CAPITOLO

3

Il secondo principio e le macchine termiche

Il calore scende da solo dal caldo al freddo; per farlo risalire bisogna pagare, e nessun motore può tenerselo tutto.

OBIETTIVI

1. Distinguere i processi spontanei e riconoscere le cause che rendono irreversibile una trasformazione.
2. Descrivere una macchina termica con i flussi di energia e calcolarne lavoro e rendimento.
3. Enunciare il secondo principio nelle forme di Kelvin e di Clausius e dimostrarne l'equivalenza.
4. Applicare il coefficiente di prestazione a frigoriferi e pompe di calore.
5. Ricavare il rendimento del ciclo di Carnot, enunciare il teorema di Carnot e usarlo come limite per le macchine reali.
6. Analizzare il ciclo Otto e confrontare il rendimento di motori e centrali reali con quello ideale.

INDICE DEL CAPITOLO

3.1 Ciò che il primo principio non vieta 2
3.2 Le macchine termiche 3
3.3 Il secondo principio della termodinamica 6
3.4 Macchine frigorifere e pompe di calore 9
3.5 Il ciclo di Carnot 11
3.6 Le macchine reali 17

Fisica 4 · Parte I · La termodinamica · versione 1.0
Capitolo 3: Il secondo principio e le macchine termiche · pagine 75–104 del volume completo · estratto per lo studio

Un'automobile ferma al semaforo scalda l'aria intorno a sé: dal cofano, dal radiatore, dal tubo di scarico esce calore che nessuno userà più. Una centrale elettrica affianca alle sue turbine torri di raffreddamento alte come palazzi, o scarica in un fiume enormi quantità di acqua tiepida. Sembra uno spreco, e in parte lo è; ma una parte di quel calore *deve* essere ceduta all'ambiente, qualunque cosa facciano gli ingegneri. Perché?

Il primo principio della termodinamica, che hai studiato nel capitolo 1, dice che l'energia si conserva: il calore e il lavoro sono due modi di scambiarla, e il bilancio torna sempre. Ma non dice nulla su quali trasformazioni possano avvenire davvero. In questo capitolo incontri il **secondo principio della termodinamica**, la legge che stabilisce una direzione nei fenomeni naturali e fissa un limite invalicabile alla trasformazione del calore in lavoro. Vedrai come funzionano i motori, i frigoriferi e le pompe di calore, e scoprirai con Sadi Carnot che il rendimento massimo di un motore dipende soltanto dalle temperature fra cui lavora.

3.1 Ciò che il primo principio non vieta

3.1.1 Processi che vanno in una sola direzione

Lascia una tazza di tè bollente sul tavolo: in mezz'ora il tè si raffredda fino alla temperatura della stanza, e l'aria della stanza si scalda di pochissimo. Non hai mai visto il contrario: un tè tiepido che si scalda da solo fino a bollire, prendendo calore dall'aria più fredda. Eppure il processo inverso non violerebbe il primo principio: basterebbe che l'energia ceduta dall'aria fosse esattamente quella guadagnata dal tè.

Gli esempi sono innumerevoli. Un libro che scivola sul pavimento si ferma per attrito, e la sua energia cinetica diventa energia interna del libro e del pavimento, che si scaldano un poco; nessuno ha mai visto un libro fermo raffreddarsi e partire da solo. Un mattone appoggiato a terra potrebbe, in linea di principio, raffreddarsi di un centesimo di grado e usare l'energia interna così liberata per saltare di qualche centimetro: l'energia si conserverebbe, ma non succede. Una goccia di inchiostro in un bicchiere d'acqua si diffonde fino a colorarlo tutto, e non si raccoglie mai di nuovo in una goccia; un gas lasciato libero di espandersi riempie tutto il recipiente, e non si ritira mai spontaneamente in un angolo.

Un processo che avviene da sé, senza interventi esterni, si dice **processo spontaneo**. Tutti gli esempi mostrano che i processi spontanei hanno un verso: il calore passa dal corpo più caldo a quello più freddo, l'energia meccanica si trasforma in energia interna per attrito, le sostanze si mescolano. Il processo inverso non è vietato dalla conservazione dell'energia, eppure non avviene. Serve una seconda legge, indipendente dalla prima, che dica quali trasformazioni

sono possibili. Prima di enunciarla conviene chiarire una distinzione che hai incontrato nel capitolo 1.

3.1.2 Trasformazioni reversibili e irreversibili

Ricordiamo dal capitolo 1 che una trasformazione è reversibile se si può percorrere all'indietro, passando per gli stessi stati di equilibrio, in modo che **sia il sistema sia l'ambiente** tornino esattamente come erano all'inizio. Un modo per riconoscerla: basta una variazione piccolissima delle condizioni esterne per invertirne il verso. Pensa a un gas chiuso in un cilindro da un pistone senza attrito e a contatto con una sorgente alla sua stessa temperatura: se aggiungi o togli granelli di sabbia uno alla volta sopra il pistone, il gas si comprime o si espande per piccolissimi passi, e togliendo i granelli nell'ordine inverso lo riporti allo stato iniziale, mentre la sorgente si riprende tutto il calore che ha ceduto.

Ogni trasformazione che non ha questa proprietà è irreversibile. Le cause di irreversibilità sono sempre le stesse:

- **l'attrito** e, in generale, ogni effetto dissipativo (la viscosità di un fluido, il passaggio di corrente in un filo), che trasforma energia meccanica in energia interna;
- **gli scambi di calore fra corpi a temperature diverse**: il calore passa dal caldo al freddo, e una piccola variazione delle condizioni non basta a invertirne il verso;
- **le trasformazioni rapide**, come l'espansione libera di un gas nel vuoto, che attraversano stati di non equilibrio e non si possono disegnare nel piano p–V;
- **il mescolamento** di sostanze diverse, o della stessa sostanza a temperature diverse.

Tutte le trasformazioni reali sono irreversibili, almeno un poco. La trasformazione reversibile è un caso limite, come il piano senza attrito della meccanica: si può avvicinare quanto si vuole procedendo lentamente e riducendo attriti e differenze di temperatura, ma non si raggiunge mai. È però un limite prezioso, perché, come vedrai, le macchine reversibili sono quelle che funzionano meglio.

3.2 Le macchine termiche

3.2.1 Sorgenti, sostanza e ciclo

Trasformare lavoro in calore è facile: lo fa qualunque freno. Il problema inverso, trasformare calore in lavoro, è quello che ha dato inizio alla rivoluzione industriale. Una **macchina termica** è un dispositivo che assorbe calore, ne trasforma una parte in lavoro e funziona in modo **ciclico**, cioè ripete sempre la stessa sequenza di trasformazioni, tornando ogni volta allo stato iniziale. Il ciclo è essenziale: un gas che si espande compie lavoro una volta sola, mentre un motore deve poterlo fare per ore.

Ogni macchina termica ha tre elementi. La **sostanza operativa** è il materiale che percorre il ciclo: il vapore d'acqua in una turbina, la miscela di aria e carburante in un motore d'automobile, un gas in un modello ideale. Una **sorgente di calore** (o termostato) è un corpo così grande da poter cedere o assorbire calore senza che la sua temperatura cambi in modo apprezzabile: l'atmosfera, il mare, la fiamma di una caldaia alimentata di continuo. La macchina assorbe calore dalla **sorgente calda**, a temperatura T_c, e ne cede una parte alla **sorgente fredda**, a temperatura $T_f < T_c$, che per i motori è quasi sempre l'ambiente.

