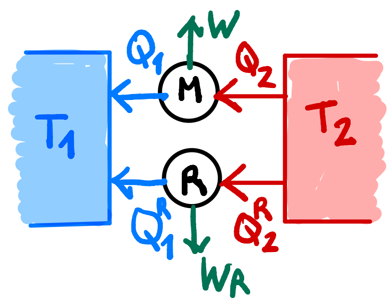
Adesso abbiamo tutti gli ingredienti per costruire una procedura di « misura dell'irreversibilità » di una trasformazione, il che equivale a rendere in modo quantitativo il II principio della termodinamica.

Primo passo: generalizziamo il teorema di Carnot quando il sistema è a contatto con un numero arbitrario di serbatoi.

Anzitutto otteniamo un' importante disuguaglianza quando la macchina ciclica (non necessariamente reversibile!) opera tra due serbatoi termici:

M è una macchina ciclica arbitraria (non necessariamente reversibile) e R è reversibile:



per ipotesi $T_1 < T_2$

Per il teorema di Carnot $\eta_M \leq \eta_{CARNOT} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$; dalla definizione di rendimento $\eta_M = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$ (NB: $Q_1 < 0$)

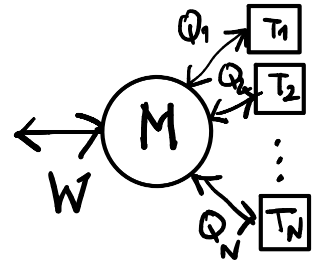
per cui $1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \Leftrightarrow$

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0}$$

Notare che questo risultato è conseguenza diretta del teorema di Carnot che, a sua volta, è espressione del II principio della termodinamica.

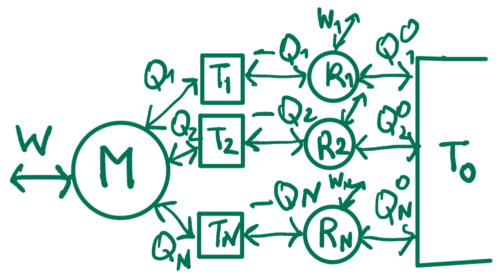
Osserviamo che la disuguaglianza diventa $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ (REV) se la macchina ciclica M è reversibile: ci sta confermando che il calore ceduto (Q_1) ha un valore minimo (per il II principio) e dunque il lavoro prodotto ha un valore massimo per ciclo.

Vediamo cosa succede se la macchina M generica può scambiare calore con un numero arbitrario N di serbatoi termici alle temperature T_i



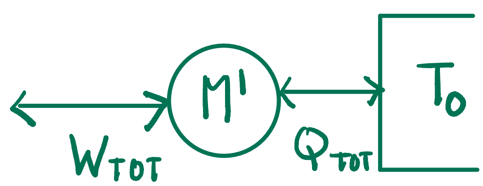
(eventualmente $N \to \infty$ con T distribuite con continuità); la macchina, a seconda di come opera, può essere produttiva ($W>0$) o frigorifera ($W<0$).

Aggiungiamo a questo sistema N macchine reversibili R_k bitermiche (di Carnot) che operano tra gli N serbatoi e su un unico altro serbatoio a temperatura T_0. Per costruzione, queste macchine reversibili scambiano calori Q_k con gli N termostati che



sono uguali e opposti ai calori che la macchina principale "M" scambia con questi stessi termostati (come disegnato).

La macchina equivalente a questa «supermacchina» è data da un sistema ciclico non necessariamente reversibile che opera su un singolo serbatoio T_0



perché i termostati T_k per costruzione hanno bilancio termico nullo.

Il bilancio energetico è

$$W_{TOT} = W + \sum_k W_k$$
$$\parallel$$
$$Q_{TOT} = \sum_k Q^0_k$$

e la macchina è monoterma per cui, visto l'enunciato KP del II principio, deve convertire il lavoro in calore, negativi:

$$W_{TOT} = Q_{TOT} \leq 0 .$$

All'interno della macchina M' ci sono le N macchine reversibili di Carnot R_K bitermiche (tra T_K e T_0) per le quali valgono quindi le relazioni

$$Q_K^0/T_0 = Q_K/T_K$$

[le macchine R_K scambiano i calori Q_K^0 e $-Q_K$ per costruzione!]

e quindi $$Q_{TOT} = \sum_K Q_K^0 = T_0 \sum_K \frac{Q_K}{T_K} \leq 0$$ con $T_0 \geq 0 \Rightarrow$

$$\boxed{\sum_K \frac{Q_K}{T_K} \leq 0}$$

che, come si vede, generalizza la disegualianza per la macchina generica ciclica ma solamente bitermica.

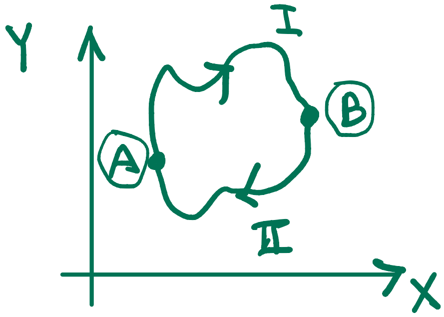
Notare che, se la M fosse reversibile, si potrebbero invertire i segni di tutti i calori scambiati ma continuerebbe a essere $\sum_K Q_K/T_K \leq 0$ e dunque l'unica possibilità è che, in caso di funzionamento reversibile di M, deve valere $\sum_K Q_K/T_K = 0$.

