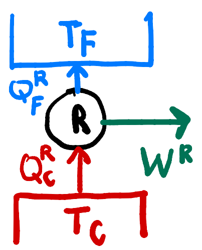
L'entropia permette anche un confronto quantitativo tra macchine termiche che operano in modo irreversibile tra due serbatoi assegnati. Ce lo si deve aspettare perché una macchina bitermica irreversibile non può che portare complessivamente a un aumento (ciclico) dell'entropia dell'universo causato, in ultima analisi, dall'«eccesso» di calore ceduto al serbatoio caldo rispetto al caso di funzionamento reversibile (il calore ceduto è il più piccolo possibile compatibile con la disuguaglianza di Clausius):



rendimento e teorema di Carnot

$$\eta_R = 1 - \frac{|Q_F^R|}{Q_C^R} = 1 - \frac{T_F}{T_C} \iff \frac{|Q_F^R|}{T_F} = \frac{Q_C^R}{T_C} \qquad \left[\frac{Q_C^R}{T_C} + \frac{Q_F^R}{T_F} = 0, \ \text{Clausius} \right]$$

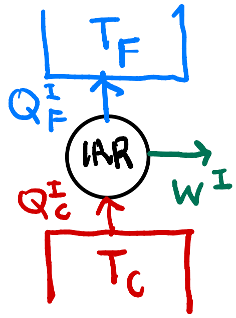
Il bilancio dell'entropia è $\Delta S_{univ} = \Delta S_{macchina} + \underbrace{\Delta S_F + \Delta S_C}_{\text{AMBIENTE}}$

con $\Delta S_{macchina} = 0$ (opera ciclicamente) e

$$\Delta S_F = Q_F^R / T_F, \quad \Delta S_C = -Q_C^R / T_C \Rightarrow \Delta S_{univ} = 0$$

La macchina reversibile, in quanto tale, può essere «rovesciata» nel funzionamento: a spese del lavoro esterno $-W$ si potrà spostare calore da T_F a T_C.

Se però la macchina è «reale» ci saranno dei processi dissipativi / irreversibili che modificano – diminuendolo – il suo rendimento. L'effetto è misurato dalla disuguaglianza di Clausius a partire da questo confronto:



Si può immaginare che sia $Q_C^R = Q_C^I \equiv Q_C$ (stesso calore immesso nelle macchine per ciclo di funzionamento)

$$\Rightarrow \eta_I = 1 - \frac{|Q_F^I|}{Q_C} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{teorema di Carnot}}}{\leq} \eta_R = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

$$\Leftrightarrow \frac{|Q_F^I|}{T_F} \geq \frac{Q_C}{T_C}$$ [che è la disuguaglianza di Clausius, $Q_C/T_C + Q_F^I/T_F \leq 0$]

Complessivamente $\Delta S_{univ} = \Delta S_{macchina} + \Delta S_{serbatoi} =$

$= \Delta S_{serbatoi}$ ($\Delta S_{macchina} = 0$ perché è ciclica)

$$\Rightarrow \Delta S_{univ} = \frac{|Q_F^I|}{T_F} - \frac{Q_C}{T_C} \geq 0$$ per irreversibilità di funzionamento (è il II principio!)

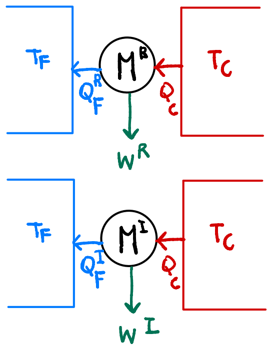
Possiamo confrontare i lavori: $W^R = \eta_R Q_C$, $W^I = \eta_I Q_C$

$$\Rightarrow W^R - W^I = (\eta_R - \eta_I) Q_C = \left[1 - \frac{T_F}{T_C} - 1 + \frac{|Q_F^I|}{Q_C}\right] Q_C = |Q_F^I| - T_F \cdot \frac{Q_C}{T_C} =$$

$$= T_F \left[\frac{|Q_F^I|}{T_F} - \frac{Q_C}{T_C}\right] = \Delta S_{univ} \cdot T_F = |Q_F^I| - |Q_F^R|$$

ovvero la macchina irreversibile "spreca" l'eccesso termico sul serbatoio freddo pari a $\Delta S_{univ} \cdot T_F$ rispetto la macchina reversibile ideale che è detta energia degradata. Non si può semplicemente ribaltare la macchina per recuperare questa energia come nel caso reversibile: servirebbe un altro termostato più freddo!