Applichiamo il primo principio a un ciclo completo. La sostanza operativa torna allo stato iniziale, quindi la sua energia interna, che è una funzione di stato, non cambia: $\Delta U = 0$. Allora $\Delta U = Q - W$ dà $W = Q$, dove Q è il calore netto scambiato nel ciclo. Con la convenzione dei segni di questo volume, il calore Q_c assorbito dalla sorgente calda è positivo, il calore Q_f ceduto alla sorgente fredda è negativo, e il calore netto è $Q_c + Q_f = Q_c - |Q_f|$. Quindi il lavoro compiuto in un ciclo è

$$W = Q_c - |Q_f|$$

La Figura 3.1 rappresenta il bilancio con un diagramma di flusso: la larghezza di ogni freccia è proporzionale all'energia che trasporta, e ciò che entra nella macchina è uguale a ciò che esce.

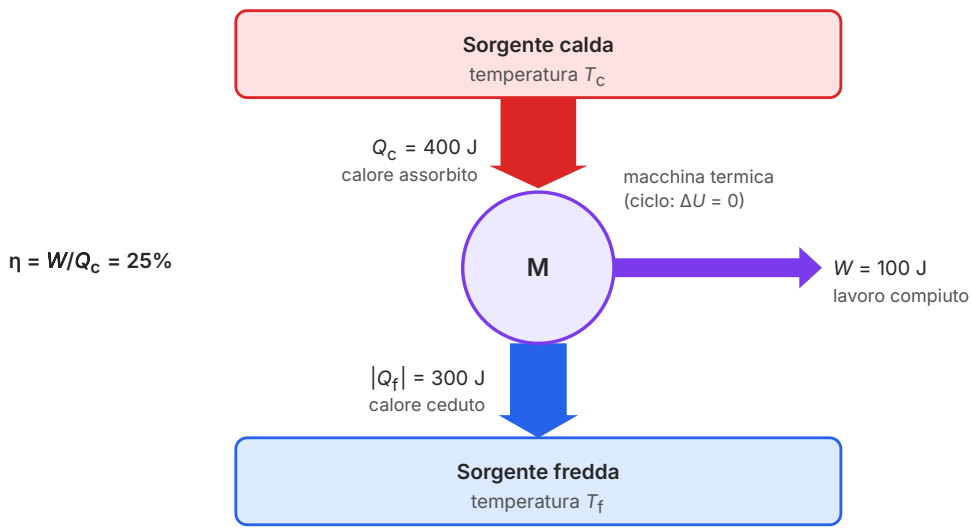

Figura 3.1 Diagramma di flusso dell'energia di una macchina termica, per un ciclo. La larghezza delle frecce è proporzionale all'energia: dei 400 J assorbiti dalla sorgente calda, 100 J diventano lavoro e 300 J vengono ceduti alla sorgente fredda. Il rendimento è 100 J/400 J = 25%.

3.2.2 Il rendimento

Quanto è buona una macchina termica? Ciò che si vuole è il lavoro, ciò che si paga è il calore assorbito dalla sorgente calda, cioè il combustibile bruciato. Il **rendimento** di una macchina termica è il rapporto fra il lavoro compiuto in un ciclo e il calore assorbito dalla sorgente calda:

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c - |Q_f|}{Q_c} = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c}$$

Il rendimento è un numero puro, spesso espresso in percentuale. Poiché $|Q_f|$ non può essere negativo, η non supera mai 1: il primo principio vieta di ottenere più lavoro del calore assorbito. Sarebbe $\eta = 1$ soltanto se la macchina non cedesse calore alla sorgente fredda. Il primo principio non lo vieta; l'esperienza dice che non succede mai. Lo stesso rapporto vale per le potenze: se una macchina assorbe in ogni secondo il calore Q_c e compie il lavoro W, la potenza meccanica è η volte la potenza termica assorbita.

I rendimenti delle macchine reali sono sorprendentemente bassi. Un motore a benzina, nelle condizioni più favorevoli, trasforma in lavoro circa il 30% dell'energia del carburante, e molto meno nel traffico cittadino; le locomotive a vapore dell'Ottocento non arrivavano al 10%. Una centrale termoelettrica a carbone raggiunge circa il 35–40%, una centrale nucleare circa un terzo, e le migliori centrali a ciclo combinato, che usano due macchine in cascata, sfiorano il 60%. In tutti i casi, più di un terzo del calore finisce nell'ambiente.

DA RICORDARE

I segni e i valori assoluti

In questo volume Q è positivo quando il sistema **assorbe** calore e W è positivo quando il sistema **compie** lavoro, in modo che $\Delta U = Q - W$. In una macchina termica $Q_c > 0$, $Q_f < 0$ e $W > 0$; in una macchina frigorifera, che vedrai fra poco, i tre segni si invertono.

Per non sbagliare, nelle formule delle macchine si usano i **valori assoluti** ($|Q_f|$, $|Q_c|$, $|W|$) e si ragiona sul verso dei flussi, come nei diagrammi di flusso: ciò che entra nella macchina è uguale a ciò che esce. Alla fine controlla sempre il bilancio del ciclo, $Q_{\text{netto}} = W_{\text{netto}}$.

ESEMPIO SVOLTO

Il bilancio di una centrale termoelettrica

Problema. Una centrale termoelettrica fornisce alla rete una potenza elettrica di 400 MW con un rendimento complessivo del 40,0%. a) Quale potenza termica assorbe dalla combustione? b) Quale potenza termica cede all'ambiente? c) Il calore ceduto viene asportato dall'acqua di un fiume, che si scalda di 8,0 K: quanta acqua deve passare ogni secondo nel condensatore? d) Quanta energia termica viene ceduta in un giorno?

Soluzione. a) Dalla definizione di rendimento, applicata alle potenze: $P_c = P_{el}/\eta = 400\ \text{MW}/0{,}400 = 1{,}00 \times 10^3\ \text{MW}$. Ogni secondo la combustione fornisce $1{,}00 \times 10^9\ \text{J}$.

b) Per il primo principio applicato al ciclo, la potenza ceduta è la differenza: $P_f = P_c - P_{el} = 1000\ \text{MW} - 400\ \text{MW} = 600\ \text{MW}$. La centrale cede all'ambiente una volta e mezza l'energia che vende.

c) In un secondo l'acqua deve assorbire $6{,}00 \times 10^8\ \text{J}$. Dalla calorimetria (*Fisica 2*, capitolo 12), $Q = mc\Delta T$, quindi $m = Q/(c\Delta T) = 6{,}00 \times 10^8\ \text{J}/(4186\ \text{J/(kg·K)} \times 8{,}0\ \text{K}) = 1{,}8 \times 10^4\ \text{kg}$. Servono circa $18\ \text{m}^3$ d'acqua al secondo, la portata di un piccolo fiume.

d) In un giorno (86 400 s): $E_f = 6{,}00 \times 10^8\ \text{W} \times 86\,400\ \text{s} = 5{,}2 \times 10^{13}\ \text{J}$.

Commento. I numeri spiegano perché le centrali sorgono vicino ai fiumi o al mare, o si dotano di torri di raffreddamento, e perché esistono limiti di legge al riscaldamento delle acque. Il rendimento del 40% non è frutto di cattiva progettazione: alla fine del capitolo vedrai che una frazione del calore deve comunque essere ceduta all'ambiente.

