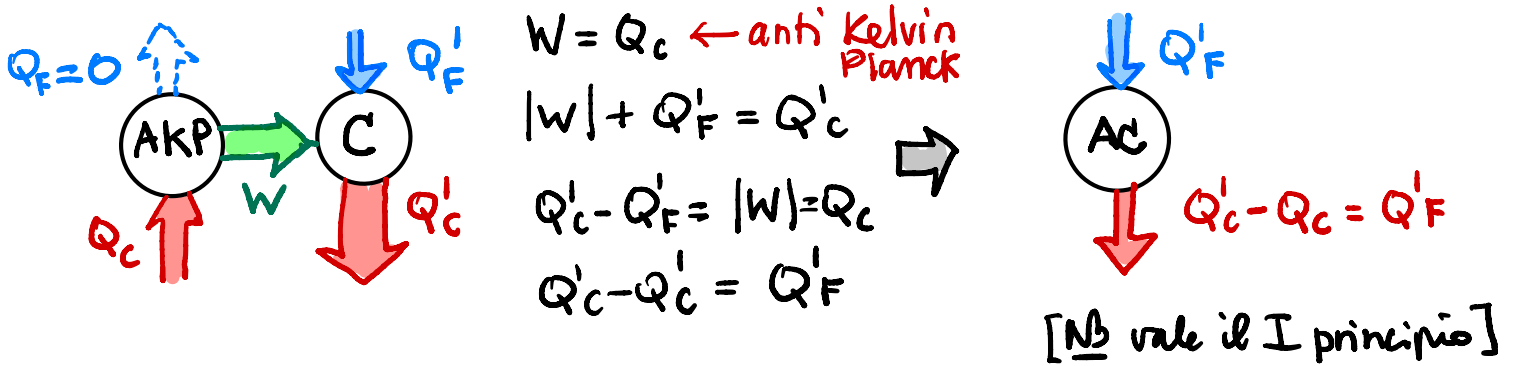


Per verificare che i due enunciati sono "la stessa cosa", è possibile usare uno schema logico secondo il quale la negazione di uno implica la negazione dell'altro, e viceversa.

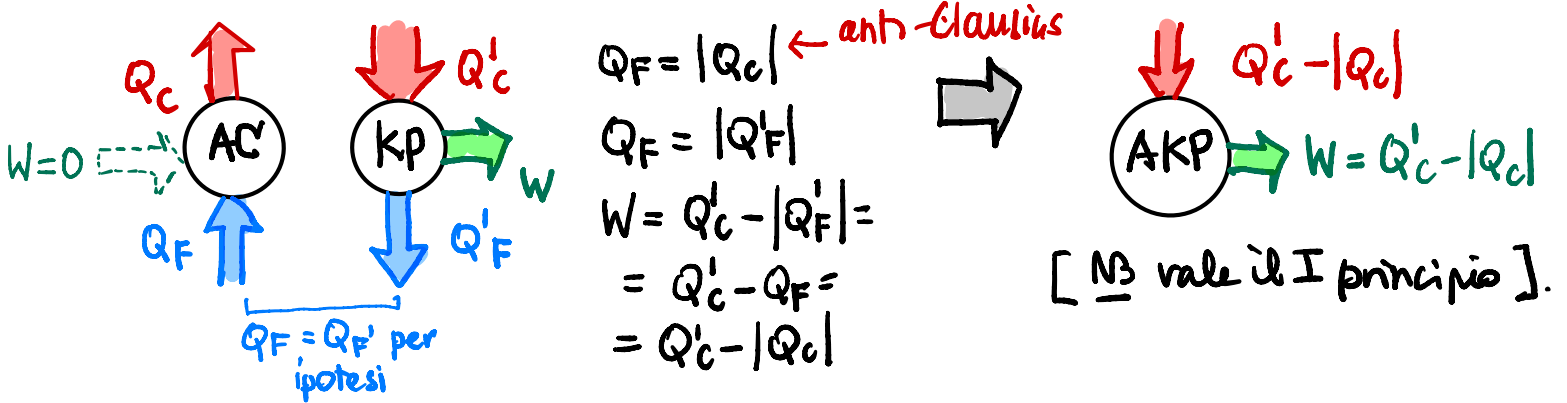
- Negazione di K-P \Rightarrow negazione di C.

