

TERMODINAMICA

Prof. Chiuri Rocco

Temperatura e dilatazione termica

Il **'grado di calore'** di un corpo è relativo alla sensazione di caldo e di freddo.

Tale sensazione è soggettiva, perché dipende dalla differenza del grado di calore tra il corpo da analizzare e lo strumento di misura e per la sua misurazione è necessario che si instauri tra di essi **l'equilibrio termico**.

Pertanto, tale osservabile si descrive con una grandezza fisica chiamata **temperatura**, che è misurata da uno strumento (il termometro) tarato, di solito tra il punto di congelamento e quello di ebollizione dell'acqua.

Un termometro analogico sfrutta il fenomeno della **dilatazione termica** dei corpi, che mette in relazione la variazione delle dimensioni del corpo alla variazione della sua temperatura:

$$L = L_0(1 + \alpha\Delta T)$$

$$S = S_0(1 + 2\alpha\Delta T)$$

$$V = V_0(1 + 3\alpha\Delta T)$$

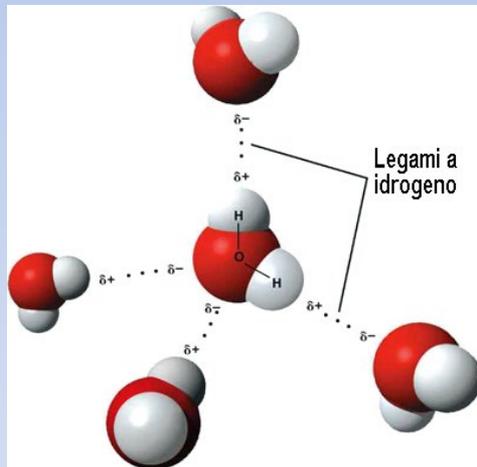
dove α si chiama **coefficiente di dilatazione termica lineare** e dipende dal materiale di cui è composto il corpo.

| Materiale | Coefficiente di dilatazione lineare, α (C°) ⁻¹ | Coefficiente di dilatazione volumica, β (C°) ⁻¹ |
|--|--|--|
| <i>Solidi</i> | | |
| Alluminio | 25×10^{-6} | 75×10^{-6} |
| Ottone | 19×10^{-6} | 56×10^{-6} |
| Ferro o acciaio | 12×10^{-6} | 35×10^{-6} |
| Piombo | 29×10^{-6} | 87×10^{-6} |
| Vetro (pyrex) | 3×10^{-6} | 9×10^{-6} |
| Vetro | 9×10^{-6} | 27×10^{-6} |
| Quarzo | 0.4×10^{-6} | 1×10^{-6} |
| Cemento e mattoni | $\approx 12 \times 10^{-6}$ | $\approx 36 \times 10^{-6}$ |
| Marmo | $1.4-3.5 \times 10^{-6}$ | $4-10 \times 10^{-6}$ |
| <i>Liquidi</i> | | |
| Benzina | | 950×10^{-6} |
| Mercurio | | 180×10^{-6} |
| Alcol etilico | | 1100×10^{-6} |
| Glicerina | | 500×10^{-6} |
| Acqua | | 210×10^{-6} |
| <i>Gas</i> | | |
| Aria (e molti altri gas a pressione atmosferica) | | 3400×10^{-6} |

Comportamento anomalo dell'acqua

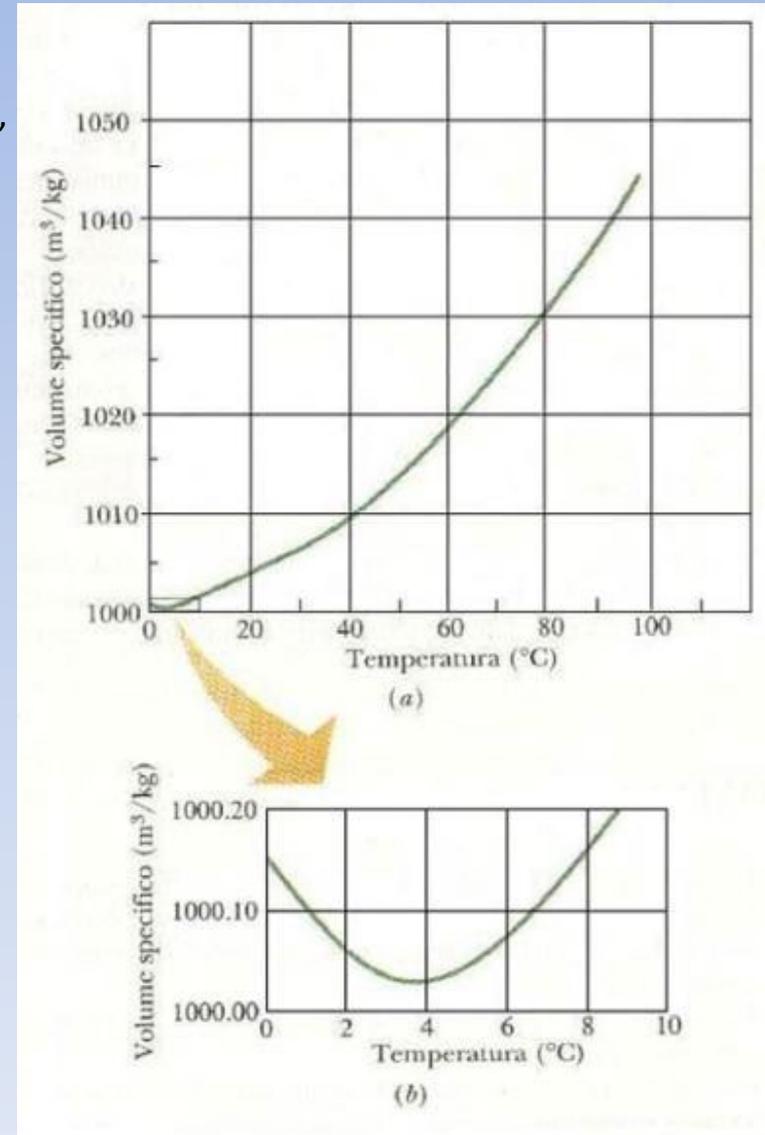
L'acqua, al contrario delle altre sostanze solide o fluide, non sempre diminuisce il suo volume al diminuire della temperatura. Infatti, **intorno a 4°C la relazione tra volume e temperatura si inverte**, producendo un effetto del tutto singolare: la **densità del ghiaccio** risulta **minore** di quella **dell'acqua liquida**!

La ragione di tale comportamento risiede nei legami intermolecolari dell'acqua: i **legami a idrogeno**.



I legami a idrogeno si forma in tutti e due gli stadi; allo stadio solido però la costruzione interna dell'atomo non è più mobile ed è per questo che gli spazi interni alla struttura sono maggiori. Questo fa aumentare il volume del ghiaccio, rispetto alla stessa quantità d'acqua, ma fa diminuire la densità, permettendo al ghiaccio di galleggiare sull'acqua.

