Termodinamica

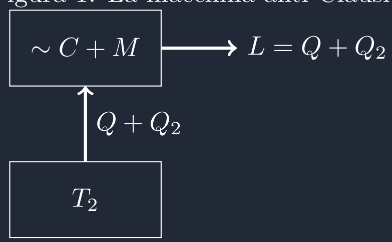
Tommaso Miliani

28-10-25

1 Finire la dimostrazione

Si presuppone l'esistenza di un dispositivo anti Clausius che permetta di trasferire calore da un termostato a temperatura inferiore a quello con calore superiore che produce un certo lavoro. Dunque questa macchina si riassume come se fosse un dispositivo Anti-Clausius che produce del lavoro dato del calore $Q + Q_2$, dove $Q_2 < 0$. Allora abbiamo dimostrato che se si nega uno dei due teoremi, allora è negato anche l'altro. Dunque entrambe le macchine che si sono create allora violano entrambi i principi: questo vuol dire che le due formulazioni sono, in qualche modo, collegate tra di loro.

Figura 1: La macchina anti Clausius



$$\boxed{KP \iff C}$$

2 Il rendimento di una macchina termica: il rapporto tra il calore totale e quello assorbito

Si è detto che la macchina termica può compiere solo scambi in un certo verso, che succede però nel caso in cui una macchina termica scambi calore con diversi termostati? Ci deve essere almeno un termostato al quale cede del calore, altrimenti si violerebbero gli enunciati del secondo principio della termodinamica; mentre è consentito prendere calore da molteplici termostati.

$$Q_1, \ldots, Q_j \geq 0 \qquad Q_{j+1}, \ldots, Q_n < 0$$

Per i termostati $T_1, \ldots, T_n$ con $1 < j < n - 1$. Posso chiamare allora **calore assorbito**, il calore che la macchina termica prende dai termostati

$$Q_a = \sum_{i=0}^{j} Q_i \tag{1}$$

E **calore ceduto** il calore che la macchina termia cede a certi termostati

$$\sum_{i=j+1}^{n} Q_i \tag{2}$$

Una macchina termica deve dunque convertire energia termica in energia meccanica, è quindi possibile definire una quantità che mi permetta di dire quanto bene una macchina termica riesce a trasformare il calore in lavoro che prende il nome di **rendimento** o **efficienza** definito come

$$\eta = \frac{L}{Q_a} \tag{3}$$

Se non si fa nessuna ipotesi su questa macchina, io posso solo sapere che l'efficienza di una qualsiasi macchina termica sia positiva, se si suppone invece che la macchina sia ciclica (come sarà da qui in poi), allora l'efficienza è uguagliabile al rapporto tra il calore complessivo e quello assorbito, ossia

$$\eta = \frac{L}{Q_a} = \frac{Q}{Q_a} = \frac{Q_a + Q_e}{Q_a} = 1 + \frac{Q_c}{Q_a} = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_a} \tag{4}$$

Ossia l'efficienza dipende da quanto calore cede ed assorbe la macchina per una macchina ciclica. Per il secondo principio della dinamica, dato che $Q_c \neq 0$, allora l'efficienza di una macchina ciclica non potrà mai essere il 100%, dunque il rendimento per una macchina termica ciclica deve essere

$$0 \leq \eta < 1$$

3 Macchine termiche che scambiano calore con due soli termostati

Nel caso in cui una macchina termica (ciclica) scambi solo calore con due termostati, in questa situazione è possibile definire il **Teorema di Carnot**.

