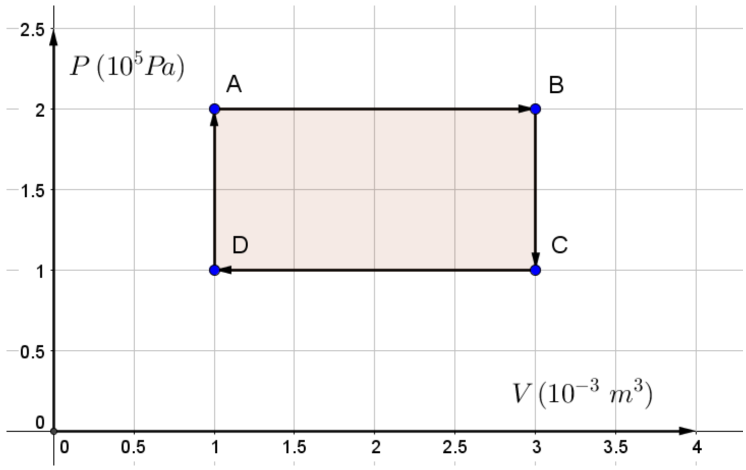
Cicli termodinamici

Abbiamo visto che le macchine termiche operano in modo ciclico: dopo aver attraversato una sequenza più o meno complicata di stati, nel corso dei quali si produce un lavoro utile, la macchina deve ritornare allo stato iniziale, in modo che la sequenza possa esser ripetuta sempre identica.

In questo approfondimento consideriamo macchine che lavorano con gas ideali, i quali compiono cicli che descriveremo nel piano di Clapeyron.

Un ciclo rettangolare

Consideriamo un gas ideale monoatomico, in quantità n = 0.12 mol, chiuso dentro il cilindro della macchina termica. Il gas scambia calore con l'ambiente esterno, e gli scambi producono variazioni di volume che mettono in moto il pistone. Gli scambi di calore sono quindi accompagnati da scambi di lavoro: lavoro positivo quando il gas si espande spingendo il pistone in avanti, negativo quando il pistone ritorna indietro comprimendo il gas. Il ciclo compiuto dal gas è descritto nella prossima figura:



Il ciclo è delimitato dagli stati A, B, C e D, le cui caratteristiche sono riassunte nella prossima tabella:

Stato	Pressione (10^5 Pa)	Volume (10^{-3} m^3)	Temperatura (K)	Energia interna (J)
A	2	1	200	300
B	2	3	600	900
C	1	3	300	450
D	1	1	100	150

Le temperature le abbiamo calcolate usando l'equazione di stato. Per esempio:

$$T_A = P_A V_A / n / R = 200\ K$$

Le energie interne le abbiamo calcolate tenendo conto che, per un gas monoatomico, l'energia media per molecola è 1.5·k·T, quindi l'energia totale è U = 1.5·N·k·T, ovvero U = 1.5·n·R·T. Per esempio:

$$U_A = 1.5 \cdot 0.12 \cdot 8.31 \cdot 200 = 300 \text{ J}$$

Il rendimento del ciclo rettangolare

Vogliamo ora calcolare il rendimento del ciclo, cioè il rapporto tra il lavoro prodotto e la quantità di calore che è stato necessario assorbire dalle sorgenti calde per poterlo produrre. Cominciamo con l'analizzare ciò che è accaduto in ciascuna delle 4 trasformazioni subite dal gas: in ognuna di esse l'energia interna è cambiata, a causa del fatto che in ciascuna di esse vi è stato uno scambio di energia con l'ambiente, sia sotto forma di calore acquistato o ceduto, sia sotto forma di lavoro fatto o subito dal gas. Nella trasformazione A → B, per esempio, il gas ha aumentato la sua energia interna (infatti la sua temperatura è cresciuta) e nel frattempo ha compiuto un lavoro positivo (infatti è cresciuto anche il suo volume). Il primo principio ci dice che per poter fare ciò il gas deve aver acquistato una grande quantità di calore dalle sorgenti calde con cui è stato in contatto.

I dati relativi alle 4 trasformazioni sono raccolti nella prossima tabella:

trasformazione	ΔU (J)	L (J)	Q = ΔU + L (J)
A → B	600	400	1000
B → C	-450	0	-450
C → D	-300	-200	-500
D → A	150	0	150
totale	0	200	200

Il gas sul quale si basa il funzionamento della macchina termica, nel corso di un ciclo, non ha cambiato la propria energia interna: ciò è giusto, dal momento che il gas è ritornato allo stato iniziale del ciclo. Si dice che l'energia interna di un gas ideale è una *funzione di stato*, intendendo con questa espressione il fatto che, noto lo stato in cui il gas si trova, e nota quindi la temperatura che lo caratterizza, anche l'energia interna è nota: se il gas è monoatomico l'energia interna è U = 1.5·n·R·T.