3.3 Il secondo principio della termodinamica

Nessuno è mai riuscito a costruire una macchina termica che non ceda calore a una sorgente più fredda, e nessuno ha mai visto il calore passare da solo dal freddo al caldo. Il **secondo principio della termodinamica** trasforma queste due osservazioni in leggi della natura. Ha due formulazioni classiche, nate negli stessi anni, che sembrano parlare di cose diverse; dimostreremo che sono equivalenti.

3.3.1 L'enunciato di Kelvin

Nel 1851 William Thomson, il futuro lord Kelvin, formulò il principio pensando alle macchine. L'**enunciato di Kelvin** (detto anche di Kelvin-Planck) afferma:

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia la trasformazione in lavoro del calore assorbito da una sola sorgente a temperatura uniforme.

Per una macchina ciclica significa che non esiste una macchina termica con una sola sorgente: qualunque motore deve cedere una parte del calore a una sorgente più fredda, quindi $|Q_f| > 0$ e $\eta < 1$. Nota bene: il limite $\eta < 1$ viene dal secondo principio, non dal primo.

3.3.2 L'enunciato di Clausius

Un anno prima, nel 1850, Rudolf Clausius aveva espresso la stessa legge partendo dal verso spontaneo del calore. L'**enunciato di Clausius** afferma:

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il passaggio di calore da un corpo a una data temperatura a un altro a temperatura più alta.

Il frigorifero non lo viola: porta calore dall'interno, freddo, alla cucina, più calda, ma per farlo assorbe energia elettrica, e questo è un secondo risultato. In entrambi gli enunciati le parole decisive sono «unico risultato».

ERRORE FREQUENTE

L'espansione isoterma viola Kelvin?

Nel capitolo 1 hai visto che in un'espansione isoterma di un gas perfetto $\Delta U = 0$, quindi $Q = W$: tutto il calore assorbito dalla sorgente diventa lavoro. Sembra proprio ciò che l'enunciato di Kelvin vieta.

Non lo è, perché la trasformazione di calore in lavoro **non è l'unico risultato**: alla fine il gas occupa un volume maggiore e ha una pressione minore. Per usarlo di nuovo bisogna riportarlo allo stato iniziale, cioè comprimerlo, e per farlo serve lavoro. Se lo si comprime alla stessa temperatura, si restituisce alla sorgente tutto il calore e si spende tutto il lavoro guadagnato; se si vuole un guadagno netto, bisogna comprimerlo a temperatura più bassa, cioè cedere calore a una seconda sorgente più fredda. È esattamente ciò che fa una macchina termica.

3.3.3 I due enunciati sono equivalenti

Due enunciati sono equivalenti se dalla falsità dell'uno segue la falsità dell'altro, e viceversa. Lo si dimostra per assurdo, combinando una macchina ipotetica che viola un enunciato con una macchina ordinaria, come nella Figura 3.2.

Se l'enunciato di Clausius fosse falso, sarebbe falso anche quello di Kelvin. Supponiamo che esista una macchina X che, senza lavoro, trasferisce 60 J per ciclo dalla sorgente fredda a quella calda. Affianchiamole un motore ordinario M che assorbe 100 J dalla sorgente calda, compie 40 J di lavoro e cede 60 J alla sorgente fredda. Considerate insieme, le due macchine lasciano la sorgente fredda invariata (riceve 60 J e ne perde 60 J), prelevano dalla sorgente calda 100 J − 60 J = 40 J e compiono 40 J di lavoro. Il loro unico risultato è la trasformazione in lavoro di calore preso da una sola sorgente: l'enunciato di Kelvin sarebbe violato.

Se l'enunciato di Kelvin fosse falso, sarebbe falso anche quello di Clausius. Supponiamo ora che una macchina X trasformi interamente in lavoro i 50 J assorbiti dalla sorgente calda. Usiamo quel lavoro per far funzionare un frigorifero ordinario F, che preleva 100 J dalla sorgente fredda e cede 150 J alla sorgente calda. Nel complesso, nessun lavoro entra o esce dal sistema delle due macchine; la sorgente fredda perde 100 J e quella calda ne guadagna 150 J − 50 J = 100

J. L'unico risultato è il passaggio di 100 J dal freddo al caldo: l'enunciato di Clausius sarebbe violato.

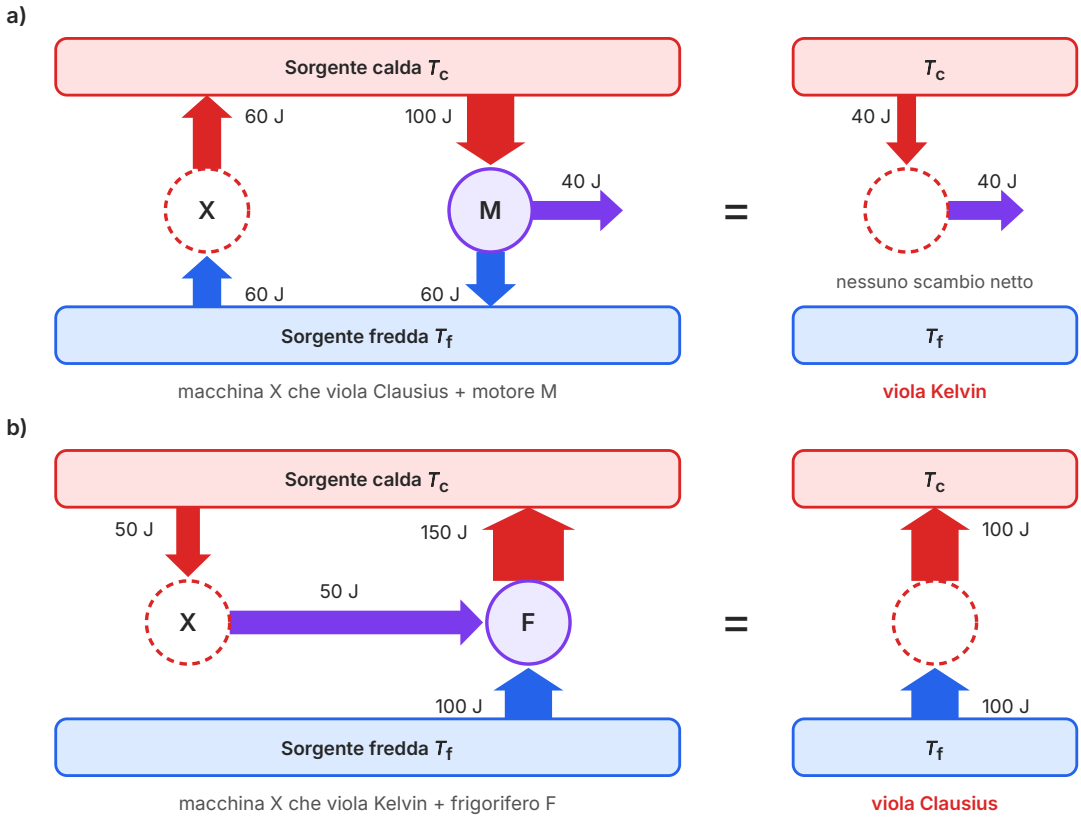

Figura 3.2 L'equivalenza degli enunciati. a) Una macchina X che violasse l'enunciato di Clausius, accoppiata a un motore ordinario M, equivarrebbe a una macchina che trasforma in lavoro il calore di una sola sorgente. b) Una macchina X che violasse l'enunciato di Kelvin, usata per azionare un frigorifero ordinario F, equivarrebbe a un passaggio spontaneo di calore dal freddo al caldo. Le macchine impossibili sono tratteggiate; le frecce sono in scala con le energie per ciclo.