Unione di "anti-Kelvin-Planck" (AKP) e frigo di Clausius (C) } Equivale a costruire un frigorifero "anti-Clausius" (AC)



- Negazione di C \Rightarrow negazione di K-P.

Unione di "anti-Clausius" e macchina Kelvin-Planck: } Equivale a costruire una macchina "anti-Kelvin-Planck".



Si deduce che gli enunciati di Clausius e Kelvin-Planck sono formulazioni differenti ma, al contempo, equivalenti di un unico principio fisico (il II principio della termodinamica, appunto).

Si arriva al punto essenziale del discorso sulla (non) spontaneità dei processi naturali. Si tratta degli unici fenomeni che si possono osservare (avengono realmente) e vengono detti **IRREVERSIBILI**: sono tali da non violare il II principio (indipendentemente dal I principio: l'energia si conserva sempre e comunque) e dunque non contraddicono l'enunciato di Kelvin-Planck e quello di Clausius. Sono inoltre Spontanei ("partono" da soli, liberamente).

L'irreversibilità è in questo senso indice di asimmetria nella direzione di accadimento della trasformazione: la conversione di lavoro in calore è permessa (anche se fosse l'unico effetto), quella "all'incastro", di calore in lavoro, non lo è, non almeno senza altri effetti. Altrimenti si va contro il II principio nella forma di Kelvin-Planck. Analogamente, il passaggio di calore guidato da un salto di temperatura è permesso (anche se fosse l'unico effetto) nella direzione a senso unico da "caldo" a "freddo"; però "all'incastro" no, non almeno senza un lavoro esterno. Altrimenti si va contro il II principio nella forma di Clausius.

A livello più "fondamentale", meccanico e microscopico, questa asimmetria non è presente: tutti i processi sono reversibili o, equivalentemente, possono accadere ugualmente "all'indietro nel tempo". L'irreversibilità si manifesta qui a livello macroscopico, termodinamico: il II principio è la prima (e unica) legge di natura che definisce una « direzione del tempo » e il motivo viene chiarito solo con un'interpretazione statistica dei processi secondo l'approccio di Boltzmann che verrà accennato più avanti.

Per capire (e poi quantificare) meglio l'irreversibilità naturale dei fenomeni si parte dalla loro realizzazione ideale, che si basa sulla definizione di REVERSIBILITÀ.

Per definire rigorosamente un processo fisico come eventualmente reversibile è necessario chiarire quali sono i protagonisti: oltre al sistema che subisce la trasformazione, si deve tenere conto di un "ambiente" esterno fatto da corpi che interagiscono termicamente e/o in altro modo (con forze di varia natura) con il sistema stesso. Ci potranno essere anche altri oggetti esterni al sistema che nella trasformazione in corso non interagiscono con il sistema stesso.



Chiamiamo « universo » (termodinamico) l'unione di questi tre gruppi.

Una trasformazione dallo stato (1) allo stato (2) del sistema si dice reversibile quando è possibile tornare dallo stato (2) allo stato (1) invertendo tutti gli scambi termici e meccanici avvenuti all'andata (si cambiano i segni a calori e lavori) senza dover chiamare in causa altro oltre alle parti di ambiente già utilizzate.

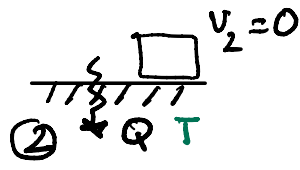
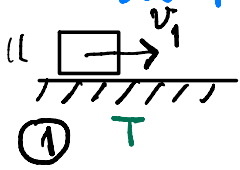
Una trasformazione si dice irreversibile quando le richieste per la reversibilità non possono essere realizzate - ovvero quando per « tornare indietro » bisogna coinvolgere "altro" oltre all'ambiente esterno al sistema.

L'irreversibilità - spontaneità o "asimmetria" - di un processo è inquadrabile e descrivibile alla luce degli enunciati del II principio.

Tipicamente (ma non esclusivamente) si parla di irreversibilità meccanica quando vi sono forze di varia natura che causano trasformazioni dissipative di lavoro in calore, come nel caso di attriti, turbolenze, mescolamenti; si parla di irreversibilità termica quando vi sono sbalzi di temperatura che innescano nel sistema o tra di esso e l'ambiente esterno dei flussi termici.

