

Molte scoperte della termodinamica, soprattutto all'inizio, devono essere fatte risalire all'esigenza di ideare, progettare e costruire delle macchine termiche, ossia dei sistemi che possano, in vari modi e con varia efficienza, convertire la forma termica dell'energia (nulla che si muove macroscopicamente) in forme meccaniche (movimento nello spazio). In altre parole, riuscire a convertire il calore in lavoro, con la consapevolezza che tutto dovrà avvenire rispettando il primo principio della termodinamica, ossia la conservazione dell'energia.

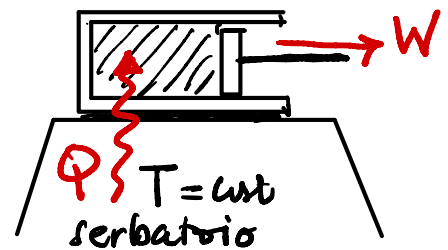
Fin da subito risulta chiaro che queste « macchine » devono poter operare in modo ciclico, ovvero riportarsi più o meno periodicamente nelle stesse condizioni o configurazioni di partenza. Il rischio altrimenti è quello di ritrovarsi con sistemi poco o per nulla utilizzabili in concreto.

Pensiamo a un gas contenuto in un cilindro con pistone mobile a contatto con un serbatoio ideale a data T :

il gas potrà espandersi assumendo calore Q e nel processo produrrà il lavoro W tale che $W = Q$, ovvero un'efficienza di conversione pari al 100%.

Però questa è una macchina che, per produrre lavoro, deve continuare a espandersi: diventa quindi presto molto ingombrante [e, peraltro, essendo che $W = nRT \ln(V_f/V_i)$, il ritmo di produzione del lavoro è sempre più ridotto se si assume un incremento lineare nei volumi occupati dal gas durante la sua espansione].

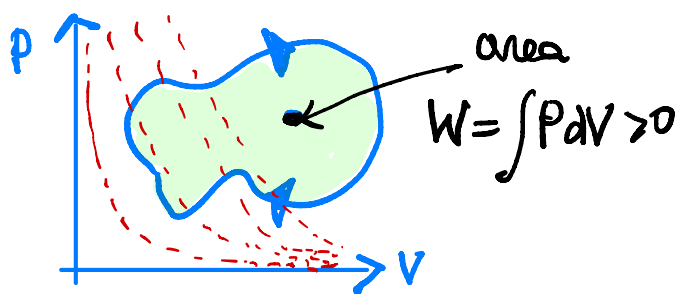
Se si riporta il pistone al punto iniziale per eliminare questo problema, è necessario lavorare sul gas perdendo il W prodotto durante l'espansione e dunque l'efficienza diventa nulla.



In pratica, non ci sono speranze di realizzare una macchina « veramente utile » nel senso che stiamo qui intendendo almeno fintantoché ci limitiamo a utilizzare un solo serbatoio termico per farla funzionare. Avendo a disposizione (almeno) un altro serbatoio le cose cambiano; però, scopriamo subito, la possibilità di operare con efficienza totale (100%) la conversione $Q \rightarrow W$ viene meno.

Per "tornare indietro" dividendo un ciclo di produzione, la macchina scambierà calore con almeno due serbatoi: assorbe calore dal primo producendo lavoro (per esempio con l'espansione istantanea appena considerata) e cede calore al secondo - più freddo del primo - richiedendo lavoro per tornare al punto di partenza ma in ammontare minore del lavoro ottenuto all'andata.

Più in generale, cioè richiedo di operare termodinamicamente secondo un ciclo (quasi-statico, se lo si vuole riportare su un diagramma di stato) ad area positiva non nulla e pari sia al lavoro prodotto che al calore in totale scambiato, cioè $W = Q$: questo è perfettamente consistente con le condizioni di ciclicità e con la conservazione dell'energia.



Dal diagramma PV è evidente che il ciclo generico disegnato va immaginato a contatto con infiniti serbatoi termici a varie temperature (isoterme tratteggiate in rosso)

$$0 = \Delta U \text{ (sul ciclo)} = Q - W \Rightarrow Q = W$$

In caso di verso antiorario di percorrenza il segno di $Q = W$ diventa negativo. Vediamo più avanti cosa implica.