Le due dimostrazioni insieme provano che i due enunciati sono due facce della stessa legge: chi riuscisse a smentirne uno smentirebbe anche l'altro. Si può partire indifferentemente dall'uno o dall'altro.

3.3.4 Il moto perpetuo di seconda specie

Il primo principio esclude il moto perpetuo di prima specie, una macchina che produca lavoro dal nulla. Il secondo principio esclude qualcosa di più sottile. Un **moto perpetuo di seconda specie** sarebbe una macchina ciclica che produce lavoro assorbendo calore da una sola sorgente, senza creare energia. Una nave che prelevasse calore dall'oceano, raffreddandolo di una fra-

zione impercettibile di grado, e lo usasse per muovere le eliche avrebbe a disposizione una riserva di energia praticamente illimitata, e rispetterebbe il primo principio. L'enunciato di Kelvin la dichiara impossibile: per ricavare lavoro dal mare occorrerebbe una sorgente più fredda a cui cedere calore.

3.4 Macchine frigorifere e pompe di calore

3.4.1 Il ciclo percorso al contrario

Se una macchina termica percorre il suo ciclo nel verso opposto, tutti i flussi di energia si invertono: la macchina riceve lavoro dall'esterno, assorbe calore dalla sorgente fredda e cede calore alla sorgente calda. È una **macchina frigorifera**. L'enunciato di Clausius è rispettato, perché il trasferimento di calore dal freddo al caldo non è l'unico risultato: è pagato con il lavoro $|W|$. Nel piano p–V il ciclo di una macchina frigorifera è percorso in senso antiorario, e il lavoro netto, uguale all'area racchiusa, è negativo.

Ora $W < 0$ (il lavoro è fatto *sulla* sostanza), $Q_f > 0$ e $Q_c < 0$. Per il primo principio, in un ciclo il calore ceduto alla sorgente calda è la somma di ciò che entra nella macchina:

$$|Q_c| = Q_f + |W|$$

La stessa macchina si può usare con due scopi diversi, come mostra la Figura 3.3. Nel **frigorifero** e nel condizionatore ciò che interessa è il calore Q_f tolto all'ambiente freddo, l'interno della cella o la stanza d'estate. Nella **pompa di calore** ciò che interessa è il calore $|Q_c|$ ceduto all'ambiente caldo: la macchina preleva calore dall'aria esterna, dal terreno o da una falda d'acqua e lo «pompa» dentro casa per riscaldarla.

3.4.2 Il coefficiente di prestazione

Per queste macchine il rendimento non è la misura giusta. Si usa il **coefficiente di prestazione** (COP, dall'inglese *coefficient of performance*), rapporto fra il calore utile e il lavoro speso. Per un frigorifero e per una pompa di calore:

$$\mathrm{COP}_{\text{frigo}} = \frac{Q_f}{|W|}$$

$$\mathrm{COP}_{\text{pdc}} = \frac{|Q_c|}{|W|} = \frac{Q_f + |W|}{|W|} = \mathrm{COP}_{\text{frigo}} + 1$$

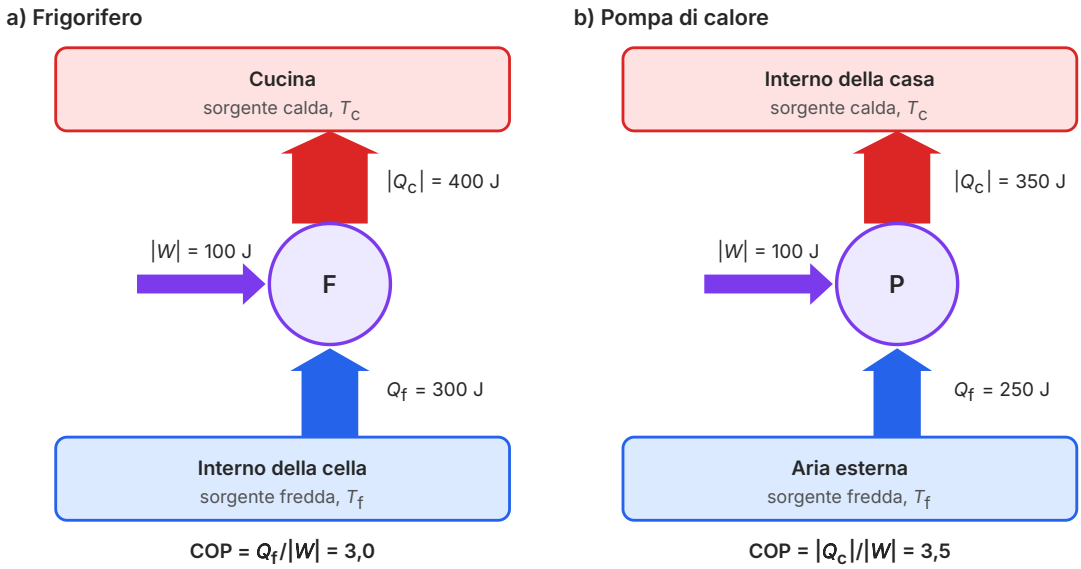

Figura 3.3 Diagrammi di flusso dell'energia, per un ciclo. a) Un frigorifero preleva 300 J dall'interno della cella con 100 J di lavoro e cede 400 J alla cucina: COP_{frigo} = 3,0. b) Una pompa di calore preleva 250 J dall'aria esterna con 100 J di lavoro e cede 350 J all'interno della casa: COP_{pdc} = 3,5.

A differenza del rendimento, il COP è di solito maggiore di 1. Una buona pompa di calore domestica ha COP_{pdc} fra 3 e 4: con 1 kWh di energia elettrica fornisce alla casa 3–4 kWh di calore. Non c'è alcuna violazione della conservazione dell'energia: la differenza non viene dal nulla, ma dall'aria esterna, che si raffredda. Una stufa elettrica, invece, trasforma ogni kWh elettrico in un solo kWh di calore. Per questo le pompe di calore sono oggi uno degli strumenti principali per riscaldare gli edifici consumando meno energia.

3.4.3 Come funziona un frigorifero

In un frigorifero domestico la sostanza operativa è un **fluido refrigerante**, una sostanza che evapora a temperatura bassa. Il ciclo ha quattro tappe. Nell'**evaporatore**, la serpentina dentro la cella, il fluido a bassa pressione evapora assorbendo il calore latente dall'interno, che si raffredda. Il **compressore**, azionato da un motore elettrico, comprime il vapore, che si scalda fino a una temperatura più alta di quella della cucina. Nel **condensatore**, la griglia sul retro dell'apparecchio, il vapore cede calore alla cucina e torna liquido. Infine una **valvola di espansione** riporta il liquido alla bassa pressione dell'evaporatore, e il ciclo ricomincia. Per questo il retro di un frigorifero in funzione è tiepido: lì esce il calore tolto ai cibi, più il lavoro del compressore. Un condizionatore funziona allo stesso modo, con l'evaporatore nella stanza e il condensatore all'esterno; molti condizionatori possono invertire il ciclo d'inverno e diventare pompe di calore.

ESEMPIO SVOLTO

Pompa di calore o stufa elettrica?

Problema. Per mantenere un appartamento a 20 °C in una giornata fredda servono 10,0 kW di calore. a) Quale potenza elettrica assorbe una stufa elettrica? b) Quale potenza elettrica assorbe una pompa di calore con $\mathrm{COP}_{\mathrm{pdc}} = 3{,}5$, e quanta potenza termica preleva dall'aria esterna? c) Quanta energia elettrica si risparmia in 8,0 ore?

