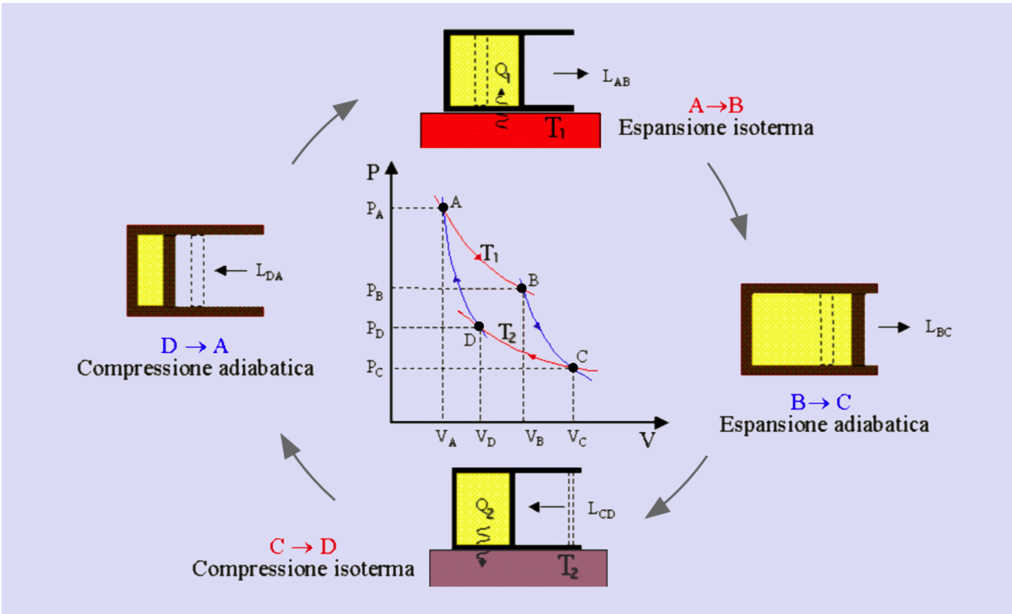
Dal ciclo di Carnot alla diseguaglianza di Clausius (Giovanni Bachelet 2013)

1. Una **macchina termica** impiega calore per produrre lavoro meccanico. L'invenzione della macchina a vapore ha permesso ad esempio di utilizzare il vapore bollente prodotto da una caldaia per ottenere il lavoro meccanico utile a svuotare d'acqua le miniere, o a mettere in moto una locomotiva; la piú comune macchina termica contemporanea è probabilmente il motore delle automobili.

2. Una macchina termica che impiega calore per produrre lavoro meccanico attraverso l'espansione di un fluido, per produrlo in modo continuativo, deve essere **ciclica**, cioè ritornare periodicamente al proprio stato di partenza. Questo è possibile solo se a fasi di espansione, in cui il fluido **compie** un lavoro meccanico sull'ambiente esterno (innalzando, ad esempio, un peso), seguono fasi di compressione, in cui il fluido **subisce** un lavoro meccanico compiuto dall'esterno (ad esempio da un peso che lo comprime), necessario a riportarlo al volume di partenza.

3. In un diagramma pressione-volume (**piano di Clapeyron**, dal nome dell'ingegnere e fisico francese pioniere della ferrovia) il lavoro prodotto alla fine di ogni ciclo, somma algebrica del lavoro compiuto (positivo) e subíto (negativo) dal fluido, è rappresentato dall'area racchiusa nel ciclo; su tale piano si possono rappresentare solo trasformazioni **reversibili**, o "quasi statiche", talmente graduali che tutti gli stati intermedi attraversati dal fluido nel corso della trasformazione possano essere considerati stati di equilibrio termodinamico: solo in tal caso, infatti, è possibile definire quantità macroscopiche come pressione o temperatura.

4. **Ciclo di Carnot**: due trasformazioni isoterme ($T=$costante) e due adiabatiche ($\delta Q=0$) di un fluido **qualunque**.