È conveniente distinguere negli scambi termici i contributi di calore "entrante", $Q_{IN} > 0$ e "uscite", $Q_{OUT} < 0$ per cui

$$Q = Q_{IN} + Q_{OUT} = Q_{IN} - |Q_{OUT}|$$

> 0 < 0 *assorbito* *ceduto*

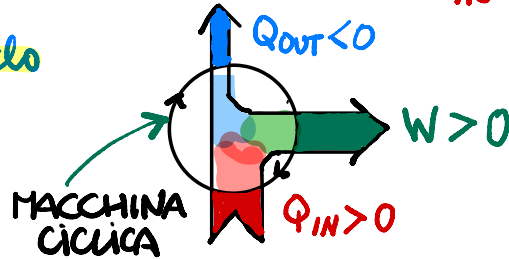
Si arriva alla definizione che permette di tradurre in modo quantitativo il rendimento di una macchina termica "produttiva", ovvero destinata a convertire calore in lavoro: a parole è sufficiente riportare per un dato ciclo di funzionamento il lavoro prodotto al calore assorbito secondo quindi la scrittura

$$\text{rendimento } \eta \equiv \frac{W}{Q_{IN}} = \frac{Q_{IN} - |Q_{OUT}|}{Q_{IN}} = 1 - \frac{|Q_{OUT}|}{Q_{IN}}$$

stesse unità di misura!

per ciclo

con questa rappresentazione schematica:



possiamo affermare di avere una « buona » macchina quando, a parità di calore assorbito, quello ceduto è il minore possibile. Quindi nasce subito spontanea la domanda di come rendere una macchina la più efficiente (e utile) possibile. Abbiamo già visto che $\eta = 1$ (100%) rende la macchina perfettamente efficiente ma anche perfettamente inutile!

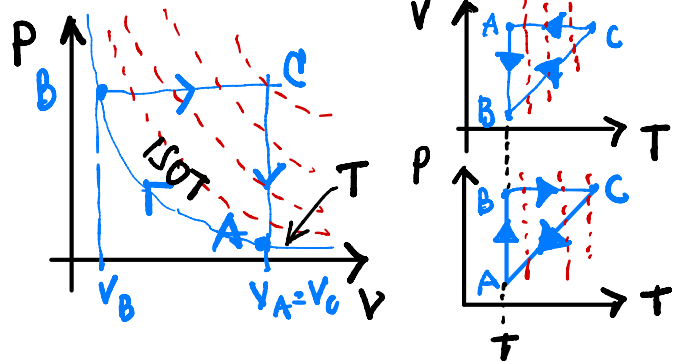
Osserviamo per ora che, anche matematicamente, essendo $W \geq 0$ e $Q_{IN} \geq 0 \Rightarrow \eta \geq 0$. Inoltre, siccome $Q = Q_{IN} - |Q_{OUT}| \geq 0$, $|Q_{OUT}| \leq Q_{IN}$ per cui, complementariamente, $0 \leq \eta \leq 1$

La macchina « perfetta » [$\eta = 1$, 100%] implica $Q_{OUT} = 0$ e $W = Q_{IN} = Q$. È permesso dal I principio, ma non basta e non funziona così.

Come si fa in pratica a calcolare il rendimento di un ciclo di trasformazioni quasi-statiche del gas ideale? L'idea è semplicemente quella di determinare « i calori » scambiati in tutte le fasi del ciclo e, tenendo conto dei segni, di usare proprio la definizione di η . Facciamo un esempio: prendiamo n moli di un gas ideale che percorre il ciclo rappresentato da tre processi:

$A \rightarrow B$ è isoterma
 $B \rightarrow C$ è isobara
 $C \rightarrow A$ è isocoro

} quasi-statici



In tratteggio rosso sono indicate un paio di isoterme che incrociano i rami del ciclo.

Dobbiamo calcolare i calori Q_{IN} ($\sum Q > 0$) e Q_{OUT} ($\sum Q < 0$)

Supponiamo di conoscere il « rapporto di compressione » tra volumi max/min del ciclo, cioè la frazione $r = V_A/V_B \geq 1$.

Calcoli espliciti dei calori scambiati lungo i 3 rami:

- $Q_{AB} = W_{AB} = nRT \ln(V_B/V_A) = -nRT \ln r$, dove $T = T_A = T_B$, $Q_{AB} < 0$
- $Q_{BC} = nC_p \Delta T_{BC}$ (isobara); ma $P_B = \frac{nRT_B}{V_B} = P_C = \frac{nRT_C}{V_C} \Rightarrow T_C/T_B = V_C/V_B = V_A/V_B = r = T_C/T_A$
 $\Rightarrow Q_{BC} = nC_p T_B \left(\frac{T_C}{T_B} - 1 \right) = nC_p T (r - 1) > 0$
- $Q_{CA} = nC_v (T_A - T_C) = nC_v T_A (1 - T_C/T_A) = nC_v T (1 - r) < 0$.