Soluzione. a) Una stufa elettrica trasforma tutta l'energia elettrica in calore: assorbe 10,0 kW.

b) Dalla definizione di COP: $|W| = |Q_{\mathrm{c}}|/\mathrm{COP}_{\mathrm{pdc}}$, quindi per le potenze $P_{\mathrm{el}} = 10{,}0\ \mathrm{kW}/3{,}5 = 2{,}9\ \mathrm{kW}$. Per il primo principio la potenza prelevata dall'esterno è $10{,}0\ \mathrm{kW} - 2{,}86\ \mathrm{kW} = 7{,}1\ \mathrm{kW}$.

c) La stufa consuma $10{,}0\ \mathrm{kW} \times 8{,}0\ \mathrm{h} = 80\ \mathrm{kWh}$, la pompa di calore $2{,}86\ \mathrm{kW} \times 8{,}0\ \mathrm{h} = 23\ \mathrm{kWh}$: si risparmiano circa 57 kWh, più dei due terzi.

Commento. La pompa di calore non «crea» calore: lo sposta dall'aria esterna, più fredda, all'interno, più caldo, e il lavoro elettrico è il prezzo di questo spostamento. Più è grande la differenza di temperatura fra esterno e interno, più lavoro serve per ogni joule spostato: il COP diminuisce quando fuori fa molto freddo, come vedrai con il ciclo di Carnot.

3.5 Il ciclo di Carnot

3.5.1 Una macchina ideale

Qual è il rendimento più alto che una macchina termica può raggiungere lavorando fra due sorgenti? La risposta fu data nel 1824 da un giovane ingegnere francese, Sadi Carnot. La sua idea fu di immaginare una macchina in cui non ci fosse alcuna causa di irreversibilità: nessun attrito e, soprattutto, nessuno scambio di calore fra corpi a temperature diverse. Se la sostanza scambia calore soltanto con due sorgenti, a T_{c} e a T_{f}, deve farlo stando alla loro stessa temperatura, cioè lungo due isoterme; e deve passare da una temperatura all'altra senza scambiare calore, cioè lungo due adiabatiche.

Il **ciclo di Carnot** è quindi formato da due isoterme reversibili e da due adiabatiche reversibili. Con un gas perfetto come sostanza operativa, le quattro fasi sono (Figura 3.4):

- A → B, **espansione isoterma** a T_{c}: il gas, a contatto con la sorgente calda, si espande lentamente e assorbe il calore $Q_{\mathrm{c}} = nRT_{\mathrm{c}} \ln(V_{\mathrm{B}}/V_{\mathrm{A}})$, uguale al lavoro che compie, perché $\Delta U = 0$ (capitolo 1);
- B → C, **espansione adiabatica**: il gas, isolato termicamente, continua a espandersi compiendo lavoro a spese della sua energia interna, e si raffredda da T_{c} a T_{f};
- C → D, **compressione isoterma** a T_{f}: il gas, a contatto con la sorgente fredda, viene compresso e le cede il calore $|Q_{\mathrm{f}}| = nRT_{\mathrm{f}} \ln(V_{\mathrm{C}}/V_{\mathrm{D}})$;

- D → A, **compressione adiabatica**: il gas, di nuovo isolato, viene compresso fino a tornare alla temperatura T_c e allo stato iniziale.

Il ciclo è percorso in senso orario, quindi il lavoro netto, uguale all'area racchiusa, è positivo. Una macchina che percorre un ciclo di Carnot si chiama **macchina di Carnot**. Tutte le sue trasformazioni sono reversibili: percorsa al contrario, D → C → B → A, diventa un frigorifero di Carnot, che scambia le stesse quantità di calore e di lavoro con i segni invertiti.

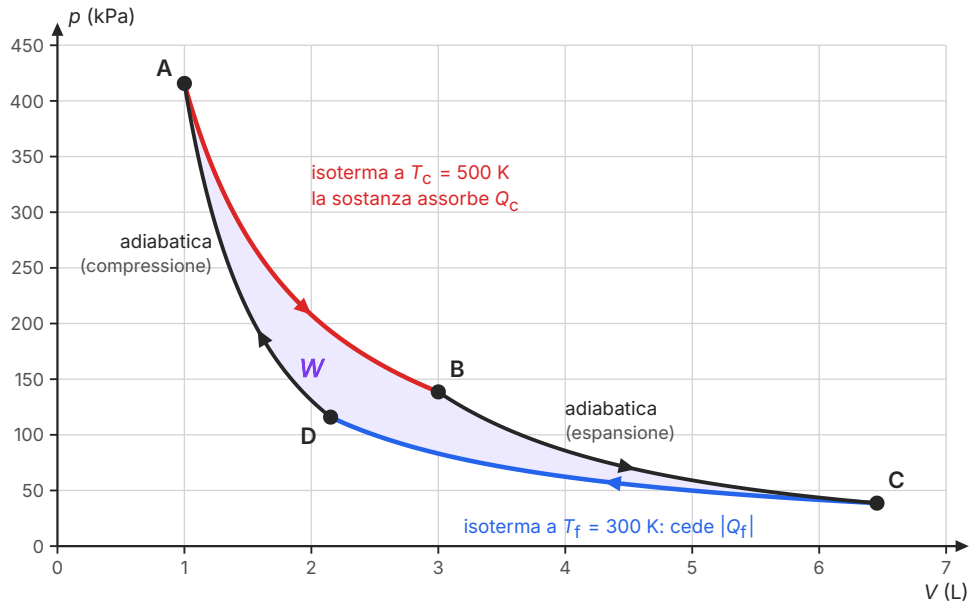

Figura 3.4 Ciclo di Carnot di 0,100 mol di gas perfetto monoatomico (γ = 5/3), calcolato con $pV = nRT$ sulle isoterme e pV^γ = costante sulle adiabatiche: T_c = 500 K, T_f = 300 K, V_A = 1,00 L, V_B = 3,00 L, V_C = 6,45 L, V_D = 2,15 L. Il ciclo è percorso in senso orario; l'area colorata è il lavoro netto.

ESEMPIO SVOLTO

Il rendimento della macchina di Carnot

Obiettivo. Ricavare il rendimento di una macchina di Carnot che usa come sostanza operativa n moli di gas perfetto.

1. I calori sulle isoterme. Su un'isoterma di un gas perfetto $\Delta U = 0$, quindi il calore scambiato è uguale al lavoro, $nRT\ln(V_f/V_i)$ (capitolo 1). Allora $Q_c = nRT_c\ln(V_B/V_A)$ e $|Q_f| = nRT_f\ln(V_C/V_D)$.

2. Il rapporto dei calori. $\dfrac{|Q_f|}{Q_c} = \dfrac{T_f\ln(V_C/V_D)}{T_c\ln(V_B/V_A)}$.

3. Le adiabatiche. Lungo un'adiabatica reversibile di un gas perfetto $TV^{\gamma-1}$ = costante (capitolo 2). Per B → C e per D → A:

$$T_cV_B^{\gamma-1} = T_fV_C^{\gamma-1}$$

$$T_cV_A^{\gamma-1} = T_fV_D^{\gamma-1}$$

4. Il rapporto dei volumi. Dividendo membro a membro la prima uguaglianza per la seconda, T_c e T_f si semplificano: $(V_B/V_A)^{\gamma-1} = (V_C/V_D)^{\gamma-1}$, e quindi $V_B/V_A = V_C/V_D$. I due logaritmi del passo 2 sono uguali.