Enunciato 3.1 (Teorema di Carnot)**.**
Fra tutte le macchine cicliche che compiono lavoro tra $T_1 < T_2$ si considerano le macchine reversibili il cui rendimento è sempre

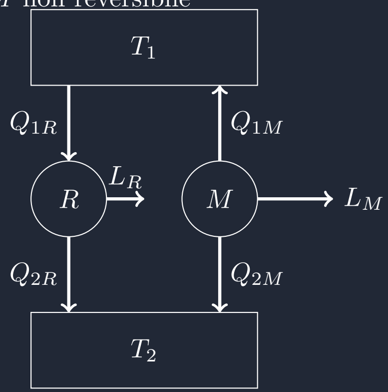
$$\eta_R \geq \eta \tag{5}$$

Inoltre, se due macchine diverse sono entrambe reversibili, allora il loro rendimento è equivalente:

$$\eta_{R'} = \eta_R \tag{6}$$

E' cruciale dire che questa cosa vale solamente nell'insieme di queste due temperature assegnate. Se così non fosse, sarebbe possibile costruire macchine termiche reversibili che hanno rendimento estremamente piccolo, prossimo a zero, in questo modo posso dire che tutte le altre macchine hanno rendimento zero, il che sarebbe assurdo. Si dimostra ora determinando un certo numero di cicli per ogni macchina termica come N_R il numero di cicli della macchina reversibile e N_M il numero di cicli della macchina non reversibile. Data la ciclicità delle macchine, posso dire che la macchina reversibile assorbe un certo calore e produce un certo lavoro

Figura 2: Macchina R reversibile e macchina M non reversibile



$$Q'_{1R} = N_R Q_{1R} \quad L'_R = N_R L_R \quad Q'_{2R} = N_R Q_{2R}$$
$$Q'_{1M} = N_R Q_{1M} \quad L'_M = N_M L_M \quad Q'_{2M} = N_M Q_{2M}$$

E lo stesso per la macchina non reversibile. Adesso posso fare in modo che il calore che è assorbito dalla prima macchina sia lo stesso di quello della macchina non reversibile per ogni ciclo, allora posso aggiustare il numero di cicli per le macchine per ottenere il calore assorbito da ogni macchina in quel numero di cicli e quindi

$$Q'_{1R} = N_R Q_{1R} = N_M Q_{1M} = Q'_{1M}$$

Posso allora chiamare i vari rendimenti totali come

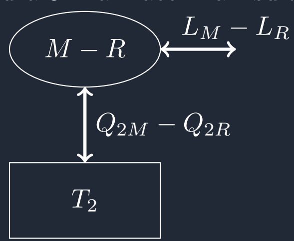
$$\eta'_M = \frac{L'_M}{Q'_{1M}} = \frac{N_M L_M}{N_M Q_{1M}} = \eta_M$$

E la stessa cosa per la macchina rendimento. Si è dimostrato un corollario del teorema:

Osservazione 3.1.
L'efficienza di una macchina non dipende dal numero di cicli che si esegue ma è una caratteristica intrinseca della macchina.

Sfruttando l'ipotesi della macchina reversibile, la macchina R subisce lavoro e dunque i segni dei calori si invertono. Questa diventa dunque una macchina frigorifera che è in grado di cedere calore al termostato più caldo prendendolo da quello più freddo. L'effetto complessivo della macchina al contrario è quello della macchina che produce come lavoro il lavoro complessivo e scambia come calore il calore complessivo. Tuttavia, dato che abbiamo imposto che $Q_{1R} = Q_{1M}$, questa macchina scambia solo calore con il termostato T_2, allora, per non andare contro al secondo principio della termodinamica, devo necessariamente avere che

Figura 3: La macchina risultante



$$L_M - L_R \leq 0$$

E dunque

$$\frac{L_M}{Q_1} \leq \frac{L_R}{Q_1} \implies \eta_R \geq \eta_M$$

Si dimostra ora la seconda parte dell'enunciato. Supponiamo dunque che quella macchina M sia reversibile, allora posso fare esattamente la stessa dimostrazione invertendo solamente la macchina M e non la macchina R, ottenendo

$$\eta_M \geq \eta_R$$

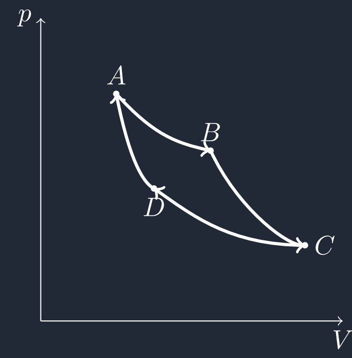
Ma dato che prima ho dimostrato il contrario, allora deve necessariamente risultare che