Il ghiaccio che si forma, per effetto della diminuzione della temperatura dell'aria esterna, permette all'acqua sottostante di rimanere ad una temperatura inferiore al punto di congelamento, quindi allo stato liquido. Ciò ha innumerevoli implicazioni sulle forme di vita.

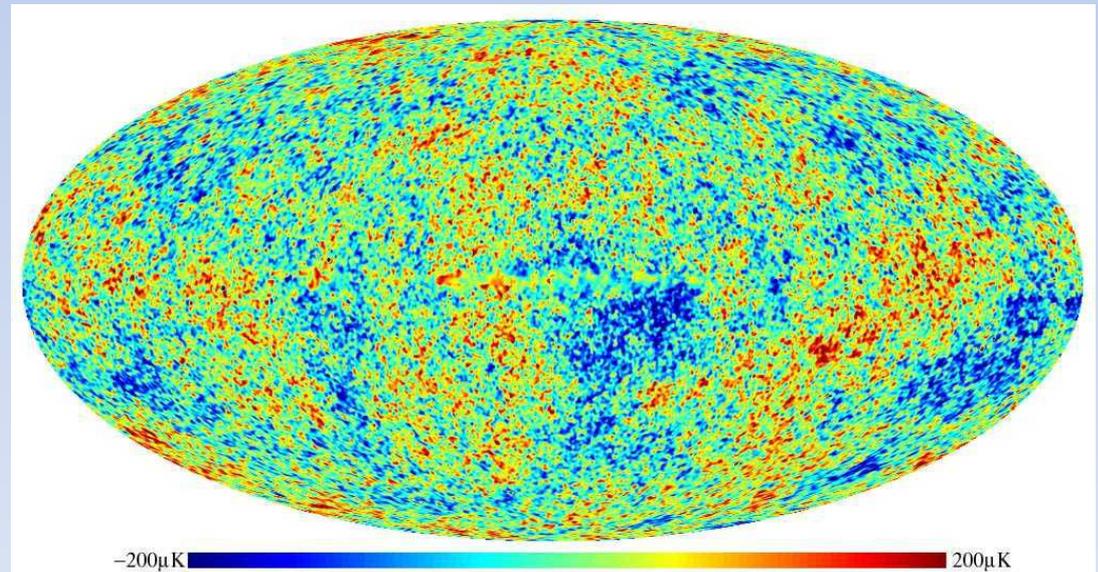


Temperatura e Calore

Se la temperatura misura il 'grado di calore' di un corpo, il **calore** è invece un'altra grandezza fisica, una forma d'energia (**energia termica**) che si trasmette dai corpi a temperatura più elevata a quelli a temperatura più bassa.

Il calore è quindi, come il lavoro, **energia in transito, non già presente nel corpo ad una certa temperatura, ma acquisita o ceduta in proporzione alla variazione della sua temperatura**; come il lavoro che si realizza solo quando una forza compie uno spostamento (una variazione di posizione).

Il calore, come il lavoro, **l'energia meccanica** (cinetica e potenziale) e qualsiasi altra forma d'energia, infatti, **non si misura direttamente**. Ciò che si misura è la temperatura di un corpo, la sua massa, la sua posizione, la sua velocità, ecc. **L'energia è l'espressione della combinazione e variazione di tali grandezze osservabili e misurabili.**



Determinare il calore

Il **mulinello di Joule** è lo strumento con cui il fisico inglese James Prescott Joule, nel 1840, determinò l'equivalente meccanico del calore, ovvero la trasformazione del lavoro in calore.

In generale, si può determinare la quantità di calore scambiata (acquisita o ceduta) tra due o più corpi a patto che ci sia una differenza di temperatura (ΔT) tra essi.

Corpi diversi hanno però diverse velocità con cui scambiano il calore, a seconda della sostanza di cui sono composti e della loro massa.

Le grandezze fisiche osservabili e misurabili, che definiscono questa proprietà dei corpi sono:

La **capacità termica**: $C = \frac{\Delta E}{\Delta T}$ Il **calore specifico**: $c = \frac{\Delta E}{m\Delta T}$

Pertanto, se il calore scambiato è costante (il sistema è isolato), si avrà la seguente **equazione dell'equilibrio termico**:

$$c_1 m_1 \Delta T_1 = c_2 m_2 \Delta T_2$$

$$c_1 m_1 (T_1 - T_e) = c_2 m_2 (T_e - T_2)$$

da cui, ad esempio, è possibile ricavare la **temperatura di equilibrio** (T_e).

| Sostanza | calore specifico $\left(\frac{\text{J}}{\text{kg} \times \text{K}}\right)$ | Sostanza | calore specifico $\left(\frac{\text{J}}{\text{kg} \times \text{K}}\right)$ | Sostanza | calore specifico $\left(\frac{\text{J}}{\text{kg} \times \text{K}}\right)$ |
|------------------|---|---------------|---|----------------|---|
| Acqua | 4186 | Oro | 134 | Anidride carb. | 837 |
| Acqua di mare | 3930 | Argento | 238 | Metano | 2200 |
| Alcool etilico | 2430 | Ottone | 376 | Ossigeno | 920 |
| Benzina | 2100 | Rame | 389 | Zinco | 386 |
| Latte | 3900 | Alluminio | 880 | Acciaio | 480 |
| Olio d'oliva | 1650 | Carbonio | 506 | Bronzo | 380 |
| Olio di silicone | 1370 | Piombo | 128 | Ghisa | 500 |
| Petrolio | 2140 | Aria | 1000 | Carbonio | 850 |
| Ferro | 481 | Vapore acqueo | 2000 | Asfalto | 920 |
| Mercurio | 138 | Elio | 5200 | Vetro | 800 |

I passaggi di stato

Solido → Liquido

Liquido → Solido

Liquido → Aeriforme

Aeriforme → Liquido

Solido → Aeriforme

Aeriforme → Solido

FUSIONE



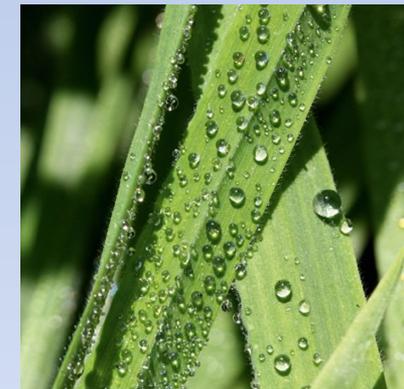
SOLIDIFICAZIONE



VAPORIZZAZIONE



CONDENSAZIONE



SUBLIMAZIONE

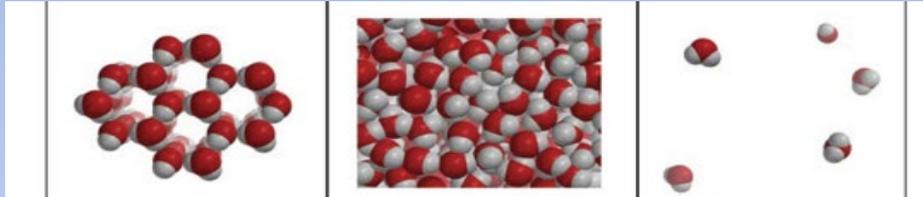


BRINAMENTO



I passaggi di stato

I passaggi di stato si presentano quando **l'energia fornita**, sotto forma di calore, alla materia è tale da **rompere i legami molecolari** (fusione) o **intermolecolari** (vaporizzazione).