Disponendo solo di due sorgenti a temperatura fissa T_1 e T_2 l'unico ciclo reversibile è quello di Carnot

Negli esercizi abbiamo esaminato cicli diversi da quello di Carnot , per esempio il ciclo di Stirling: due trasformazioni isoterme connesse da due isocòre. Disegnando quel ciclo sul piano pV abbiamo immaginato che anche le due isocòre fossero reversibili. Ma come è fatta un'isocòra reversibile? A quale successione di stati di equilibrio termodinamico corrisponde? In una trasformazione isocòra il fluido, senza compiere o subire lavoro meccanico (visto che il volume rimane costante) passa dalla temperatura T_1 alla temperatura T_2 (o viceversa), scambiando calore con l'esterno. Affinché l'isocòra sia reversibile, lo scambio di calore deve avvenire gradualmente. Per ottenerlo ci sono due possibilità: una successione di molte sorgenti a temperature fisse intermedie fra T_1 e T_2, di poco diverse tra loro, con le quali mettere via via il fluido in equilibrio termico, oppure un'unica sorgente a temperatura gradualmente variabile fra T_1 e T_2. In altre parole, disponendo solo di due sorgenti a temperatura fissa, T_1 e T_2 è impossibile realizzare una isocòra reversibile. Possiamo certo, lasciando il volume V costante, staccare il fluido dalla sorgente calda T_1 con cui è in equilibrio termico e attaccarlo di colpo alla sorgente fredda T_2 (o viceversa). In tal caso però, prima che la pressione si sia stabilizzata sul valore appropriato alla nuova temperatura, il fluido **non** si trova all'equilibrio termodinamico; si tratta, quindi, di una isocòra irreversibile. A maggior ragione, quando si dispone soltanto di due sorgenti a temperatura fissa T_1 e T_2, è impossibile realizzare in modo reversibile altri cicli visti nei nostri esercizi, come il ciclo Otto (due adiabatiche connesse da due isocòre) o il ciclo Diesel (due adiabatiche connesse da una isocòra e una isobara), nei quali non ci sono isoterme. E' facile convincersi che questa impossibilità sussiste per ogni ciclo diverso dal ciclo di Carnot .

Nessuna macchina termica che lavora fra due sorgenti a temperatura fissa T_1 e T_2 rende piú di Carnot

Questa tesi è nota come **Teorema di Carnot**. Dimostrazione: si prendono una macchina termica qualunque M e una macchina di Carnot C che lavorano entrambe fra T_1 e T_2. Si suppone che entrambe assorbano la stessa quantità di calore Q_1 dalla sorgente T_1 [NB: tale ipotesi è possibile senza alcuna perdita di generalità perché, data la macchina generica M che assorbe Q_1 da T_1, è sempre possibile scegliere un ciclo di Carnot con l'isoterma T_1 "abbastanza estesa" da assorbire dalla sorgente T_1 esattamente lo stesso Q_1 che da quella sorgente assorbe la macchina M]. Se ora si collegano ambedue le macchine alle due sorgenti facendo lavorare a rovescio (come frigorifero) la macchina di Carnot, il calore che la macchina M assorbe dalla sorgente T_1 eguaglia il calore ceduto alla sorgente T_1 dalla macchina di Carnot che lavora alla rovescia, quindi è come se la sorgente T_1 non esistesse: abbiamo dato vita ad una macchina termica ciclica che ha come unico risultato la trasformazione in lavoro meccanico del calore scambiato con un'unica sorgente (T_2). Il secondo principio, combinato con il primo, dice che il lavoro meccanico compiuto da questa macchina in un ciclo è $L = 0$ se la macchina è reversibile e $L < 0$ se è irreversibile. Ora la macchina "$M + C$ alla rovescia" è complessivamente reversibile solo se anche la macchina M è reversibile, altrimenti è irreversibile. Ne segue che:

- se M è reversibile, è anche lei una macchina di Carnot C' (cfr. paragrafo precedente), $L = L^M – L^C = L^{C'} – L^C = 0 \Rightarrow L^{C'} = L^C \Rightarrow$ date T_1 e T_2, tutte le macchine di Carnot hanno lo stesso rendimento $\eta_{C'} = L^{C'}/Q_1 = L^C/Q_1 = \eta_C$;
- se M è irreversibile, $L = L^M - L^C < 0 \Rightarrow L^M < L^C$ e il rendimento è $\eta_M = L^M/Q_1 < L^C/Q_1 = \eta_C$

In conclusione, per qualunque macchina termica operante fra due temperature T_1 e T_2 il rendimento è $\eta_M \leq \eta_C$ e il segno di uguaglianza vale se M è reversibile, cioè è un'altra macchina di Carnot operante fra le stesse due temperature.

Rendimento della macchina di Carnot

Visto che, fissate le due temperature T_1 e T_2, il rendimento η_C è lo stesso per tutte le macchine di Carnot , per calcolarlo è sufficiente una macchina di Carnot basata sul gas perfetto. Per ottenere η_C ci servono il lavoro L prodotto in un ciclo di Carnot e il calore Q_1 che il gas assorbe in un ciclo dalla sorgente a temperatura piú alta T_1; poiché il rendimento non dipende dalla quantità di gas usato, possiamo prenderne una sola mole $n = 1$.