Ciò che è accaduto è proprio ciò che ci si aspetta da una macchina termica: 200 J di calore sono stati trasformati in 200 J di lavoro. Per ottenere questo risultato è stato però necessario assorbire ben 1150 J di calore dalle sorgenti calde, sprecandone 950 J nel corso dei raffreddamenti necessari per riportare il gas allo stato iniziale.

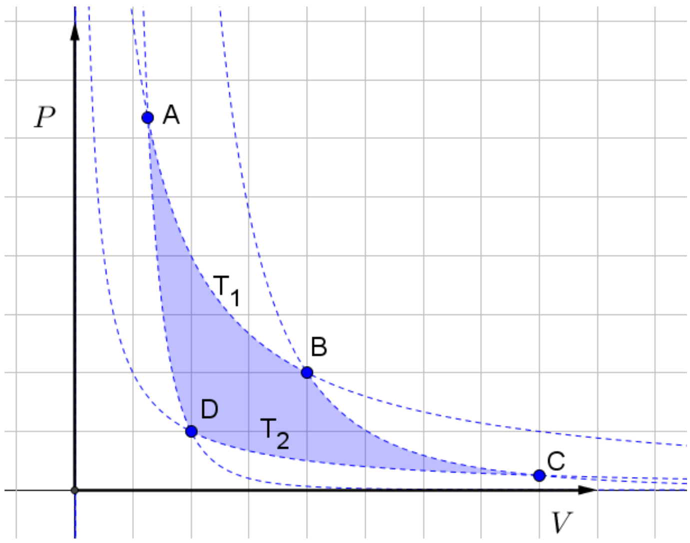
Il rendimento della macchina è stato quindi:

$$\eta = 200/1150 = 17\%$$

Sembra un valore molto basso, ma in realtà è un valore tipico per le macchine termiche. Quel che c'è di poco realistico nell'esempio che abbiamo trattato è piuttosto la temperatura degli stati D e B: 100 K per il primo, 600 K per il secondo. E' davvero difficile immaginare una macchina termica che possa lavorare tra queste due temperature! Le macchine termiche del mondo reale raggiungono rendimenti simili operando tra temperature più ragionevoli: la temperatura più bassa è tipicamente quella dell'ambiente in cui la macchina si trova, quella più alta, nel caso delle prime macchine a vapore costruite, era poco superiore ai 100 °C, perché la pressione del vapore non fosse troppo alta e quindi pericolosa.

Il ciclo di Carnot

Nicolas Sadi Carnot, un ingegnere militare francese, pubblicò nel 1824 un breve trattato nel quale dimostrò che il massimo rendimento di una macchina termica lo si ottiene nel caso in cui la macchina acquisti calore da *un'unica sorgente calda* alla temperatura T_1, e ceda calore a *un'unica sorgente fredda* alla temperatura T_2. Per completare il ciclo la macchina dovrà raffreddarsi da T_1 a T_2 e riscaldarsi da T_2 a T_1: entrambe le trasformazioni dovranno essere compiute senza scambiare calore con l'ambiente esterno, e dovranno perciò essere adiabatiche. La prossima figura mostra l'aspetto del ciclo di Carnot nel piano di Clapeyron.



Cominciamo a descrivere il ciclo, partendo per esempio dallo stato A. Il gas sul quale si basa la macchina, che occupa un piccolo volume ed esercita una grande pressione sul pistone, si espande isotermicamente, compiendo un lavoro pari alla quantità di calore Q_1 che nel frattempo assorbe dalla sorgente calda. La successiva trasformazione B→C è un'adiabatica: il gas continua la sua espansione, ma il lavoro compiuto avviene interamente a spese dell'energia interna del gas, che quindi si raffredda. Nel corso della trasformazione C→D il gas si contrae, cioè subisce un lavoro negativo da parte dell'ambiente esterno: la sua energia interna non aumenta, perché il sistema cede calore Q_1 alla sorgente fredda che si trova alla temperatura T_1. Il lavoro è negativo anche nella successiva trasformazione D→A: essendo essa un'adiabatica, il lavoro subito ha l'effetto di innalzare l'energia interna del gas.