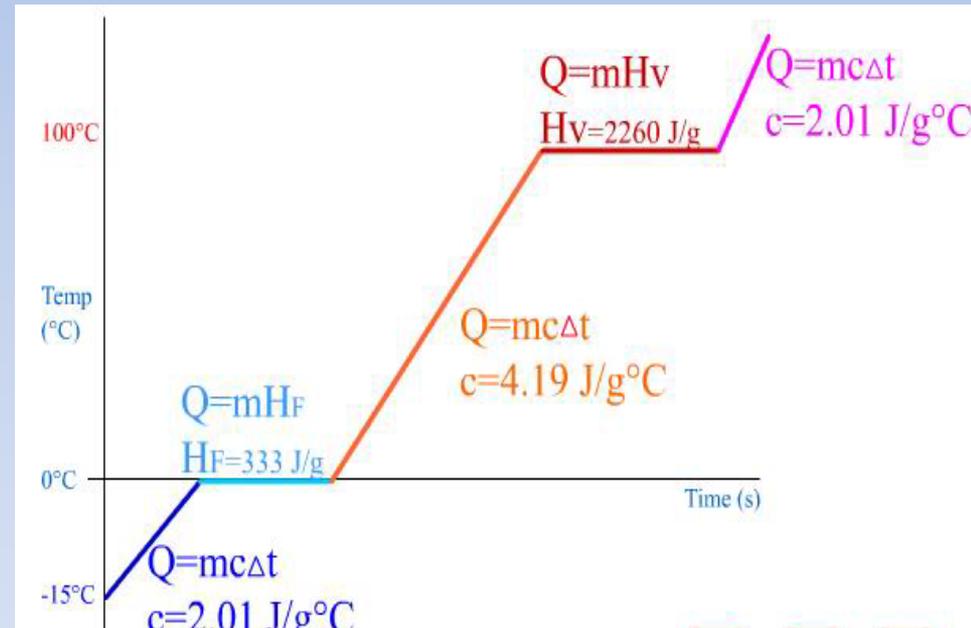
Pertanto, fornendo calore ad un corpo solido (i.e. ghiaccio), se ne aumenta la temperatura finché reggono i legami molecolari (i.e. covalenti polari H-O-H).

Ad una certa temperatura (i.e. 0°C) si innesca la rottura dei legami, ed il calore fornito viene trasformato in energia meccanica delle molecole (i.e. H₂O semilibere).

Finché tutta la massa del corpo non viene trasformata, la temperatura rimane costante.

Il calore fornito in questa fase dipende quindi dal materiale (tramite il **calore latente di fusione H_F**) ed è direttamente proporzionale alla massa da trasformare.

Alla stessa maniera, il calore fornito **nella fase di vaporizzazione** serve a rompere i legami intermolecolari (i.e. legami idrogeno) e dipende dalla massa del liquido da trasformare e dal **calore latente di vaporizzazione H_V**.



Ciò che accade **nei passaggi di stato inversi** (solidificazione e condensazione) è invece una **trasformazione di energia meccanica** in energia chimica di legame e **in calore ceduto all'ambiente**. Infatti, la temperatura del corpo diminuisce.

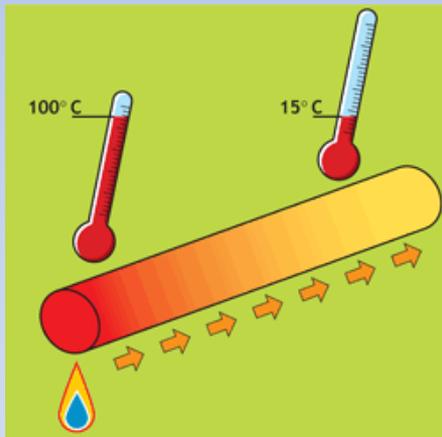
La propagazione del calore

Il **calore si propaga** in maniera differente **a seconda dello stato della materia** che lo scambia (con velocità dipendente dal tipo di materiale) **oppure**, in assenza di materia, si propaga **attraverso l'energia della radiazione elettromagnetica**.

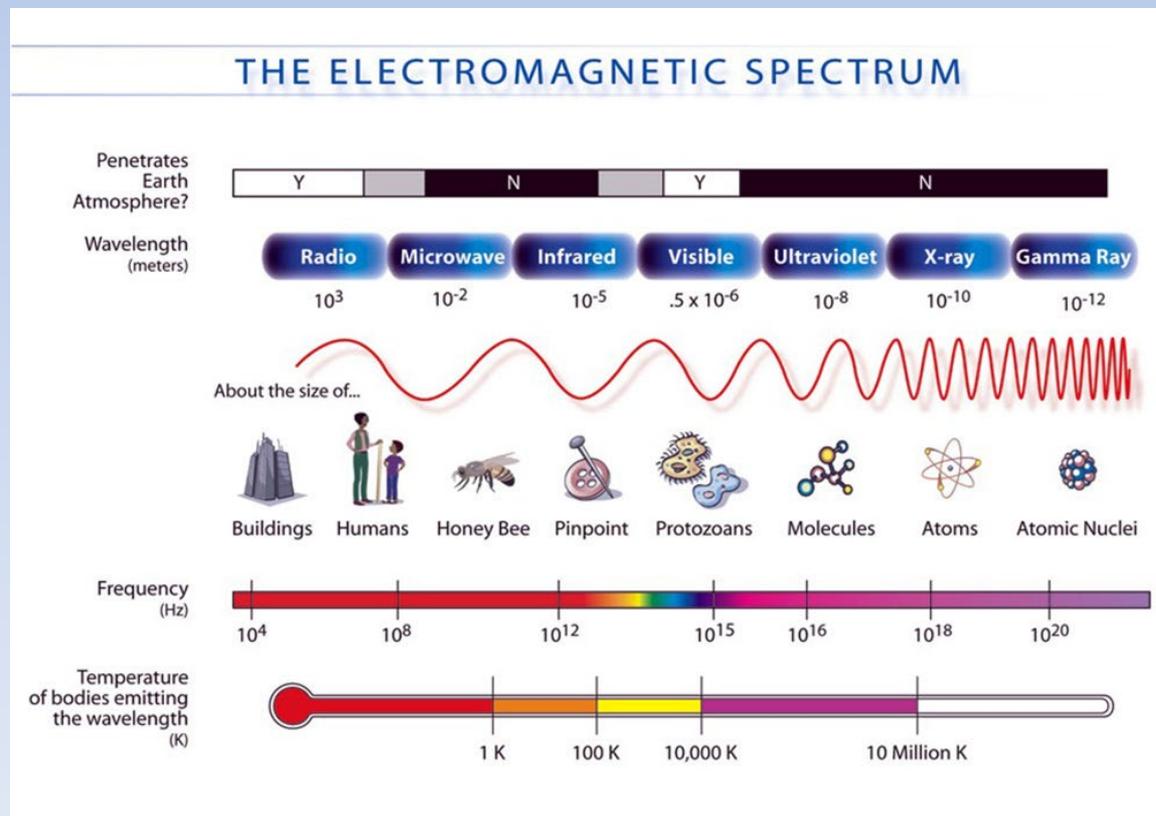
Se si propaga **per contatto** e attraverso lo stato **solido** prende il nome di **conduzione**.