Quindi $Q_{IN} = Q_{BC} = nC_p T (r - 1)$;

$Q_{OUT} = Q_{AB} + Q_{CA} = -nRT \ln r + nC_v T (1 - r)$.

Applichiamo la $\eta = 1 - \frac{|Q_{out}|}{Q_{in}} = 1 - \frac{nRT \ln r + nC_v T (r-1)}{nC_p T (r-1)}$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{R \ln r + C_v (r-1)}{C_p (r-1)} = \frac{C_p (r-1) - (C_p - C_v) \ln r - C_v (r-1)}{C_p (r-1)}$$

$$= \frac{(C_p - C_v)(r-1) - (C_p - C_v) \ln r}{C_p (r-1)} \Rightarrow \eta = \frac{(\gamma - 1)(r - 1 - \ln r)}{\gamma (r - 1)}$$

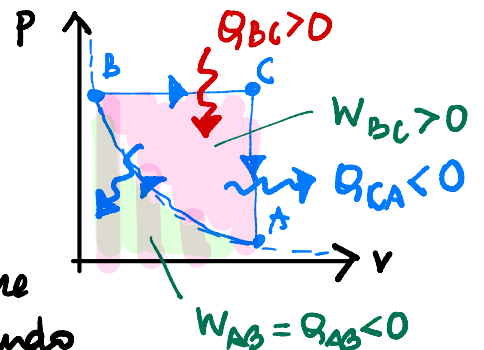
Possiamo anche calcolare i lavori e ΔU lungo le trasformazioni:

$\Delta U_{AB} = 0, W_{AB} = Q_{AB} < 0$ (lavoro subito);

$\Delta U_{BC} = nC_v \Delta T_{bc} = nC_v T_B (T_C/T_B - 1) = nC_v T (r-1); W_{BC} = nRT (r-1) > 0$

$\Delta U_{CA} = nC_p \Delta T_{CA} = nC_p T_A (1 - T_C/T_A) = nC_p T (1-r); W_{CA} = 0.$

Può essere utile riportare sul diagramma i flussi termici lungo i rami e spiegare che: lungo AB il gas viene compresso con T costante \Rightarrow si fa lavoro sul gas \Rightarrow deve cedere calore; lungo BC il gas si espande lavorando e riscaldandosi \Rightarrow assorbe calore; lungo CA il gas viene raffreddato a volume costante \Rightarrow cede calore.



Se richiesto si inseriscono i valori numerici assegnati.

Per esempio, se $V_A/V_B = 2$ e il gas è monoatomico ($\gamma = 5/3$)

$$\Rightarrow \eta = \frac{(\gamma - 1)(1 - \ln 2)}{\gamma} = \frac{2(1 - \ln 2)}{5} = 0.123 \text{ (12.3\%)}$$

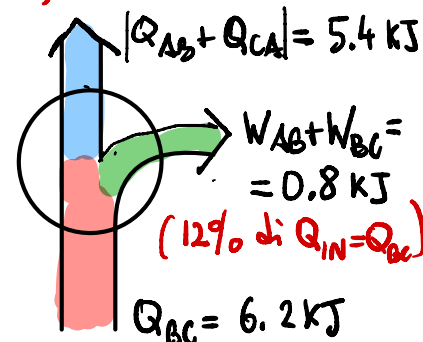
Se poi si sa che $T_A = T_B = 300K$ e $n = 1$ mole \Rightarrow

$Q_{AB} = W_{AB} = -1.7 \text{ kJ}, \Delta U_{AB} = 0 \text{ J}$

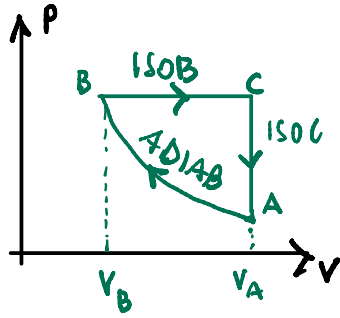
$Q_{BC} = +6.2 \text{ kJ}; \Delta U_{BC} = +3.7 \text{ kJ}, W_{BC} = +2.5 \text{ kJ}$

$Q_{CA} = \Delta U_{CA} = -3.7 \text{ kJ}$

(controllare sempre che $\Delta U = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0 \text{ J}$ e $Q_{tot} = W_{tot}$)