Nel primo caso, l'inversione del processo condurrebbe alla violazione del II principio secondo l'enunciato di Kelvin-Planck:

arresto per attrito di un corpo inizialmente in moto



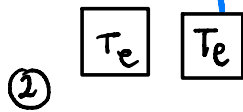
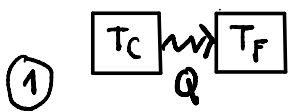
il blocco si ferma per attrito con conversione totale
 $W = E_{K1} = \frac{1}{2}mv_1^2 \rightarrow Q$

Per riportare il sistema allo stato iniziale si deve trasformare la quantità di energia $\frac{1}{2}mv_1^2$ a partire da Q estratta dall'ambiente.

Non lo si può fare se non si introduce un secondo serbatoio a temperatura minore di quella d'equilibrio T, come richiesto dall'enunciato di Kelvin-Planck del II principio.

Nel secondo caso, l'inversione del processo condurrebbe alla violazione del II principio secondo l'enunciato di Clausius:

scambio termico da un corpo a temperatura T_C a uno a temperatura $T_F < T_C$



i corpi si portano alla temperatura di equilibrio T_e , $T_F < T_e < T_C$

Per riportare il sistema allo stato iniziale si deve invertire il flusso di calore raffreddando un corpo a favore dell'altro.

Non lo si può fare se non si introduce un motore che lavorando realizza una macchina frigorifera, come richiesto dall'enunciato di Clausius del II principio.

Altri processi irreversibili sono comunque riconducibili a questo schema:

Per esempio, se l'espansione libera di Joule di un gas ideale fosse reversibile, vorrebbe dire che, dopo aver fatto lavorare il gas in una espansione quasi-statica isoterma con produzione di lavoro per estrazione di calore dal serbatoio, sarebbe possibile chiudere il ciclo con una compressione libera ($W=0, Q=0$) cioè un'espansione libera rovescia.

Questo realizza una macchina anti-Kelvin-Planck!

Per assicurare la reversibilità di una trasformazione è idealmente necessario quindi, oltre a procedere sempre quasi-staticamente, non avere forme di attrito o altre dissipazioni interne/esterne al sistema.

Quindi: un processo con dissipazioni e/o condizioni di non quasi-staticità è irreversibile. La domanda è ora « quanto è irreversibile? », ovvero quanto è lontano dalla condizione ideale di reversibilità?

Per rispondere alla domanda, ovvero per introdurre qualche strumento che misuri l'irreversibilità del processo, ci si deve avvalere di una serie di teoremi/idee relative al confronto tra funzionamento ideale (reversibile) e reale (irreversibile) di un apparato di riferimento.

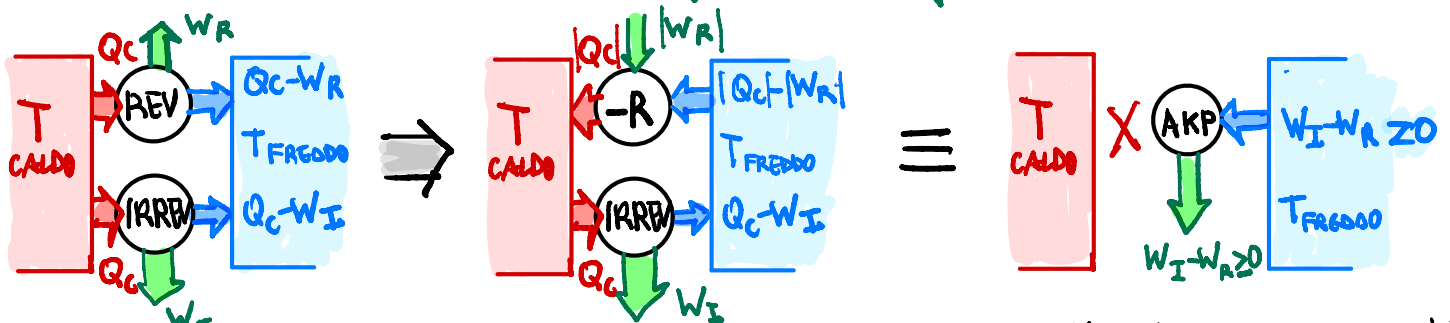
A questo scopo si ritorna alla macchina termica basata su due serbatoi termici ideali, realizzata dal ciclo di Carnot, il cui rendimento era stato calcolato esattamente per il gas ideale.