Se si propaga **per circolazione** attraverso un **fluido** (liquido o gas) prende il nome di **convezione**.

Se si propaga **in assenza di materia**, sfruttando la conversione dell'energia della radiazione elettromagnetica, prende il nome di **irraggiamento**.



La conduzione è il fenomeno più lento, proprio perché riguarda strutture cristalline atomiche o molecolari più o meno rigide.



L'irraggiamento dipende dal tipo di radiazione elettromagnetica incidente, in relazione alla sua lunghezza d'onda, alla frequenza e quindi all'energia posseduta.

Le leggi empiriche dei gas

Prima legge di Gay-Lussac (1802)

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} \quad \text{deriva direttamente dalla legge della dilatazione volumica } V = V_0(1 + 3\alpha\Delta T)$$

Seconda legge di Gay-Lussac (1802)

$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0}$$

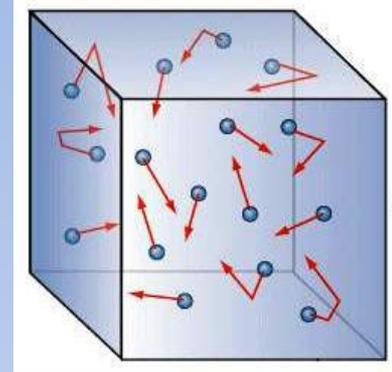
Legge di Boyle (1662)

$$pV = p_0V_0$$

Il gas perfetto e i gas reali

Un gas reale è approssimabile come gas perfetto se:

- è rarefatto
- è lontano dal cambiamento di stato (liquefazione)



Combinando le tre leggi empiriche dei gas si ottiene l'**equazione di stato dei gas perfetti**:

$$pV = \frac{p_0 V_0}{T_0} T \Rightarrow \mathbf{pV = nRT}$$

n è il numero di moli (1 mole di ogni sostanza contiene $6,022 \cdot 10^{23} = N_A$ atomi o molecole di quella sostanza)

$R = 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ è la costante dei gas perfetti

Modello microscopico di gas perfetto: {
Le forze intermolecolari sono quasi nulle
Il moto delle molecole avviene per agitazione termica ed è rapido e disordinato
Le molecole urtano elasticamente con le pareti

Il gas perfetto e i gas reali

Il modello microscopico di gas perfetto è descritto dalla **teoria cinetica**, nella quale le grandezze macroscopiche (pressione e temperatura) del gas sono espresse a partire dal moto delle molecole che lo compongono.

La **pressione** è derivata dagli urti elastici delle molecole con le pareti:

$$p = \frac{\sum F}{S} = \frac{\sum \frac{\Delta p}{\Delta t}}{S} = \frac{\sum \frac{2mv}{2d/v}}{S} = \frac{\sum \frac{mv^2}{d}}{S} = \frac{m}{V} \sum v^2 = \frac{m}{V} \frac{N \overline{v^2}}{3} = \frac{2NK_{media}}{3V}$$

$\overline{v^2}$ è la media del quadrato delle velocità lungo le tre direzioni spaziali

$$K_{media} = \frac{\sum K}{N} = \frac{1}{2} m \frac{\sum v^2}{N} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \text{ è l'energia cinetica media delle molecole}$$

La **temperatura** è quindi:

$$T = \frac{pV}{nR} = \frac{2NK_{media}}{3nR} = \frac{2N_A K_{media}}{3R}$$

Il gas perfetto e i gas reali

L'energia cinetica media delle molecole di un gas perfetto è direttamente proporzionale alla temperatura del gas:

$$K_{media} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{l}{2} k_B T = \frac{1}{2} m_{mol} \langle v \rangle^2 \Leftrightarrow \langle v \rangle = \sqrt{\frac{l k_B T}{m_{mol}}} = \sqrt{\frac{l R T}{M}}$$

l è il numero di gradi di libertà della molecola ($l = 3$ per una monoatomica)

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ è la costante di Boltzmann; $\langle v \rangle$ è la velocità quadratica media

$m_{mol} = M/N_A$ è la massa di un atomo o molecola; M è la massa molare

L'energia interna di un gas perfetto è pertanto solo l'energia cinetica delle N molecole che lo compongono:

$$U = N K_{media} = \frac{l}{2} \frac{N R}{N_A} T = \frac{l}{2} n R T$$

In un **gas reale**, invece, le forze di attrazione intermolecolari contribuiscono con la loro **energia potenziale** a diminuire l'energia interna del gas (creando ordine).

$$U = K + E_p$$

stato aeriforme (prevale il disordine: $K > E_p$, $U > 0$)

stato solido (prevale l'ordine: $K < E_p$, $U < 0$)

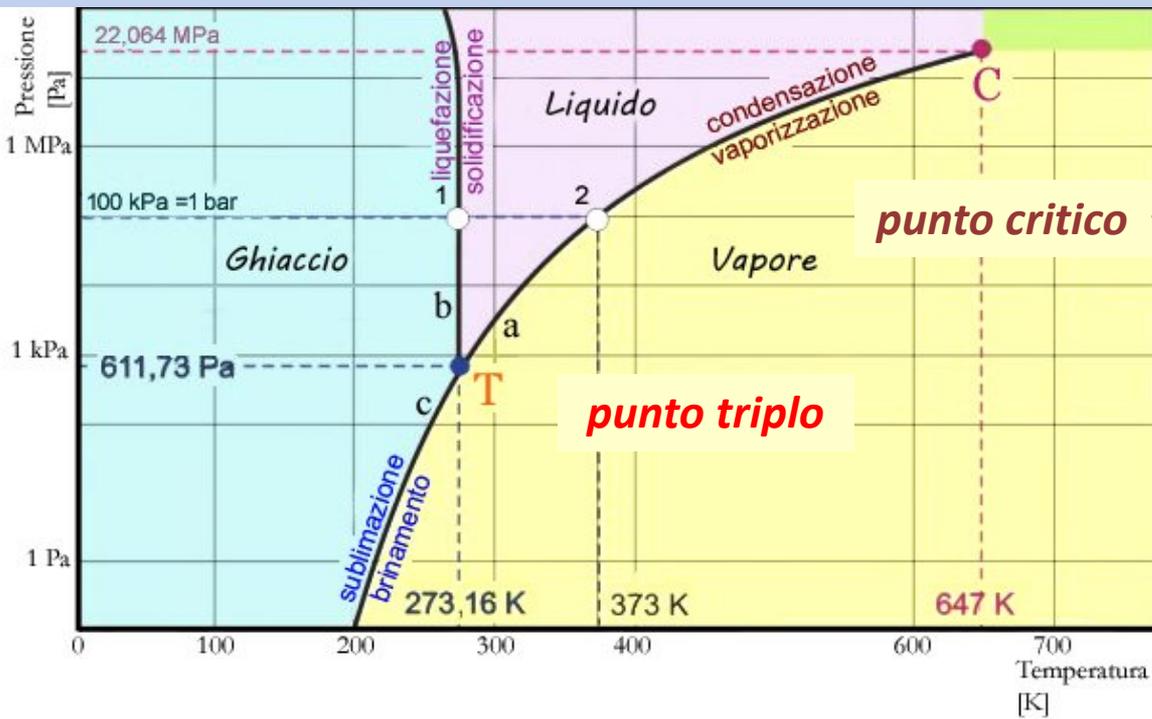
stato liquido (equilibrio ordine-disordine: $K = E_p$, $U = 0$)