5. Il risultato. $|Q_f|/Q_c = T_f/T_c$, e il rendimento è

$$\eta_C = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Commento. Nel risultato non compaiono né il numero di moli, né i volumi, né γ: il rendimento di una macchina di Carnot a gas perfetto dipende **soltanto** dalle temperature assolute delle due sorgenti. Fra 500 K e 300 K vale 1 − 300/500 = 0,400, cioè il 40%.

ESEMPIO SVOLTO

Il bilancio del ciclo, fase per fase

Problema. Usando i dati della Figura 3.4 (0,100 mol di gas monoatomico, $c_V = (3/2)R$), calcola per ogni fase del ciclo Q, W e ΔU, poi il lavoro netto e il rendimento, e confrontalo con η_C.

Soluzione. Sulle isoterme $\Delta U = 0$ e $Q = W = nRT\ln(V_f/V_i)$. A → B: $Q_c = 0{,}100\ \text{mol} \times 8{,}314\ \text{J/(mol·K)} \times 500\ \text{K} \times \ln 3{,}00 = 457\ \text{J}$. C → D: $Q_f = 0{,}100 \times 8{,}314 \times 300 \times \ln(2{,}15/6{,}45)\ \text{J} = -274\ \text{J}$ (calore ceduto, lavoro fatto sul gas).

Sulle adiabatiche $Q = 0$ e, per il primo principio, $W = -\Delta U = -nc_V\Delta T$ (capitolo 2). B → C: $W = 0{,}100 \times 12{,}47 \times 200\ \text{J} = 249\ \text{J}$; D → A: $W = -249\ \text{J}$. Le due adiabatiche si compensano esattamente, perché collegano le stesse due temperature in versi opposti. I risultati sono nella Tabella 3.1.

Tabella 3.1 Bilancio del ciclo di Carnot della Figura 3.4, in joule (valori arrotondati).

Fase	Q (J)	W (J)	ΔU (J)
A → B, isoterma a 500 K	+457	+457	0
B → C, adiabatica	0	+249	−249
C → D, isoterma a 300 K	−274	−274	0
D → A, adiabatica	0	−249	+249
ciclo completo	**+183**	**+183**	**0**

Il lavoro netto è 457 J − 274 J = 183 J, il rendimento $\eta = 183\ \text{J}/457\ \text{J} = 0{,}400$, uguale a $\eta_C = 1 - 300\ \text{K}/500\ \text{K} = 0{,}400$. Il bilancio del ciclo torna: $\Delta U = 0$ e $Q_{\text{netto}} = W_{\text{netto}}$.

Commento. Il rapporto $V_C/V_D = 6{,}45/2{,}15 = 3{,}00$ è uguale a V_B/V_A, come richiede la dimostrazione. Per questa ragione $|Q_f|/Q_c = 274/457 = 0{,}600$ coincide con $T_f/T_c = 300/500$.

3.5.2 Il teorema di Carnot

La dimostrazione precedente usa un gas perfetto. Che cosa succede con un'altra sostanza operativa, o con una macchina diversa? Carnot rispose con un teorema che oggi si dimostra a partire dal secondo principio. Il **teorema di Carnot** afferma che:

- nessuna macchina termica che lavori fra due sorgenti a temperature T_c e T_f può avere un rendimento maggiore di quello di una macchina reversibile che lavori fra le stesse sorgenti;
- tutte le macchine reversibili che lavorano fra le stesse due sorgenti hanno lo stesso rendimento, qualunque sia la sostanza operativa.

La dimostrazione è per assurdo. Supponiamo che una macchina X abbia rendimento η_X maggiore del rendimento η_R di una macchina reversibile R, e regoliamo le due macchine in modo

che assorbano per ciclo lo stesso calore Q_c dalla sorgente calda. X compie il lavoro $W_X = \eta_X Q_c$, maggiore del lavoro $W_R = \eta_R Q_c$ di R. Poiché R è reversibile, possiamo farla funzionare al contrario, come frigorifero, usando una parte del lavoro di X: con il lavoro W_R riporta alla sorgente calda esattamente il calore Q_c. Nel complesso la sorgente calda non cambia; rimane un lavoro netto $W_X - W_R > 0$, e per il primo principio esso viene dalla sorgente fredda, che perde il calore $W_X - W_R$. L'unico risultato sarebbe la trasformazione in lavoro di calore preso da una sola sorgente, contro l'enunciato di Kelvin. Dunque $\eta_X \leq \eta_R$. Se anche X è reversibile, si può ripetere il ragionamento scambiando le due macchine e si ottiene $\eta_R \leq \eta_X$: i due rendimenti sono uguali.

Poiché tutte le macchine reversibili fra le stesse sorgenti hanno lo stesso rendimento, basta calcolarlo per una di esse, la macchina di Carnot a gas perfetto. Il risultato vale per qualunque macchina reversibile, e diventa un limite per tutte le altre:

$$\eta \leq \eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c} \text{ (temperature in kelvin)}$$

3.5.3 Che cosa insegna il teorema di Carnot

Il rendimento di Carnot η_C è il limite superiore per qualunque motore che lavori fra due sorgenti, e ne seguono alcune conseguenze importanti.

- **Il rendimento dipende solo dalle temperature**, e da nessun dettaglio costruttivo: per migliorare un motore bisogna alzare T_c o abbassare T_f. Come mostra la Figura 3.5b, con T_f fissata alzare T_c conviene sempre meno: da 500 K a 840 K il limite passa dal 40% al 64%, ma per arrivare all'80% servono 1500 K.
- **Il rendimento è sempre minore di 1**, perché T_f non può essere zero: lo zero assoluto non si può raggiungere (capitolo 4). E poiché la sorgente fredda di un motore è di solito l'ambiente, a circa 300 K, una parte importante del calore va comunque perduta.
- **Le temperature vanno in kelvin.** La formula viene da $pV = nRT$, che usa la temperatura assoluta.
- **Una scala di temperatura universale.** Poiché $|Q_f|/Q_c = T_f/T_c$ per qualunque macchina reversibile, il rapporto fra due temperature si può definire come rapporto fra due calori, senza riferirsi alle proprietà di alcuna sostanza. È l'idea di Kelvin della **temperatura termodinamica**, che coincide con la temperatura assoluta del gas perfetto.