È importante anche immaginare la situazione nella quale la macchina scambia calori con una continuità di serbatoi termici con distribuzione continua di temperatura (e scambi infinitesimi di calore). Le relazioni appena ottenute si riscrivono in termini di integrali invece che di somme discrete:

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \text{[sul ciclo di funzionamento]} \qquad \oint \frac{\delta Q^{REV}}{T} = 0 \quad \text{per cicli reversibili}}$$

Queste sono le espressioni per la disegualianza e teorema di Clausius e, di fatto, formalizzano il II principio: dobbiamo capire come.

Questo teorema serve per introdurre una nuova funzione di stato delle coordinate di un qualunque sistema termodinamico all'equilibrio. Per farlo si parte dall'uguaglianza di Clausius che afferma matematicamente di fatto la indipendenza dal cammino, purché reversibile, del differenziale $\delta Q/T$. Infatti:



A e B sono stati di equilibrio e I, II due cammini reversibili: I va da A a B, II da B ad A. Così costruiscono un ciclo reversibile.

Per l'uguaglianza di Clausius

$$0 = \oint \frac{\delta Q^{REV}}{T} = \int_{A\,(I)}^{B} \frac{\delta Q^{REV}}{T} + \int_{B\,(II)}^{A} \frac{\delta Q^{REV}}{T} = \int_{A\,(I)}^{B} \frac{\delta Q^{REV}}{T} - \int_{A\,(II)}^{B} \frac{\delta Q^{REV}}{T}$$

(perché i calori possono essere cambiati di segno nel processo reversibile)

$$\Rightarrow \int_{A\,(I)}^{B} \frac{\delta Q^{REV}}{T} = \int_{A\,(II)}^{B} \frac{\delta Q^{REV}}{T}$$

, e questo vale per qualunque cammino reversibile tra A e B.

$\Rightarrow \displaystyle\int_A^B \frac{\delta Q^{REV}}{T}$ non dipende dal cammino $\Leftrightarrow \dfrac{\delta Q^{REV}}{T}$ è un differenziale esatto della funzione di stato <u>entropia S</u>, definita quindi da

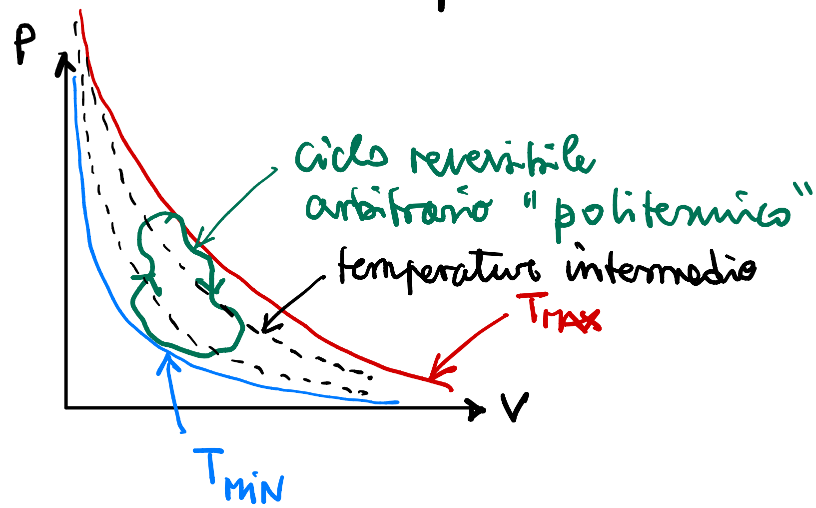
$$\boxed{dS = \delta Q^{REV}/T}$$

e vale di conseguenza che $\Delta S = S(B) - S(A) = \displaystyle\int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$.

Si osservi che in generale δQ^{REV} <u>NON</u> è un differenziale esatto (Q^{REV} dipende dal processo!) ma $\delta Q^{REV}/T$ lo è.

S ha dimensioni $[ML^2T^{-2}/\Theta]$ e si misura in J/K nel S.I. E' una grandezza ESTENSIVA ed è definita a meno di una costante additiva arbitraria.

Corollario interessante della disuguaglianza di Clausius nel confronto tra macchine cicliche che operano reversibilmente tra due o più serbatoi termici.



$$\eta = 1 - \frac{\sum_i |Q_i^{OUT}|}{\sum_i Q_i^{IN}} \,,$$

$Q_i = Q_i^{IN} - |Q_i^{OUT}|$ sono i calori scambiati (reversibilmente) alle temperature intermedie T_i.

Definiamo le temperature estreme di funzionamento

$$T_{MAX} = \max\{T_i\} \,, \quad T_{MIN} = \min\{T_i\}$$

e applichiamo la disuguaglianza di Clausius

$$0 \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = \sum_i \frac{Q_i^{IN}}{T_i} - \sum_i \frac{|Q_i^{OUT}|}{T_i} \geq \frac{\sum_i Q_i^{IN}}{T_{MAX}} - \frac{\sum_i |Q_i^{OUT}|}{T_{MIN}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\sum_i |Q_i^{OUT}|}{\sum_i Q_i^{IN}} \geq \frac{T_{MIN}}{T_{MAX}} \Leftrightarrow \eta = 1 - \frac{\sum_i |Q_i^{OUT}|}{\sum_i Q_i^{IN}} \leq 1 - \frac{T_{MIN}}{T_{MAX}} = \eta^{CARNOT}_{estremo} \,.$$

Quindi il rendimento della macchina politermica reversibile è sempre <u>inferiore</u> a quello della macchina di Carnot che opera tra le due temperature estreme.

Per il frigorifero reversibile politermico vale il contrario: il suo COP è sempre maggiore di quello del frigo di Carnot!