Tensione di vapore e diagramma di fase

La pressione che si instaura sul liquido (all'equilibrio ed a $T = \text{cost.}$) da parte delle molecole che hanno effettuato il passaggio di stato (vaporizzazione) è detta **tensione di vapore saturo**.

La tensione di vapore aumenta all'aumentare della temperatura (poiché aumentano le molecole di vapore).

Il punto di ebollizione diminuisce al diminuire della pressione.



Un **diagramma di fase** rappresenta tale dipendenza ed i relativi passaggi di stato della materia.

Oltre il punto critico l'energia cinetica delle molecole è talmente elevata da non permettere la condensazione (vapore \rightarrow gas).

La presenza di un soluto modifica il diagramma di fase.

Termodinamica: stati e trasformazioni

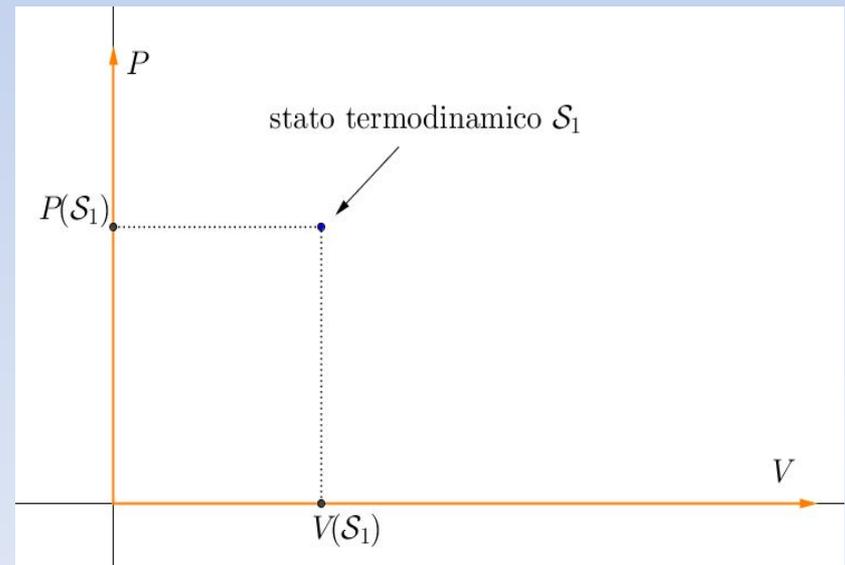
Si chiama **Termodinamica** quella parte della Fisica che studia gli **scambi d'energia** tra un **sistema** e l'**ambiente** ad esso circostante.

Tipicamente l'energia scambiata ha sempre una componente termica ovvero **calore**.

Un **sistema termodinamico** può essere completamente descritto da tre osservabili: la **pressione** (p), il **volume** (V) e la **temperatura** (T); quindi una volta stabilito il valore di queste tre grandezze si dice che il sistema si trova in un determinato **stato termodinamico**.

Uno stato termodinamico può essere rappresentato con un **punto di coordinate** (p, V) su un **piano** cartesiano detto di **Clapeyron**.

Inoltre, ad ogni stato è associata un'energia interna ($U = \frac{l}{2} nRT$), e quindi una temperatura T .



Stati e trasformazioni

Quando un sistema passa da uno stato iniziale A ad uno stato finale B, compie una **trasformazione termodinamica**.

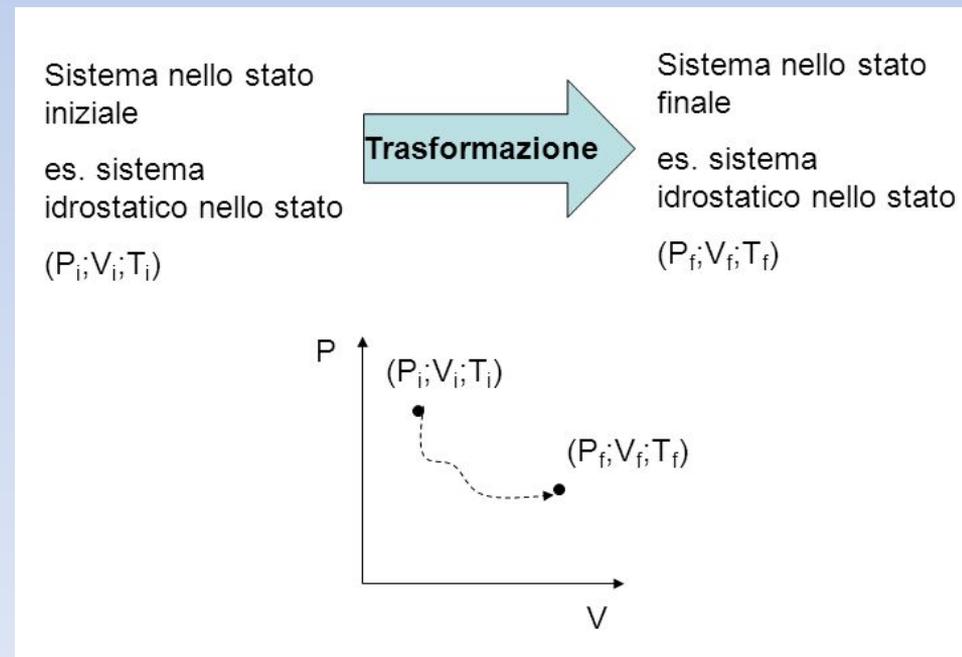
Ogni trasformazione termodinamica reale non evolve in maniera univoca.

Se costruiamo un modello semplificato, ogni **trasformazione** dovrà essere **costituita da infinitesimi stati intermedi di equilibrio** (termico, meccanico e chimico):
trasformazione **quasi-statica**.

Essa è allora rappresentata da una **linea nel piano p-V** che collega il punto A al punto B.