Questo fatto è formalizzato calcolando esplicitamente i vari contributi termici ai due serbatoi provando a "tornare indietro" con un frigorifero ideale (reversibile) di Carnot



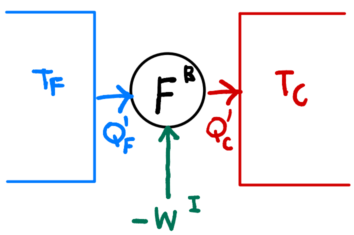
Come appena visto, possiamo scrivere le relazioni

$$W_I = W_R - T_F \Delta S_{univ} = \eta_R Q_C - T_F \Delta S_{univ}$$

$$|Q_F^I| = |Q_F^R| + T_F \Delta S_{univ}$$

dove $\Delta S_{univ} = \dfrac{|Q_F^I|}{T_F} - \dfrac{Q_C}{T_C} \geq 0$ per irreversibilità di M^I

Usiamo il "miglior frigo possibile" per provare a riportare il calore ceduto a T_F verso T_C utilizzando tutto il lavoro prodotto dalla M^I, cioè W_I.



Dalla definizione di $COP = \dfrac{T_F}{T_C - T_F} = \dfrac{Q'_F}{|W^I|}$

$$Q'_F = COP \cdot |W_I| = \frac{T_F}{\Delta T}|W_I|$$

$$|Q'_C| = Q'_F + |W_I| = \frac{T_C}{\Delta T}|W_I|$$

Osserviamo che nel caso di macchina reversibile risulta che

$(Q'_F)_{REV} = \dfrac{T_F}{\Delta T}|W_R| = Q_F^R$, $(Q'_C)^{REV} = \dfrac{T_C}{\Delta T}|W_R| = Q_C$ (si può "tornare indietro"). Se però la macchina è irreversibile allora il processo completo (andata e ritorno) equivale a questi trasferimenti netti (residui)

su T_C : $|Q'_C - Q_C| = \left|\dfrac{T_C}{\Delta T}|W_I| - Q_C\right| = \left|\dfrac{T_C}{\Delta T}\left[\eta_R Q_C - T_F \Delta S_{univ}\right] - Q_C\right| =$

$= \left|Q_C\left[\eta_R \dfrac{T_C}{\Delta T} - 1\right] - \dfrac{T_C T_F}{\Delta T}\Delta S_{univ}\right| = \boxed{\dfrac{T_C T_F}{T_C - T_F}\Delta S_{univ}}$

su T_F : $Q_F^I - Q'_F = Q_C - W_I - \dfrac{T_F}{\Delta T} W_I = Q_C - W_I \cdot T_C/\Delta T =$

$= Q_C - (\eta_R Q_C - T_F \Delta S_{univ}) T_C/\Delta T = \boxed{\dfrac{T_C T_F}{T_C - T_F}\Delta S_{univ}}$.

Quindi nel ciclo completo $(M_I + F_R)$ non tutto il calore ceduto a T_F all'andata ritorna a T_C: il lavoro complessivo a bilancio è nullo, perché tutto quello prodotto da M_I è stato usato da F_R ma resta che T_C ha perso $Q_{RES} = \dfrac{T_C T_F}{T_C - T_F}\Delta S_{univ}$ che è stato guadagnato da T_F.

Ma non c'è più lavoro per recuperare anche questo Q_{RES}!