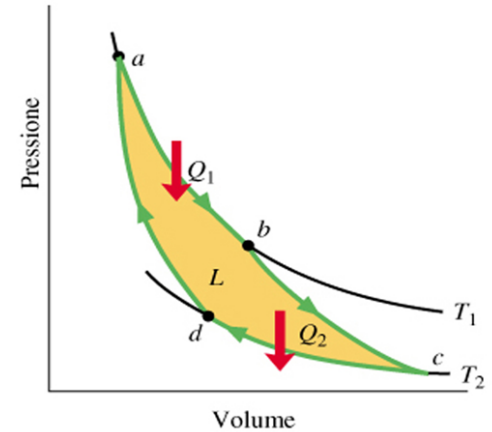


Riassunto: macchina termica ideale (di Carnot)

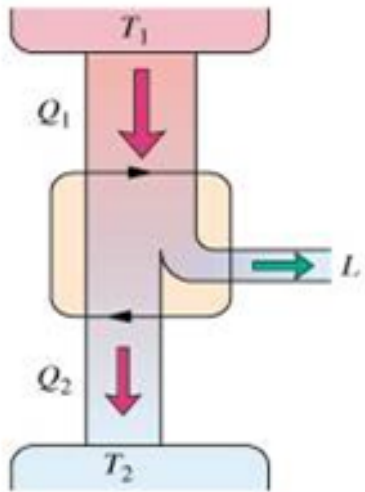
La macchina di Carnot è formata da un ciclo in un gas perfetto, costituito da due trasformazioni isoterme (ab e dc in figura) e due adiabatiche (bc e da in figura).

E' il prototipo ideale della *macchina termica*, che trasforma cioè calore in lavoro. Le sue principali proprietà sono:



- è reversibile (le quattro trasformazioni lo sono)
- lavora fra due sole sorgenti a temperatura T_2 e $T_1 > T_2$
- per i calori scambiati vale $\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}$ (le temperature sono assolute)
- il lavoro prodotto in un ciclo è $L = |Q_1| - |Q_2|$
- il rendimento, definito come lavoro prodotto su calore assorbito, $\eta = \frac{L}{|Q_1|}$, vale $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ ed è sempre $\eta < 1$ ($\eta = 1$ solo per $T_2 = 0$ o $T_1 = \infty$).

Rendimento di macchine termiche ed enunciato di Kelvin

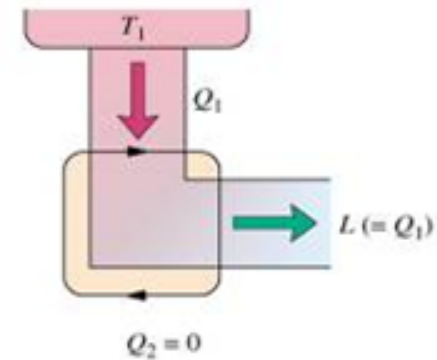


In una macchina termica viene fornito del calore Q_1 e prodotta energia meccanica come lavoro L . La qualità di tale trasformazione è misurata dal *rendimento* η definito come

$$\eta = \frac{\text{energia ottenuta}}{\text{energia assorbita}} = \frac{L}{|Q_1|}$$

$\eta < 1$ sempre, anche per macchine ideali: parte del calore fornito alla macchina (Q_1) è *sempre* ceduto (Q_2) alla sorgente a temperatura più bassa; di conseguenza il lavoro prodotto L potrà al più essere pari alla differenza tra i due.

Si arriva quindi alla conclusione che non potrà *mai* essere realizzato il motore perfetto (vedi schema qui accanto), in cui il calore prelevato da *un'unica sorgente* è completamente trasformato in lavoro. Tale conclusione porta in modo naturale al seguente enunciato alternativo della seconda legge della termodinamica (*enunciato di Kelvin*):



Non esiste un ciclo termodinamico avente come unico risultato l'acquisizione di calore da un'unica sorgente termica e la sua totale trasformazione in lavoro

Entropia come funzione di stato ed enunciato di Kelvin

Consideriamo un ciclo S in cui si scambiano i calori $Q_i, i = 1, \dots, n$ con n sorgenti a temperatura T_i . Dimostriamo la seguente disuguaglianza:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0,$$

dove l'uguaglianza vale se il ciclo è reversibile, la disuguaglianza altrimenti.