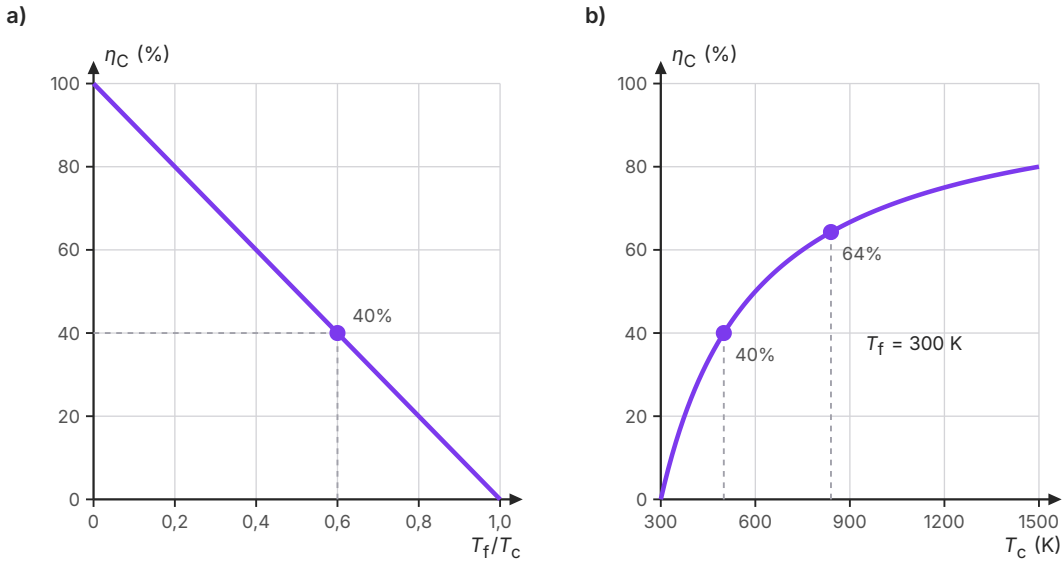

Figura 3.5 Il rendimento di Carnot. a) η_C in funzione del rapporto T_f/T_c: è una retta, che vale 40% per T_f/T_c = 0,6 (il ciclo della Figura 3.4). b) η_C in funzione di T_c, con T_f = 300 K, calcolato con $\eta_C = 1 - T_f/T_c$: i punti segnati corrispondono a T_c = 500 K (40%) e T_c = 840 K (64%).

Lo stesso ragionamento vale per le macchine percorse al contrario. Un frigorifero o una pompa di calore di Carnot ha $Q_f/|Q_c| = T_f/T_c$, e i suoi coefficienti di prestazione sono i massimi possibili fra quelle temperature:

$$\mathrm{COP}_{\mathrm{frigo,max}} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

$$\mathrm{COP}_{\mathrm{pdc,max}} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

Una pompa di calore ideale che porti calore da un esterno a 0 °C (273 K) a un interno a 20 °C (293 K) avrebbe $\mathrm{COP}_{\mathrm{pdc,max}} = 293/20 \approx 15$; le macchine reali, con le loro irreversibilità, arrivano a 3–4. Le formule spiegano anche perché il COP crolla quando la differenza di temperatura cresce: il denominatore $T_c - T_f$ aumenta.

ERRORE FREQUENTE

Il rendimento di Carnot con le temperature Celsius

«Fra 20 °C e 100 °C il rendimento massimo è 1 − 20/100 = 80%.» Sbagliato: la formula $\eta_C = 1 - T_f/T_c$ vale soltanto con le temperature assolute. Con 293 K e 373 K si ottiene $\eta_C = 1 - 293/373 = 0{,}21$, cioè il 21%: quasi quattro volte meno.

Lo stesso errore porta a credere che raddoppiare la temperatura Celsius della sorgente calda raddoppi il rendimento. Con le temperature in kelvin ci si accorge che una macchina fra 100 °C e 0 °C ha $\eta_C = 27\%$, una fra 50 °C e 0 °C il 15%: il rapporto non è 2, ma circa 1,7.

3.6 Le macchine reali

3.6.1 Il ciclo Otto

Il motore a scoppio a quattro tempi, costruito da Nikolaus Otto nel 1876, è ancora quello delle automobili a benzina. Nel cilindro un pistone scorre fra il punto più alto e il punto più basso, e ogni ciclo dura due giri dell'albero motore. Nell'**aspirazione** il pistone scende e richiama nel cilindro la miscela di aria e benzina; nella **compressione** il pistone risale e comprime rapidamente la miscela; poco prima del punto più alto una candela accende una scintilla e la miscela brucia in pochi millesimi di secondo; nell'**espansione**, il tempo utile, i gas caldi spingono il pistone verso il basso; nello **scarico** il pistone risale e spinge fuori i gas combusti.

Il **ciclo Otto** è il modello ideale di questo motore, con l'aria come gas perfetto biatomico ($\gamma = 1{,}40$) e quattro trasformazioni reversibili (Figura 3.6a): A → B, compressione adiabatica, così rapida che il gas non ha il tempo di scambiare calore; B → C, riscaldamento a volume costante, che rappresenta la combustione; C → D, espansione adiabatica; D → A, raffreddamento a volume costante, che rappresenta lo scarico e l'aspirazione di miscela nuova. Il rapporto fra il volume massimo e il volume minimo del cilindro è il rapporto di compressione (capitolo 2), $r = V_A/V_B$.

Il rendimento si ricava come per il ciclo di Carnot. Il calore è scambiato soltanto sulle due isocore, dove vale $Q = nc_V\Delta T$: il gas assorbe $Q_{ass} = nc_V(T_C - T_B)$ nella combustione e cede $|Q_{ced}| = nc_V(T_D - T_A)$ nello scarico. Lungo le adiabatiche $TV^{\gamma-1} = \text{costante}$, quindi $T_B = T_A r^{\gamma-1}$ e $T_C = T_D r^{\gamma-1}$. Sottraendo, $T_C - T_B = r^{\gamma-1}(T_D - T_A)$, e il rendimento è

$$\eta_{Otto} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

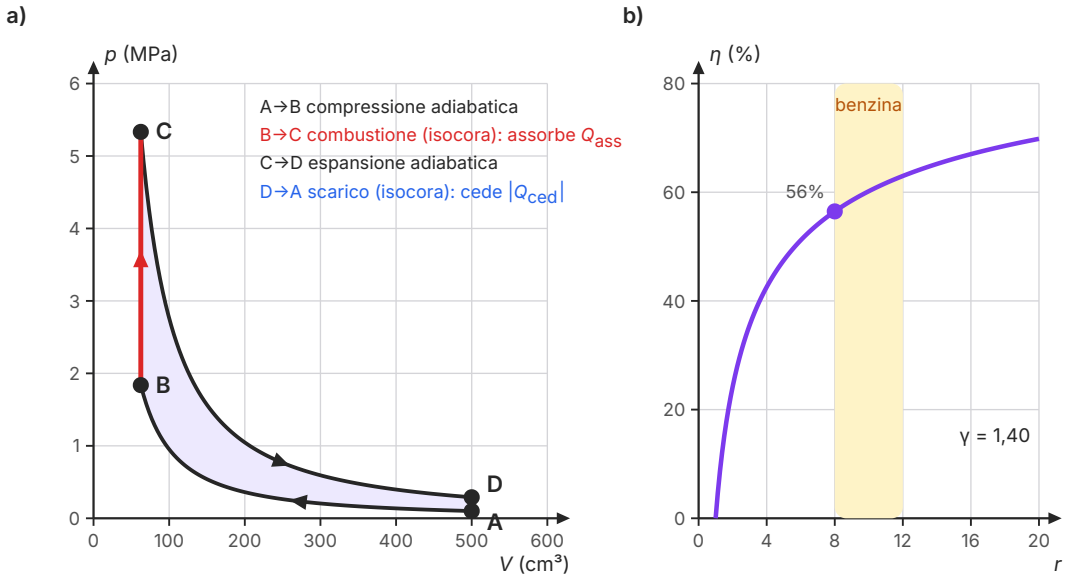

Figura 3.6 Il ciclo Otto ideale. a) Il ciclo calcolato per 0,500 L d'aria (γ = 1,40) aspirata a 300 K e 0,100 MPa, con r = 8 e temperatura massima di 2000 K: p_B = 1,84 MPa, p_C = 5,33 MPa, p_D = 0,29 MPa. b) Il rendimento ideale in funzione del rapporto di compressione, $\eta_{Otto} = 1 - 1/r^{0,4}$; la fascia indica i valori tipici dei motori a benzina.