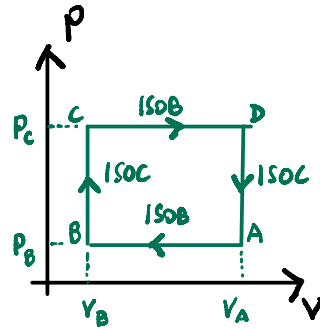


Altri due esempi di cicli di gas ideale quasi-statici lasciati come esercizio:



$$r = V_A/V_B > 1$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{r} \frac{r-1}{r-1}^{1-\gamma}$$



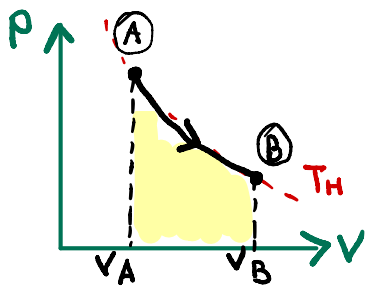
$$\alpha = P_C/P_B > 1$$

$$\beta = V_A/V_B > 1$$

$$\eta = \frac{(\alpha-1)(\beta-1)(\gamma-1)}{(\alpha-1) + \alpha\gamma(\beta-1)}$$

Studio del ciclo quasi-statico di gas ideale di maggior importanza concettuale della termodinamica: **CICLO DI CARNOT**.

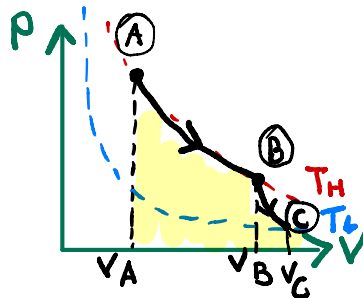
È il ciclo ideale più semplice ("minimale") che permette di realizzare una macchina termica produttiva, con conversione di calore in lavoro utile a rendimento non nullo (inutile) e realistico (< 100%). Si basa su DUE SOLI SERBATOI TERMICI a temperature \$T_L < T_H\$. Per funzionare quindi si avvale di due fasi isoterme e di due fasi di "cambi di temperatura" in modo adiabatico - termicamente isolato. Lo applichiamo al gas ideale.



$$0 = \Delta U_{AB} = Q_{AB} - W_{AB}$$

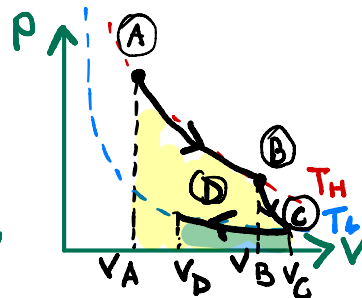
$$W_{AB} = Q_{AB} = nRT_H \ln V_B/V_A > 0$$

è calore assorbito, lavoro fatto.



$$\Delta U_{BC} = -W_{BC} = nC_V(T_L - T_H) < 0$$

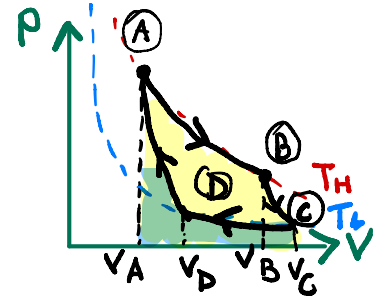
lavoro fatto e raffreddamento



$$0 = \Delta U_{CD} = Q_{CD} - W_{CD}$$

$$W_{CD} = Q_{CD} = nRT_L \ln V_D/V_C < 0$$

è calore ceduto, lavoro subito



$$\Delta U_{DA} = -W_{DA} = nC_V(T_A - T_D)$$

lavoro subito, riscaldamento

Quindi i calori sono \$Q_{AB} > 0\$ (assorbito, \$Q_{IN}\$) e \$Q_{CD} < 0\$ (ceduto, \$Q_{OUT}\$)

$$\Rightarrow \eta_{Carnot} = 1 - \frac{|Q_{OUT}|}{Q_{IN}} = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 + \frac{T_L \ln V_D/V_C}{T_H \ln V_B/V_A} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \frac{\ln V_C/V_D}{\ln V_B/V_A}$$

lungo i rami adiabatici \$TV^{\gamma-1} = \text{costante} \Leftrightarrow \begin{cases} T_H V_B^{\gamma-1} = T_L V_C^{\gamma-1} \\ T_L V_D^{\gamma-1} = T_H V_A^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \Rightarrow

$$\Rightarrow \eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

che dipende SOLAMENTE dalle temperature dei serbatoi e non dalla natura della sostanza nel ciclo.