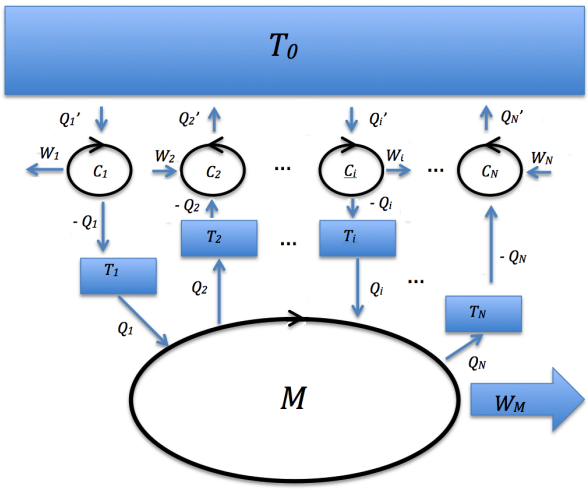


Fig. 3: Macchina termica che scambia calori $Q_i$ con $N$ sorgenti. Per ogni sorgente $i$ si utilizza un macchina di Carnot $C_i$, che scambi con la sorgente a $T_i$ il calore $-Q_i$, di segno opposto a $Q_i$.

Per ogni macchina $C_i$ vale la relazione, nota per i cicli di Carnot, tra i rapporti dei calori scambiati e le temperature corrispondenti tra le due sorgenti con cui opera, sia che funzioni

come macchina termica, che come macchina frigorigena:

$$\frac{Q_i'}{T_0} + \frac{(-Q_i)}{T_i} = 0$$

da cui si ottiene che ogni $Q_i'$ risulta:

$$Q_i' = T_0 \frac{(Q_i)}{T_i} \ . \tag{3}$$

Possiamo considerare la macchina termica $M$ e tutte le macchine di Carnot in Fig. 3 equivalente ad una macchina, che scambi il calore totale $\sum Q_i'$, che possiamo etichettare $Q_T'$, e compia il lavoro dato dalla somma del lavoro della macchina $M$ ($W_M$) e la somma di tutti i singoli lavori compiuti o subiti ($W_i$) da ogni singola macchina di Carnot $C_i$.

Possiamo considerare quindi la sommatoria di tutti i calori scambiati e dei lavori effettuati:

$$Q_T' = \sum Q_i' + \cancel{\sum -Q_i} + \cancel{\sum Q_i} = W_T = W_M + \sum W_i$$
$$Q_T' = \sum Q_i' = W_T \ .$$

Tale equivalente viene riportato in Fig. 4.

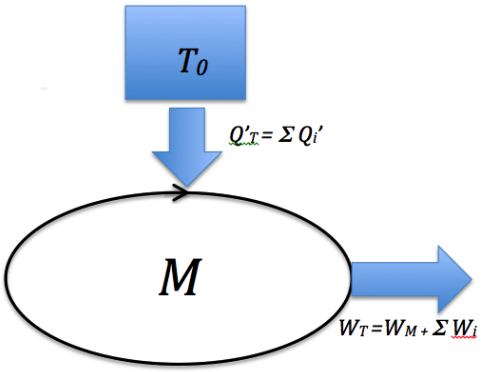


Fig. 4: Macchina termica equivalente una macchina termica $M$ che scambia calore con $N$ sorgenti $T_i$ ed $N$ macchine di Carnot $C_i$, che compensano il calore scambiato dalla macchina con le sorgenti, operando in modo opportuno tra le sorgenti $T_i$ ed una sola sorgente $T_0$, ovvero quanto schematizzato in Fig. 3.

Come risultato si ottiene un ciclo equivalente ad un ciclo monotermo, percui per l'enunciato di Kelvin-Planck solo le relazioni

$$Q_T' \leq 0 \qquad \text{e} \qquad W_T \leq 0 \ \text{ sono } \underline{\text{possibili}}. \tag{4}$$

Quindi come conseguenza della (3) e della (4):

$$Q_T' = T_0 \sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \ .$$

Dato che $T_0$ può essere solo maggiore di zero si ottiene la disuguaglianza:

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \ , \tag{5}$$

nota come *disuguaglianza di Clausius* o *Teorema di Clausius*.

Se la macchina $M$ è reversibile, dato che le macchine di Carnot $C_i$ anche lo sono, possiamo invertire il senso del processo, a avremmo che tutti i calori scambiati cambiano di segno, ma avranno lo stesso valore assoluto, come anche i lavori effettuati cambiano di segno. Quindi otterremmo che $Q'_{T_{inv}} = -Q'_T = -T_0 \sum Q_i/T_i$, ma per la relazione (4), e dato che vale sempre $W_{T_{inv}} = -W_T$, si otterrebbe:

$$Q'_{T_{inv}} \geq 0 \qquad \text{e} \qquad W_{T_{inv}} \geq 0 \ ,$$

che risulta impossibile per l'enunciato di Kelvin-Planck e quindi può essere soltanto

$$Q'_{T_{inv}} \leq 0$$

e dato che $Q'_{T_{inv}} = -T_0 \sum Q_i/T_i$ si ottiene infine anche:

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 \ . \tag{6}$$

Nel caso di una macchina $M$ reversibile la $\sum Q_i/T_i$ deve soddisfare sia la (5) che la (6), pertanto l'unica soluzione possibile risulta:

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0 \ .$$

In conclusione la *disuguaglianza di Clausius* afferma che per un qualsiasi processo termodinamico, che ritorni allo stato iniziale, quindi per un ciclo, in generale si ha:

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

dove possiamo distinguere tra ciclo reversibile ed irreversibile:

$$\sum \tfrac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{per un ciclo reversibile} \ ,$$

$$\sum \tfrac{Q_i}{T_i} < 0 \quad \text{per un ciclo irreversibile} \ .$$

Si può estendere questo risultato ad un processo, che scambi calore con un'infinità di sorgenti, tali che la $T_2 = T_1 + \mathrm{d}T$, $T_3 = T_2 + \mathrm{d}T \ \cdots \ T_N = T_{N-1} + \mathrm{d}T$ con $N \to \infty$ e $\mathrm{d}T \to 0$, pertanto il segno di sommatoria va sostituito dal segno di integrale su un ciclo.

La disuguaglianza di Clausius viene riportata nel seguente modo

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leq 0$$

dove possiamo distinguere tra ciclo reversibile ed irreversibile:

$$\oint \tfrac{\mathrm{d}Q}{T} = 0 \quad \text{per un ciclo reversibile} \ ,$$

$$\oint \tfrac{\mathrm{d}Q}{T} < 0 \quad \text{per un ciclo irreversibile} \ .$$

Questa disuguaglianza è alla base dell'introduzione della variabile di stato entropia $S$, il cui differenziale risulta proprio:

$$dS = \frac{dQ}{T} \tag{7}$$

e dell'enunciato matematico del secondo principio della termodinamica.