$$\eta_M = \eta_R$$

4 Il ciclo di Carnot

Presa una macchina termica reversibile ciclica, possiamo farle fare il ciclo di Carnot. I questa macchina termica si ha un gas perfetto che dal punto A si espande in maniera quasi statica (compiendo allora un arco di iperbole a temperatura costante) e dopo una espansione adiabatica da B a C in modo tale che la sua temperatura non segua più una isoterma. Successivamente eseguo una compressione quasi statica per cui la trasformazione CD sia a temperatura costante e chiudo il ciclo con una trasformazione DA adiabatica quasi statica. Quello che si sa è che l'energia interna AB non cambia, così come l'energia interna per la trasformazione CD:

Figura 4: Il ciclo di Carnot



$$U(A) = U(B) \qquad Q_1 = L_{AB} = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$
$$U(C) = U(D) \qquad Q_2 = L_{CD} = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

Ossia la quantità Q_1 è il calore scambiato con il termostato a T_1 ed il calore Q_2 quello con il termostato T_2. Si può ora determinare il rendimento della macchina come

$$\eta = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Per cui

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln \frac{V_D}{V_C}}{\ln \frac{V_B}{V_A}}$$

Si utilizza l'informazione della quasi staticità per poter trovare informazioni sulle relazioni tra i due volumi. Conviene dunque utilizzare le informazioni sulle temperature per le trasformazioni adiabatiche per il gas perfetto ($TV^{\gamma-1}$) e dunque posso esprimere

$$T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}$$
$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 B_C^{\gamma-1}$$

Allora posso ottenere il rapporto dei volumi come

$$\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\gamma-1} \implies \ln \frac{V_D}{V_C} = \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Allora si conclude che

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

Si esprime allora il rendimento in maniera esplicita per una macchina che compie il ciclo di Carnot:

$$\eta_R = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{7}$$

Questa vale anche per i gas non perfetti (anche se non sono in grado di trovare i lavori per le varie trasformazioni). Se si esegue il ciclo di Carnot in senso opposto, allora le quantità di calore sono al contrario ed il lavoro è contrario e dunque la trasformazione è reversibile. Se il gas è perfetto le quantità di calore sono semplicemente date dalla relazione di stato dei gas perfetti e dunque è possibile determinare sia il calore scambiato che il lavoro eseguito.

5 Misurare la temperatura termodinamica assoluta

Con il termometro a gas perfetto non posso misurare tutte le temperature: non posso misurare temperature sotto la soglia della temperatura critica del gas con cui eseguo la misura. Con una macchina termica è possibile però eseguire una misura della temperatura di un termostato con temperatura incognita T se affianco la macchina ad un termostato a temperatura T_0:

$$T = T_0 \frac{|Q|}{|Q_0|}$$

In linea di principio si potrebbe scegliere questa come definizione operativa di temperatura che si distingue dall'altra poiché al posto di T si usa θ:

$$\theta = \theta_0 \frac{|Q|}{|Q_0|}$$

Adesso posso utilizzare il rendimento

$$\eta = \ -\frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1}$$

Che non è altro che la definizione di temperatura utilizzando il rendimento (ossia la temperatura termodinamica assoluta) di una macchina di Carnot. Dunque questi due metodi per definire la temperatura stanno tra di loro come

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

Ponendo θ_0 una temperatura comoda di riferimento (come il punto triplo dell'acqua), posso utilizzare una macchina termica che lavori tra questa sorgente e θ_0 e la sorgente che voglio determinare a temperatura θ. Non è possibile raggiungere lo zero termico nella scala Kelvin in quanto, se fosse possibile, una macchina termica che compie del lavoro ed è posta a contatto con due termostati, con il termostato allo zero termico scambierebbe esattamente zero calore e dunque violerebbe il secondo principio della termodinamica poiché lavorerebbe cedendo calore alla sorgente a temperatura θ_0. D'ora in poi si utilizza $\theta = T$.