Consideriamo ora il caso più generale di « macchina di Carnot » che opera tra due temperature qualsiasi di una sostanza non meglio specificata, ovvero non necessariamente basata sul gas ideale.

Vogliamo rendere il suo rendimento il maggiore possibile.

Dimostriamo ora che la macchina termica operante tra due serbatoi con maggiore rendimento è quella che ha funzionamento reversibile.

Ci avviciniamo per assurdo, ovvero ipotizzando che tutte le macchine bi-termiche irreversibili abbiano rendimento più grande della macchina reversibile tra le stesse due temperature di funzionamento.



Per assurdo $\eta_I \geq \eta_R \iff W_I \geq W_R$

[Q_C è lo stesso per le due macchine]

Si come R è reversibile
La trasformiamo in un
frigorifero

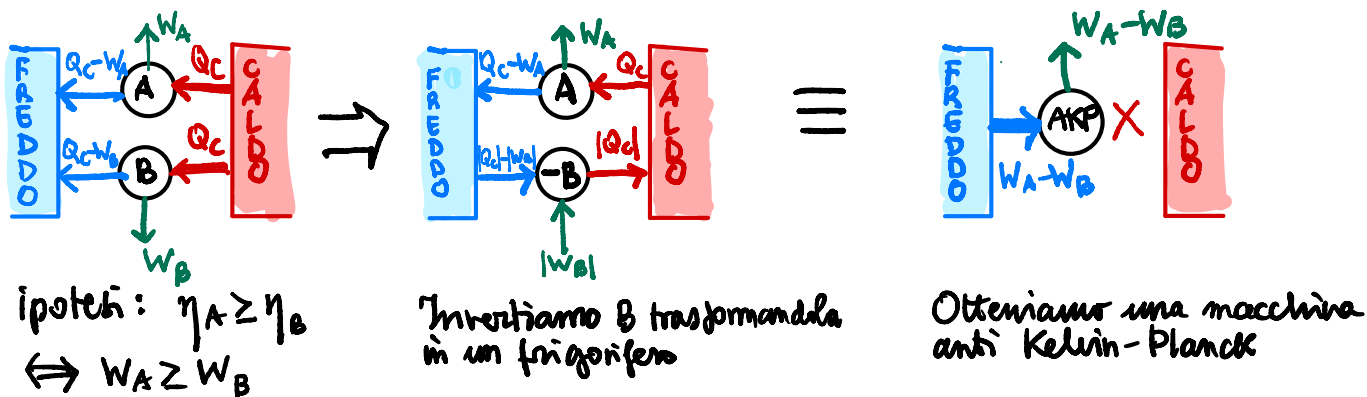
Obteniamo una macchina
monoterma, contro il
II principio (Kelvin-Planck)

L'ipotesi per assurdo va quindi scartata: $\eta_A \geq \eta_B$, tra tutte le macchine bitermiche quelle con maggiore rendimento è quella che opera reversibilmente in tutte le sue fasi di funzionamento:

questo è l'enunciato del teorema di Carnot. (dati due serbatoi)

Come importante aggiunta ("collaio") a questo teorema, otteniamo che tutte le macchine (di qualsiasi natura) che operano reversibilmente tra due serbatoi qualsiasi hanno lo stesso rendimento che, quindi, è anche quello massimo.

Similmente a come fatto prima:



Si deve respingere l'ipotesi $\Rightarrow \eta_A \leq \eta_B$. Però si può rifare la stessa dimostrazione invertendo $A \leftrightarrow B$ per cui risulterebbe $\eta_A \geq \eta_B$. Dunque dev'essere $\eta_A = \eta_B$.

Tutte le macchine bitermiche reversibili hanno lo stesso rendimento ed è anche quello massimo.