- **Espansione isoterma AB:** $T = T_1 =$ costante; per $n = 1$ mole di gas perfetto, $pV = RT_1 =$ costante, quindi il lavoro è $L_{AB} = \int_A^B pdV = RT_1 \int_A^B dV/V = RT_1 \ln(\mathrm{V_B}/\mathrm{V_A}) > 0$ (il lavoro è positivo se **compiuto** dal gas); poiché $U = Q - L$ (1° principio) e $U_B = U_A$ (nei gas perfetti l'energia interna U dipende solo da T), il calore scambiato con la sorgente piú calda T_1 è $Q_1 = Q_{AB} = L_{AB} > 0$ (il calore è positivo se **assorbito** dal gas);
- **Espansione adiabatica BC:** $\delta Q = 0$; grazie al 1° principio ($\delta Q = nc_V dT + pdV$; $\delta Q = nc_p dT - Vdp$) otteniamo l'equazione differenziale $c_p/c_V = -Vdp/(pdV)$ che, definendo $\gamma = c_p/c_V > 1$ ($\gamma = \frac{5}{3}$ nel gas perfetto), diventa $dp/p = -\gamma dV/V$, e integrata fornisce $\ln(p/p_o) = -\gamma \ln(V/V_o)$; in altre parole, in una trasformazione adiabatica $pV^\gamma = p_o V_o^\gamma =$ costante (**equazione di Poisson**), e il lavoro **compiuto** è $L_{BC} =$
$$\int_B^C pdV = p_o V_o^\gamma \int_B^C (1/V)^\gamma dV = \frac{p_o V_o^\gamma}{\gamma - 1}\left(\frac{1}{V_B^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_C^{\gamma-1}}\right) = \frac{1}{\gamma-1}\left(\frac{p_B V_B^\gamma}{V_B^{\gamma-1}} - \frac{p_C V_C^\gamma}{V_C^{\gamma-1}}\right) = \frac{3}{2}R\,(T_1 - T_2) > 0,$$
dove l'ultima eguaglianza vale per una mole di gas perfetto ($pV = RT, \gamma = \frac{5}{3}$); per definizione $Q_{BC} = 0$;
- **Compressione isoterma CD:** $L_{CD} = RT_2 \ln(\mathrm{V_C}/\mathrm{V_D}) < 0$ (**subíto**), $Q_2 = Q_{CD} = L_{CD} < 0$ (**ceduto**);
- **Compressione adiabatica DA:** $L_{DA} = \frac{3}{2}R\,(T_2 - T_1) = -L_{BC} < 0$ (**subíto**), $Q_{DA} = 0$.

Il lavoro di un ciclo di Carnot è dunque $L = L_{AB} + L_{BC} + L_{CD} + L_{DA} = R\,(T_1 - T_2)\ln(V_A/V_B)$ e il suo **rendimento** $\eta = L/Q$ (dove Q è il calore **assorbito** nel ciclo, qui $Q = Q_{AB} = Q_1$) è pari a $\eta_C = (T_1 - T_2)/T_1 = 1 - T_2/T_1$.

Disuguaglianza di Clausius

Che per una macchina termica M operante fra due temperature valga la disequazione $1 + Q_2/Q_1 = \eta_M \leq \eta_C = 1 – T_2/T_1$ (ovvero $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0$), con il segno di uguaglianza valido nel caso di ciclo reversibile, consente di comprendere aspetti fondamentali dei cicli termodinamici reali: partendo da questa disuguaglianza, per un fluido che scambia calore con N diverse sorgenti ciascuna a temperatura fissa nel tempo (o con una sorgente sola la cui temperatura varia con continuità lungo il ciclo), **Clausius** ha dimostrato la piú generale disuguaglianza $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 + ...Q_N/T_N \leq 0$ (che nel caso continuo diventa $\oint \delta Q/T \leq 0$), con il segno di uguaglianza valido solo se tutti i processi coinvolti sono reversibili, gettando nuova luce sul 2° principio della termodinamica e introducendo, insieme alla nuova variabile di stato S (**entropia**), le premesse di una fondamentale intuizione del legame fra mondo microscopico e macroscopico che verrà portata a compimento da **Boltzmann**, sulla cui tomba, nel Zentralfriedhof di Vienna, si legge "$S = k \log W$".