Introduciamo n cicli di Carnot C_i che lavorano fra ogni T_i e un T_0 arbitrario, scambiando calore $-Q_i$ con ogni sorgente a temperatura T_i . Il calore scambiato da ogni ciclo con la sorgente a $T = T_0$ sarà $Q_{0i} = \frac{T_0}{T_i} Q_i$.

Consideriamo il ciclo S e tutti i cicli C_i . La sorgente a $T = T_0$ scambia un calore $Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{0i} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$. Le sorgenti scambiano un calore complessivo nullo.

Se $Q_0 > 0$, l'unico risultato finale è che del calore è trasformato in lavoro, ma ciò *non è possibile* secondo l'enunciato di Kelvin, per cui $Q_0 \leq 0$ necessariamente.

Se il ciclo è reversibile, basta farlo girare in senso opposto per trovare che $Q_0 = 0$.

Entropia ed enunciato di Kelvin

Se un ciclo è reversibile, le temperature del sistema e della sorgente di calore sono uguali. Su tale ciclo

$$\Delta S = \oint_{rev} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Ciò equivale ad affermare che la S come l'abbiamo definita:

$$S_B - S_A = \int_{A,rev}^B \frac{dQ}{T}$$

è una funzione dello stato del sistema. Se il ciclo è irreversibile, si ha invece

$$0 = \Delta S > \oint_{irr} \frac{dQ}{T},$$

da cui, supponendo che il ciclo abbia una parte irreversibile da A a B e una parte reversibile da B ad A:

$$S_{AB} > \int_{A,irr}^B \frac{dQ}{T}.$$

Se $dQ = 0$, riotteniamo l'enunciato “entropico” del secondo principio.

Rendimento di altre macchine termiche I

Tutte le trasformazioni sono assunte reversibili e su di un gas ideale.

Ciclo di Stirling - costituito da due isoterme e due isocore.

Il calore è scambiato in tutte e quattro le trasformazioni. Per le due isoterme,

$$Q_1 = nRT_1 \log \frac{V_b}{V_a}, \quad Q_2 = nRT_2 \log \frac{V_a}{V_b}$$

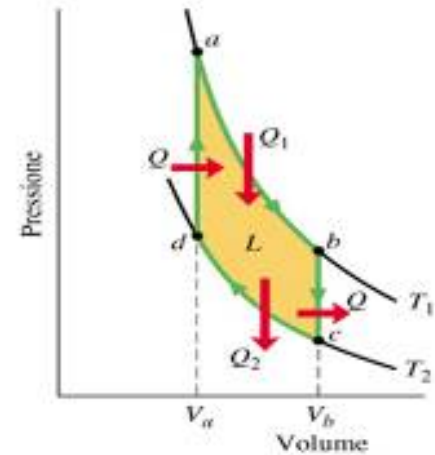
Notare che $Q_1 = -\frac{T_2}{T_1}Q_2$ come per il ciclo di Carnot.

Per le due isocore, il calore scambiato è lo stesso in valore assoluto:

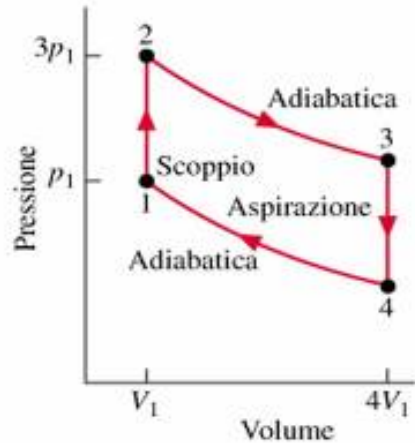
$$Q = nc_v(T_1 - T_2)$$

Il rendimento η_s di tale ciclo è inferiore a quello del ciclo di Carnot η_c :

$$\eta_s = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1| + |Q_2|} = \frac{(|Q_1| - |Q_2|)/|Q_1|}{(|Q_1| + |Q_2|)/|Q_1|} = \frac{\eta_c}{1 + |Q_2|/|Q_1|} < \eta_c$$