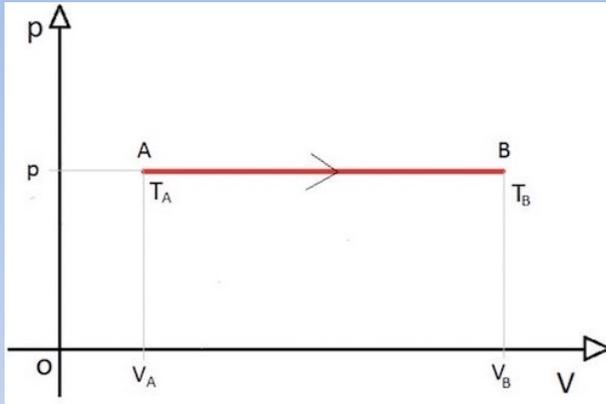
Esistono 5 tipi di **trasformazioni** termodinamiche quasi-statiche **fondamentali**:

- **Isobara** (a pressione costante)
- **Isocora** (a volume costante)
- **Isoterma** (a temperatura costante)
- **Adiabatica** (senza scambi di calore)
- **Ciclica** (stato iniziale e finale coincidono)



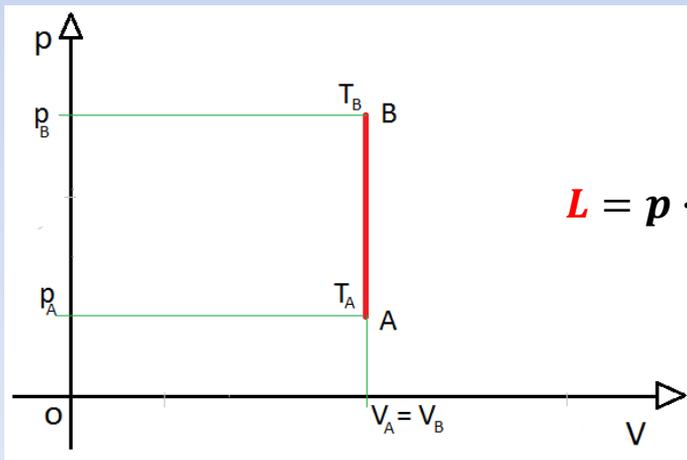
Trasformazioni termodinamiche

➤ **ISOBARA** (a pressione costante)



$$L = F \cdot \Delta s = F \cdot \Delta h = p \cdot S \cdot \Delta h = p \cdot \Delta V$$

➤ **ISOCORA** (a volume costante)



$$L = p \cdot \Delta V = 0$$

Il **calore fornito** ad un gas, a pressione costante, ne fa **aumentare la temperatura** e provoca un aumento di **volume**.

$$\Delta T \rightarrow \Delta U \quad (\text{aumenta l'energia interna})$$

$$\Delta V \rightarrow L \quad (\text{compie un lavoro di espansione})$$

Il **lavoro** è l'area sottesa dalla linea della trasformazione.

Il **calore fornito** ad un gas, a volume costante, ne fa **aumentare la temperatura** e provoca un aumento di **pressione**.

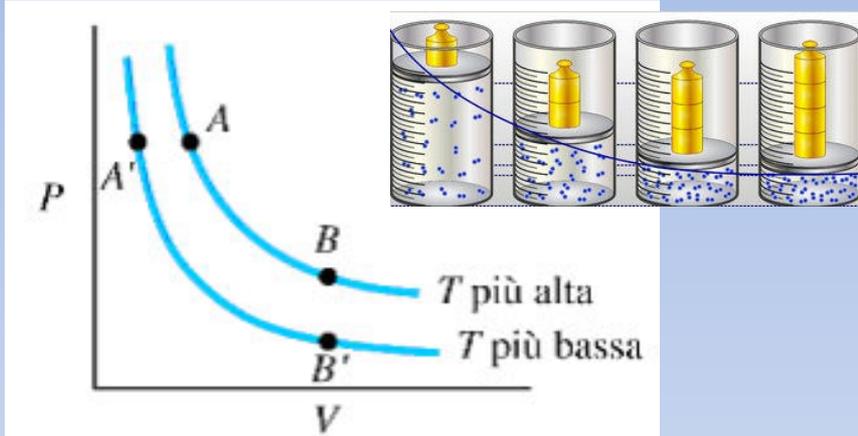
$$\Delta T \rightarrow \Delta U \quad (\text{aumenta l'energia interna})$$

$$\Delta V = 0 \rightarrow L = 0 \quad (\text{nessuna espansione})$$

Le molecole urtando contro le pareti del volume chiuso, creano **forze di pressione** senza però provocare uno **spostamento**.

Trasformazioni termodinamiche

➤ ISOTERMA (a temperatura costante)

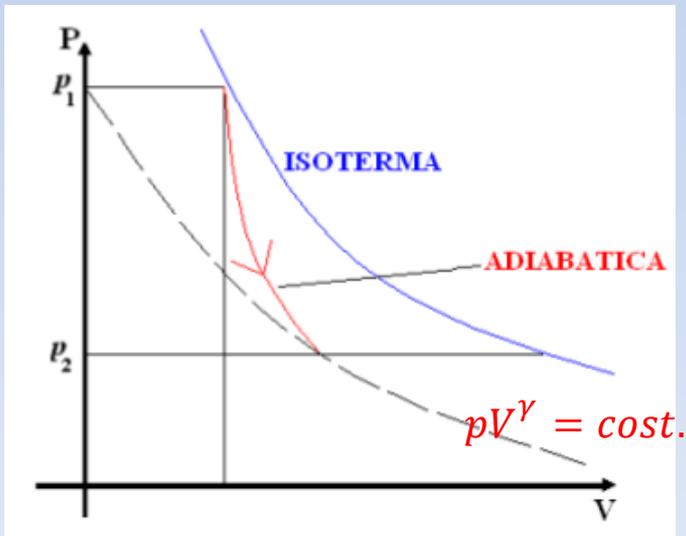


A temperatura costante, **diminuendo la pressione**, si genera un **aumento di volume**.

$$\Delta T = 0 \rightarrow \Delta U = 0 \quad (\text{energia interna costante})$$

$$\Delta p \rightarrow \Delta V \rightarrow L \quad (\text{depressione} \rightarrow \text{espansione})$$

➤ ADIABATICA (senza scambi di calore)



Senza scambi di calore con l'ambiente, una **rapida diminuzione della pressione**, genera un **aumento di volume** ed una **diminuzione della temperatura**.

$$\Delta T \rightarrow \Delta U \quad (\text{diminuisce l'energia interna})$$

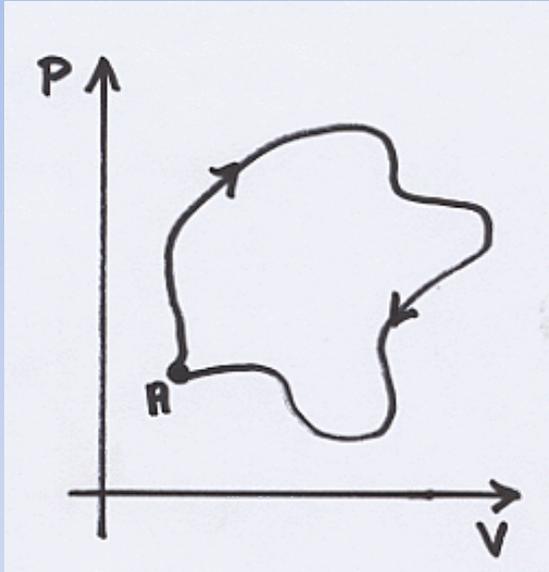
$$\Delta p \rightarrow \Delta V \rightarrow L \quad (\text{depressione} \rightarrow \text{espansione})$$

Poiché per scambiare calore con l'ambiente e instaurare l'equilibrio termico occorre un certo intervallo di tempo, i **fenomeni adiabatici sono solitamente istantanei**.