Scegliamus come macchina bitermica reversibile quella basata sul gas ideale per il quale già si era calcolato che

$$\eta = \eta_{\text{CARNOT}} = \eta_{\text{REV}} = 1 - \frac{T_{\text{FREDDA}}}{T_{\text{CALDA}}}$$

Per il teorema di Carnot questo è anche il massimo rendimento di qualunque macchina bitermica che opera reversibilmente, a prescindere dalla sostanza / sistema utilizzato per il funzionamento del ciclo termodinamico.

Il risultato appena ottenuto viene anche utilizzato per introdurre una definizione ASSOLUTA di temperatura (misurata secondo la scala kelvin già introdotta per la temperatura empirica basata sul termometro a gas ideale).

Si parte dal fatto che qualsiasi macchina reversibile operante tra due serbatoi termici ha rendimento espresso come

$$\eta_{REV} = 1 - \frac{|Q_{OUT}|_{REV}}{|Q_{IN}|_{REV}} \quad \left(\text{lasciamo per generalità i valori assoluti dei calori} \right)$$

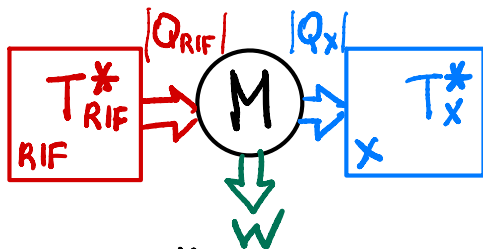
e dunque non dipende da nessun dettaglio della macchina ma solamente dai calori scambiati con i termostati i quali, a loro volta, dipendono solamente dalle loro temperature (sono serbatoi ideali!).

Scegliamo una macchina di Carnot e allora il rapporto tra i calori è misurato dal rapporto tra le temperature dei serbatoi secondo la relazione

$$\frac{|Q_{OUT}|_{REV}}{|Q_{IN}|_{REV}} = \frac{T_{BASSA}}{T_{ALTA}}$$

dove le temperature qui sono misurate empiricamente, per esempio con un termometro a gas ideale.

Se ora dobbiamo misurare la temperatura di un corpo arbitrario X, ci procuriamo un secondo corpo di « calibratore » o di « riferimento » alla temperatura T_{RIF} (che scegliamo noi) e facciamo funzionare la macchina reversibile tra questi due corpi:



qui supponiamo per esempio che il corpo di riferimento sia a temperatura maggiore di X

Notare l'asterisco T^* :

indichiamo le temperature "assolute" dei due corpi con T_x^* e T_{RIF}^* come quelle grandezze che sono fissate esclusivamente dallo stato termico dei corpi (i serbatoi ideali) e sono, grazie al teorema di Carnot, indipendenti dal funzionamento delle macchine, per cui

$$T_x^* / T_{RIF}^* = |Q_x|_{REV} / |Q_{RIF}|_{REV} \quad \text{ovvero} \quad T_x^* = T_{RIF}^* \cdot \frac{|Q_x|_{REV}}{|Q_{RIF}|_{REV}}$$

Ora prendiamo arbitrariamente (e convenientemente) come corpo di riferimento acqua pura al punto triplo e fissiamo per definizione $T_{RIF}^* = 273.16 \text{ K}$ e scriviamo che la temperatura ASSOLUTA (che non dipende più da nessun termometro ma dal funzionamento ideale di una macchina bitermica) è data da

$$T_x^* = 273.16 \text{ K} \cdot \frac{|Q_x|_{REV}}{|Q_{PT, H_2O}|_{REV}}$$

Cose da notare/ricordare:

- T^* è assoluta perché dipende solo da $\eta_{REV} = \eta_{CARNOT}$ e quindi non dipende da altri dettagli;
- T^* assoluta e T empirica usano la stessa scala assoluta Kelvin e dunque sono uguali numericamente. Le indichiamo da qui in avanti con lo stesso simbolo T ;
- le scale sono uguali proprio per il teorema di Carnot, $\frac{T_A}{T_B} = \frac{T_A^*}{T_B^*}$; (i calori stanno sempre nello stesso rapporto)
- per raggiungere, definire e misurare $T = 0 \text{ K}$ si dovrebbe usare una macchina monoterna [$Q_x = 0$], con rendimento $\eta_{REV} = 1$; il II principio non lo permette.

Però con la T assoluta la misura può essere pensata anche per T vicina a 0 K , cosa che in generale non è permessa dai termometri "empirici".