Rendimento di altre macchine termiche II



Ciclo Otto (motore a 4 tempi) – Non contiene isoterme ma due isocore e due adiabatiche. Il calore è assorbito nella trasformazione $1 \rightarrow 2$: $Q_{1,2} = \Delta E_{int,12} = nc_V(T_2 - T_1)$, ceduto nella trasformazione $3 \rightarrow 4$: $Q_{3,4} = nc_V(T_4 - T_3)$. Il lavoro è svolto nelle trasformazioni $2 \rightarrow 3$ e $4 \rightarrow 1$: $L = L_{23} + L_{41}$.

$$L = -(\Delta E_{int,23} + \Delta E_{int,41}) = -nc_V(T_3 - T_2) - nc_V(T_1 - T_4)$$

Il rendimento è dunque $\eta_o = \frac{L}{|Q_{1,2}|} = \frac{nc_V(T_2 - T_1 + T_4 - T_3)}{nc_V(T_2 - T_1)} = 1 - \frac{T_3 - T_4}{T_2 - T_1}$

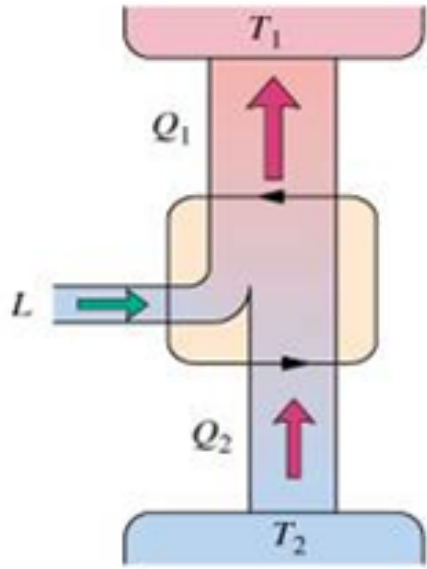
Ricordando che per una trasformazione adiabatica $TV^{\gamma-1} = \text{cost.}$, si trova $T_1V_1^{\gamma-1} = T_4V_4^{\gamma-1}$, $T_2V_2^{\gamma-1} = T_3V_3^{\gamma-1}$, ma $V_1 = V_2$, $V_3 = V_4$, da cui $(T_1 - T_2)V_2^{\gamma-1} = (T_4 - T_3)V_3^{\gamma-1}$ e infine

$$\eta_o = 1 - \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\frac{c_p}{c_V}-1}$$

Il rapporto V_2/V_3 è detto *rapporto di compressione*.

Macchine frigorifere

Una macchina termica che trasferisce calore da una sorgente fredda ad una sorgente calda costituisce una *macchina frigorifera* (o *frigorigena*). Una macchina di Carnot che funziona “al contrario” è una macchina frigorifera. Lo schema a lato precisa le relazioni tra il lavoro che si deve fornire alla macchina frigorifera e i calori scambiati con le sorgenti termiche.



L'*efficienza* di una macchina frigorifera è misurata dal parametro

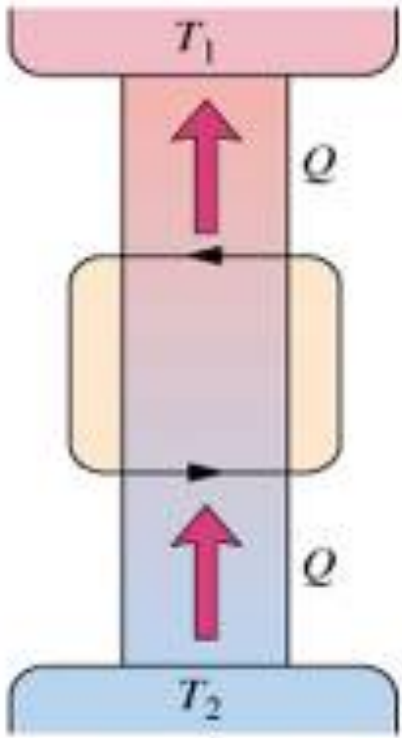
$$\varepsilon = \frac{\text{energia utile}}{\text{energia assorbita}} = \frac{|Q_2|}{L}$$