Trasformazioni termodinamiche

➤ **CICLICA** (stato iniziale e finale coincidono)

In una trasformazione chiusa (ciclo), la **variazione di pressione** genera una **variazione di volume**, e quindi **lavoro**.

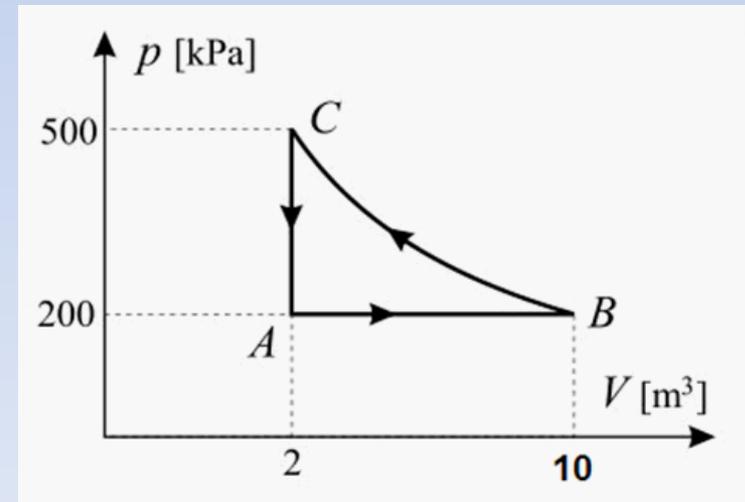


$$\Delta U = 0 \rightarrow \Delta T = 0 \quad (\text{energia interna costante alla fine del ciclo})$$

$$\Delta p \rightarrow \Delta V \rightarrow L \quad (\text{depressione} \rightarrow \text{espansione} \rightarrow \text{lavoro compiuto}; \\ \text{compressione} \rightarrow \text{lavoro subito})$$

Il lavoro totale è la somma dei lavori svolti nei singoli tratti del ciclo, quindi, è **l'area racchiusa dalla ciclica**.

$$L = \frac{AB \cdot AC}{2} = \frac{(10 - 2)m^3 \cdot (500 - 200)kPa}{2} = 1,2 \cdot 10^6 J$$



Primo principio della termodinamica

In ogni trasformazione termodinamica diretta, il calore che il sistema assorbe dall'ambiente si trasforma sempre, in parte in lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente, in parte in energia interna immagazzinata (riscaldamento).

$$Q = L + \Delta U \quad Q, L, \Delta U > 0$$

Se la trasformazione termodinamica è **inversa** (i.e. **compressione** isobara, isocora, isoterma), il sistema subisce lavoro da parte dell'ambiente, **diminuisce la sua energia interna** (si raffredda) e **cede calore**.

$$Q, L, \Delta U < 0$$

ISOBARA $Q = L + \Delta U = p\Delta V + \Delta U = nR\Delta T + \frac{l}{2}nR\Delta T = \frac{l+2}{2}nR\Delta T \Rightarrow c_p = \frac{Q}{m\Delta T} = \frac{l+2}{2} \frac{R}{M}$

ISOCORA $Q = L + \Delta U = \Delta U = \frac{l}{2}nR\Delta T \Rightarrow c_v = \frac{Q}{m\Delta T} = \frac{l}{2} \frac{R}{M}$ calore specifico a p = cost.

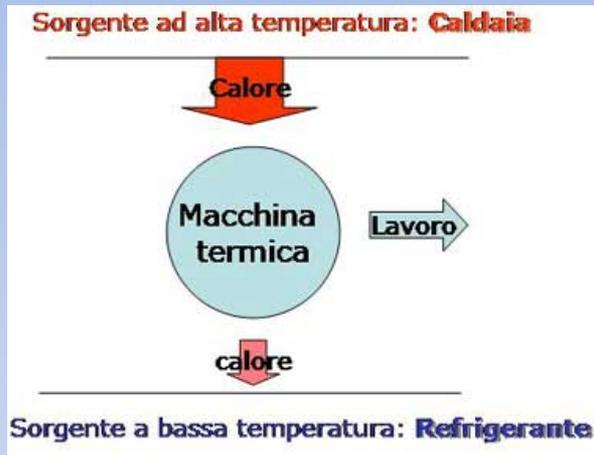
ISOTERMA $Q = L + \Delta U = L = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$ calore specifico a V = cost.

ADIABATICA $Q = L + \Delta U \Rightarrow 0 = L + \Delta U \Rightarrow -\Delta U = L$ $\frac{c_p}{c_v} = \frac{l+2}{l} = \gamma$

CICLICA $Q = L + \Delta U = L$

Macchine termiche e macchine frigorifere

Una **macchina termica** realizza una **serie di trasformazioni cicliche** che producono un certo vantaggio (in termini di lavoro).



Applicando il primo principio della termodinamica, il **calore assorbito** dall'ambiente (da una **sorgente calda**) si trasforma in parte in **lavoro** (a seconda dell'area della trasformazione ciclica e del numero di cicli) ed in parte in aumento dell'energia interna (aumento di temperatura della macchina).

Per evitare tale aumento, che renderebbe la macchina inutilizzabile dopo pochi cicli, si utilizza una **sorgente fredda** alla quale **cedere il calore** in eccesso.

$$L = Q_a - |Q_c|$$

Una **macchina frigorifera** è una macchina termica che realizza le trasformazioni cicliche in **senso inverso** (antiorario nel piano di Clapeyron).



Il **calore** viene **assorbito** da una **sorgente fredda** per mezzo di un **lavoro** subito dal sistema e trasformato in **calore ceduto** ad una **sorgente calda**.

Il **lavoro**, in questo caso, è **negativo** perché $Q_a < Q_c$.