Il complicato ragionamento fatto in precedenza si può riassumere con una tabella del tutto analoga a quella del paragrafo precedente. Poiché non sappiamo descrivere con un'equazione una trasformazione adiabatica, né tanto meno calcolare il lavoro fatto nel corso di essa, indichiamo con k il valore assoluto del lavoro fatto nelle due adiabatiche.

trasformazione	ΔU	L	$Q = \Delta U + L$
A → B	0	Q_1	Q_1
B → C	-k	k	0
C → D	0	$-Q_2$	$-Q_2$
D → A	k	-k	0
totale	0	Q_1-Q_2	Q_1-Q_2

La macchina ha trasformato in lavoro una quantità di calore pari a Q_1-Q_2: il suo rendimento, come ben sappiamo, è $1-Q_2/Q_1$. Se la macchina opera in modo reversibile, però, possiamo esprimere il rendimento in modo per noi più significativo.

Il rendimento del ciclo di Carnot reversibile

Se la macchina opera in modo reversibile allora, compiuto un ciclo, essa ritorna allo stato iniziale senza che nulla sia cambiato in essa: né la temperatura del gas, né la sua energia interna, né la sua entropia. Come sappiamo la reversibilità di una macchina è solo una caratteristica ideale, dalla quale ogni macchina reale si discosta in misura più o meno grande. Ogni macchina reale aumenta la sua entropia ad ogni ciclo, se non altro a causa dell'attrito che si crea tra il cilindro e il pistone che si muove al suo interno. Ma noi, come Carnot, ragioniamo su una macchina ideale, perfettamente reversibile, la cui entropia non aumenta durante il suo funzionamento. Le due sorgenti, invece, cambiano ciascuna la propria entropia: quella calda cede un calore Q_1 e subisce una variazione di entropia $-Q_1/T_1$, quella fredda acquista un calore Q_2 e subisce una variazione di entropia Q_2/T_2. Se il comportamento della macchina deve essere reversibile, ciò significa che l'entropia dell'universo deve rimanere costante, quindi anche l'entropia complessiva delle due sorgenti deve rimanere costante come quella del gas dentro la macchina. La condizione si può scrivere così:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{gas} + \Delta S_{sorgente\ 1} + \Delta S_{sorgente\ 2} = 0 - Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$$

cioè

$$Q_1/T_1 = Q_2/T_2 \qquad \text{cioè} \qquad Q_2/Q_1 = T_2/T_1.$$

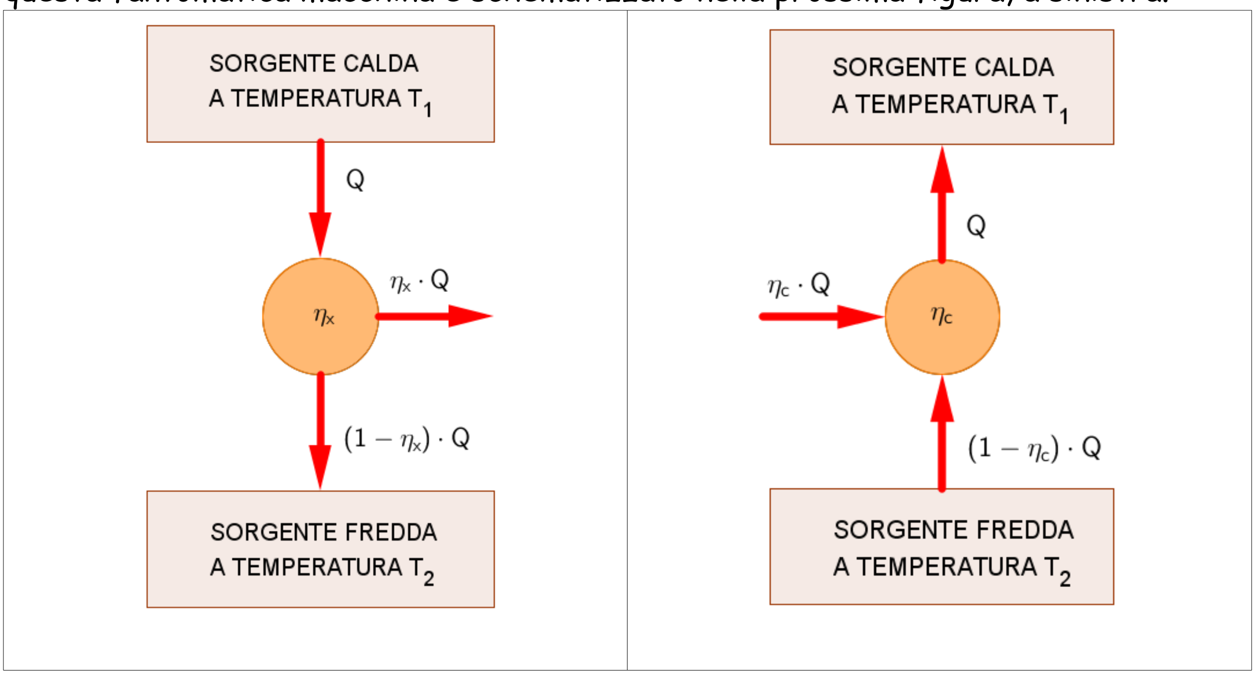
Il rendimento di una macchina di Carnot reversibile è quindi:

$$\eta = T_2/T_1.$$

La macchina che lavora secondo il ciclo rettangolare visto nel primo paragrafo opera tra sorgenti che hanno una temperatura massima di 600 K ed una minima di 100 K, raggiungendo un rendimento del 17%. Una macchina di Carnot reversibile, che operasse tra due sole sorgenti, una a 600 K e l'altra a 100 K, avrebbe un rendimento pari a 1-100/600 = 83%. Un bel miglioramento, non c'è che dire! Ma non sarà possibile ottenere rendimenti ancora migliori, operando tra le stesse due sorgenti? La risposta è no, come vediamo nel prossimo paragrafo.

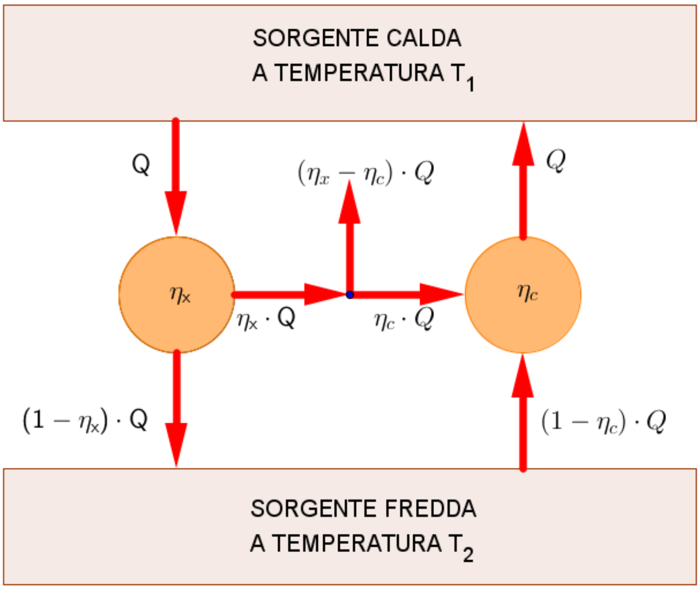
Il rendimento massimo

Nessuna macchina termica operante tra due sorgenti, che sia reversibile oppure no, può avere rendimento superiore a quello di una macchina di Carnot reversibile che lavori tra le stesse sorgenti. La dimostrazione di questo fatto si può fare per assurdo. Supponiamo cioè che esista una macchina il cui rendimento η_x sia superiore al rendimento η_c della macchina di Carnot corrispondente. Il comportamento di questa fantomatica macchina è schematizzato nella prossima figura, a sinistra.



La parte destra della figura schematizza il comportamento della macchina di Carnot: essendo reversibile viene fatta funzionare al contrario, cioè come frigorifero che sottrae calore alla sorgente fredda per riversarlo in quella calda.

Consideriamo ora quello che accade quando le due macchine vengono azionate in serie: parte del lavoro prodotto dalla macchina x viene usata come input per azionare la macchina di Carnot. La situazione è illustrata nella prossima figura.



Il fatto che $\eta_x > \eta_c$ permette appunto di utilizzare, per azionare la seconda macchina, solo una parte del lavoro prodotto dalla prima. La parte restante, cioè $(\eta_x - \eta_c) \cdot Q$, può essere utilizzata sotto forma di lavoro utile nell'ambiente esterno. Il compito della macchina di Carnot, in questo caso, è quello di restituire alla sorgente calda la stessa quantità di calore Q che le viene sottratta dalla prima. Se ora consideriamo il comportamento della macchina nel suo complesso, ci accorgiamo che essa opera in modo assurdo: sottrae alla sorgente fredda un quantità di calore complessivamente pari a $(\eta_x - \eta_c) \cdot Q$, e la trasforma integralmente in lavoro utile. Sappiamo però che questo comportamento è vietato dal secondo principio della termodinamica, quindi concludiamo che la macchina x non può esistere. In conclusione: non può esistere una macchina con rendimento superiore a quello di una macchina di Carnot che operi tra le stesse due sorgenti.