Per il frigorifero di Carnot abbiamo

$$\varepsilon_c = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{T_2/T_1}{1 - (T_2/T_1)} = \frac{1 - \eta_c}{\eta_c} = \frac{1}{\eta_c} - 1$$

dove η_c è il rendimento della macchina di Carnot quando funziona nel verso usuale. $\varepsilon_c > 0$ sempre. Notare che ε_c è tanto maggiore quanto minore è η_c .

Secondo principio, enunciato di Clausius



Così come il motore perfetto, anche il frigorifero perfetto (schematizzato qui a fianco) *non esiste*. Infatti, in tal caso la variazione di entropia complessiva del sistema (sorgenti termiche + gas) sarebbe pari a

$$\Delta S = -\frac{|Q|}{T_2} + \frac{|Q|}{T_1} < 0$$

in contrasto con la seconda legge della termodinamica (dato che il sistema è chiuso).

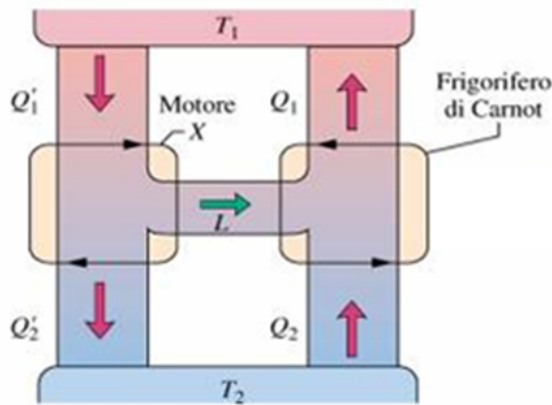
Questo porta al seguente enunciato alternativo (*di Clausius*) della seconda legge:

Non esiste una trasformazione il cui unico risultato è il trasferimento di calore da una sorgente a temperatura più bassa ad una a temperatura più alta

Gli enunciati di Clausius e di Kelvin sono equivalenti: è immediato dimostrare che l'uno implica l'altro.

Rendimento delle macchine reali

Tra tutte le macchine termiche *che operano tra due sole temperature* T_1 e T_2 (con $T_1 > T_2$), la macchina di Carnot è quella con il rendimento più elevato.



Supponiamo di avere una macchina di rendimento $\eta_x > \eta_c$. Accoppiamola a un frigorifero di Carnot operante tra le stesse temperature e che utilizza tutto il lavoro prodotto dalla nostra macchina. Otteniamo una macchina che: (1) non utilizza lavoro esterno e che, (2) scambia le quantità di calore $|Q'_1| - |Q_1|$ e $|Q'_2| - |Q_2|$ con le sorgenti alle temperature T_1 e T_2 .

Dato che il lavoro prodotto dalla macchina termica è pari a quello utilizzato dal frigorifero di Carnot, $|Q_1| - |Q_2| = |Q'_1| - |Q'_2|$, da cui $|Q_1| - |Q'_1| = |Q_2| - |Q'_2| = Q$.

Se $\eta_x > \eta_c$ abbiamo

$$\eta_x > \eta_c \quad \Rightarrow \quad \frac{|L|}{|Q'_1|} > \frac{|L|}{|Q_1|} \quad \rightarrow \quad Q = |Q_1| - |Q'_1| > 0$$

Ma in questo modo, avremmo costruito un frigorifero perfetto! *Nessuna macchina termica reale che lavora fra due temperature può avere un rendimento superiore a quella di Carnot.*