Secondo principio della termodinamica

Il **rendimento** di una macchina termica è il **rapporto** tra il **lavoro** che può compiere ed il **calore** che viene **assorbito**.

$$\eta = \frac{L}{Q_a} = \frac{Q_a - |Q_c|}{Q_a} = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_a} \quad 0 \leq \eta < 1$$

POSTULATO DI KELVIN

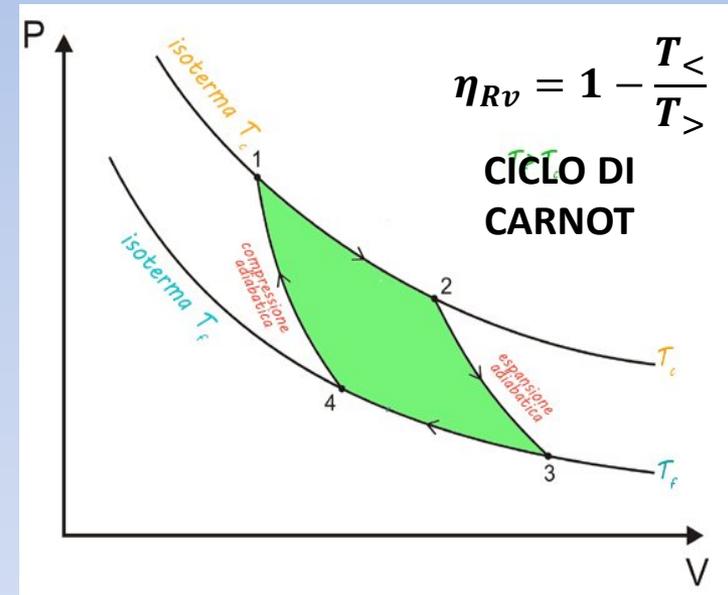
E' impossibile costruire un sistema termodinamico che compia un CICLO e alla fine abbia trasformato tutto il calore ASSORBITO in lavoro meccanico

POSTULATO DI CLAUSIUS

Non è possibile costruire un sistema che compie una trasformazione ciclica alla fine della quale, **SENZA SPESE DI LAVORO** dal mondo esterno, si abbia trasferito una quantità di calore da un termostato a temperatura più bassa a uno a temperatura più alta

Progettare una macchina termica con rendimento unitario viola il postulato di Kelvin.

Il **massimo rendimento** raggiungibile è quello della macchina nella quale opera il **ciclo di Carnot**.



Il rendimento limite è 1, non raggiungibile.

Secondo principio della termodinamica

Il rendimento di una macchina frigorifera, chiamato **coefficiente di prestazione**, è, al contrario, il **rapporto tra il calore** che viene **assorbito** ed il **lavoro** che può subire.

$$COP = \frac{Q_a}{|L|} = \frac{Q_a}{|Q_a - Q_c|} \qquad COP \geq 1$$

Il coefficiente limite è ∞ , non raggiungibile.

Progettare una macchina frigorifera con COP infinito, ovvero $L = 0$, viola il postulato di Clausius.

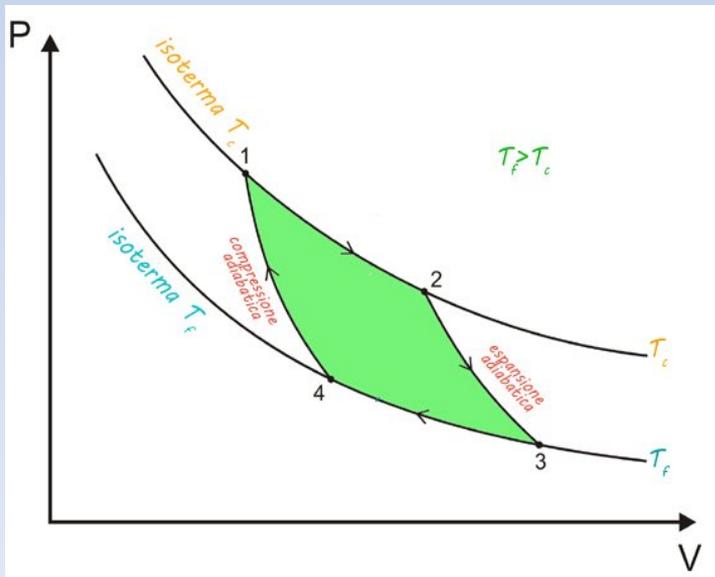
Il problema della progettazione di una macchina termica con il **massimo rendimento possibile** è stato risolto da Carnot, considerando una **macchina reversibile**, ovvero nella quale:

- Le **trasformazioni** che compongono il ciclo siano **quasi-statiche**
 - Le **sorgenti di calore** siano ideali (abbiano **T costante**)
 - Le forze in gioco siano tutte conservative (**assenza di attriti**)

Macchine reversibili

Il **rendimento** della macchina termica reversibile, rappresentata dal **ciclo di Carnot**, dipende unicamente dal rapporto tra il calore ceduto nella trasformazione isoterma a temperatura minore (3-4) e quello assorbito nell'isoterma a temperatura maggiore (1-2):

$$\eta_{Rv} = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_a} = 1 - \frac{nRT_f \ln \frac{V_3}{V_4}}{nRT_c \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_f \ln \frac{V_2 \cdot \left(\frac{T_c}{T_f}\right)^{1/\gamma-1}}{V_1 \cdot \left(\frac{T_c}{T_f}\right)^{1/\gamma-1}}}{T_c \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$



Il **rendimento** di una macchina termica reversibile è quindi **direttamente proporzionale alla differenza tra le temperature** delle sorgenti tra cui opera.

Il coefficiente di prestazione di una macchina frigorifera reversibile è ricavato dal rendimento di una macchina di Carnot con ciclo invertito.

$$COP_{Rv} = \frac{Q_a}{|L|} = \frac{|Q_c| - |L|}{|L|} = \frac{|Q_c|}{|L|} - 1 = \frac{1}{\eta} - 1 = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Disuguaglianza di Clausius ed entropia

Il rendimento della macchina reversibile di Carnot rappresenta il limite massimo raggiungibile da una macchina termica che opera tra le stesse temperature (**teorema di Carnot**):

$$\eta \leq \eta_{Rv} \Rightarrow 1 - \frac{|Q_c|}{Q_a} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow \frac{Q_a}{T_c} \leq \frac{|Q_c|}{T_f} \Rightarrow \frac{Q_a}{T_c} + \frac{Q_c}{T_f} \leq 0$$

Generalizzando questa somma ai calori scambiati con le varie sorgenti di calore (idealmente a $T = \text{cost}$) nelle N trasformazioni componenti un ciclo, si ottiene la **disuguaglianza di Clausius**:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^N S_i \leq 0 \quad \text{ENTROPIA}$$

Al limite, il rapporto (S_i) tra la variazione infinitesima di calore e la temperatura che la genera è una misura degli stati di ordine ($S > 0$) e di disordine ($S < 0$) delle molecole a livello microscopico.

Poiché statisticamente sono maggiori le configurazioni molecolari disordinate, ovvero le distribuzioni casuali ma omogenee, prevalgono le quantità di calore dissipate (il calore ceduto) ovvero le forme di energia degradate (attrito) e non riutilizzabili.