Il rendimento cresce con il rapporto di compressione (Figura 3.6b): con r = 8 vale il 56%, con r = 10 il 60%. Perché allora non si comprime di più? Perché la miscela di aria e benzina, scaldata dalla compressione (capitolo 2), si accenderebbe da sola prima della scintilla, in modo irregolare: è il fenomeno della detonazione, che danneggia il motore. Nei motori a benzina r resta di solito fra 8 e 12. Nota anche che il ciclo Otto ha un rendimento minore di quello di un ciclo di Carnot fra le sue temperature estreme: nell'esempio della figura $\eta_C = 1 - 300/2000 = 85\%$. Il gas, infatti, assorbe calore mentre la sua temperatura sale da T_B a T_C, quindi quasi sempre al di sotto della temperatura massima, e lo cede mentre scende da T_D a T_A, quasi sempre al di sopra di quella minima.

I motori reali rendono circa la metà del ciclo ideale. La combustione non è istantanea né completa; le pareti del cilindro, raffreddate dal liquido del radiatore, sottraggono calore durante l'espansione; i gas caldi non sono un gas perfetto con γ = 1,40; gli attriti di pistoni e ingranaggi e il lavoro per aspirare e scaricare i gas sottraggono un'altra parte del lavoro. Il risultato è il 25–30% che hai incontrato all'inizio del capitolo.

3.6.2 Il motore diesel

Nel **ciclo Diesel** il cilindro aspira soltanto aria, che viene compressa con rapporti di compressione molto più alti, tra 15 e 22. Nel capitolo 2 hai calcolato che con r = 15 l'aria aspirata a 20 °C arriva a 866 K, circa 590 °C: alla fine della compressione il gasolio, iniettato nel cilindro, si ac-

cende da solo senza bisogno di candele. L'iniezione dura una parte apprezzabile della corsa, e nel modello ideale la combustione avviene a pressione circa costante anziché a volume costante. Il rapporto di compressione più alto permette ai motori diesel di superare i rendimenti dei motori a benzina: è il motivo per cui li usano camion, navi e macchine agricole.

3.6.3 Le centrali termoelettriche

In una centrale termoelettrica la sostanza operativa è l'acqua. In caldaia la combustione di gas, carbone o petrolio, o in una centrale nucleare la fissione dell'uranio, trasforma l'acqua in vapore ad alta pressione; il vapore si espande in una turbina, che fa girare l'alternatore; all'uscita il vapore viene condensato in un condensatore raffreddato da acqua di fiume o di mare, o da una torre di raffreddamento, e una pompa riporta l'acqua in caldaia. Nelle centrali moderne il vapore entra in turbina a circa 840 K e si condensa a circa 310 K: il limite di Carnot è $\eta_C = 1 - 310/840 \approx 63\%$, mentre il rendimento reale è intorno al 40%.

La differenza ha tre cause principali. La fiamma è a più di 1500 K, ma il vapore non supera gli 840 K, perché gli acciai della caldaia e della turbina non resistono a temperature più alte: il passaggio di calore fra la fiamma e il vapore avviene con una grande differenza di temperatura, ed è fortemente irreversibile. Il vapore, inoltre, assorbe calore a temperature crescenti mentre si scalda, e non soltanto alla temperatura massima. Infine ci sono gli attriti nella turbina e le perdite di calore nelle tubazioni. Le centrali a ciclo combinato riducono la prima perdita mettendo in cascata due macchine: una turbina a gas lavora con i gas di combustione a temperatura molto alta, e il calore che scarica produce il vapore per una seconda turbina.

COLLEGAMENTI

Il calore che le centrali non possono usare

Il teorema di Carnot impone a ogni centrale di cedere all'ambiente una parte consistente del calore. Ma «calore di scarto» non vuol dire calore inutile: a 310 K non fa girare turbine, ma basta per riscaldare le case. Nella **cogenerazione** una centrale produce insieme energia elettrica e calore utile: l'acqua calda in uscita dal condensatore, o il vapore spillato dalla turbina a temperatura un po' più alta, alimenta una rete di teleriscaldamento che porta il calore agli edifici di un quartiere o di una città.

Il rendimento elettrico della centrale diminuisce un poco, perché il vapore viene condensato a temperatura più alta e il rapporto T_f/T_c cresce; ma l'energia complessivamente usata, elettrica più termica, può superare l'80% di quella del combustibile. Lo stesso principio vale in piccolo: alcuni edifici hanno un motore che produce energia elettrica e usa il calore del radiatore e dei gas di scarico per l'acqua calda.

APPROFONDIMENTO

Carnot, il calorico e il motore di Stirling

Nel 1824 Sadi Carnot, ufficiale e ingegnere francese, pubblicò un breve libro, *Réflexions sur la puissance motrice du feu* («Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco»). Le macchine a vapore stavano trasformando l'industria inglese, ma nessuno sapeva dire se il loro rendimento avesse un limite, né da che cosa dipendesse. Carnot affrontò il problema in modo generale, indipendentemente dal tipo di macchina, e arrivò a due idee fondamentali: che una macchina produce lavoro solo se il calore passa da un corpo caldo a uno freddo, e che il rendimento massimo dipende soltanto dalle temperature dei due corpi.

Carnot ragionava però nell'ambito della teoria del calorico, che considerava il calore un fluido indistruttibile. Per lui il calore «cadeva» dalla temperatura alta a quella bassa come l'acqua cade su una ruota di mulino, che produce lavoro senza consumare acqua: il calore ceduto alla sorgente fredda era uguale a quello assorbito. Sappiamo oggi che è sbagliato, perché una parte del calore scompare trasformandosi in lavoro. Quando gli esperimenti di Joule, negli anni Quaranta dell'Ottocento, dimostrarono l'equivalenza fra calore e lavoro, sembrò che i risultati di Carnot dovessero crollare. Furono Clausius, nel 1850, e Thomson, nel 1851, a mostrare che la conclusione di Carnot restava vera se si aggiungeva al primo principio un secondo principio indipendente.

Qualche anno prima, nel 1816, Robert Stirling, un ministro della Chiesa di Scozia, aveva brevettato un motore ad aria calda a combustione esterna: l'aria, chiusa nel motore, viene scaldata e raffreddata attraverso le pareti, percorrendo un ciclo. Il ciclo ideale di Stirling, formato da due isoterme e due isocore con un dispositivo che immagazzina e restituisce il calore delle isocore, ha in linea di principio lo stesso rendimento di un ciclo di Carnot fra le stesse temperature. I motori di Stirling, silenziosi e capaci di funzionare con qualsiasi fonte di calore, sono ancora studiati per i generatori solari e per i veicoli spaziali.

COLLEGAMENTI

In laboratorio: il rendimento di un generatore termoelettrico

Un modulo termoelettrico è una piastrina di 4 cm × 4 cm che contiene un centinaio di piccole giunzioni fra semiconduttori. Se le sue due facce sono a temperature diverse, tra i suoi morsetti nasce una tensione (effetto Seebeck) e il modulo può far circolare corrente in un circuito: è una macchina termica senza parti in movimento, che assorbe calore dalla faccia calda, ne cede alla faccia fredda e produce lavoro elettrico. Misuriamo il suo rendimento e confrontiamolo con il limite di Carnot.

Materiali. Un modulo termoelettrico; un recipiente di alluminio con 0,500 kg d'acqua calda, appoggiato sulla faccia calda (la capacità termica del recipiente, misurata a parte, equivale a quella di 0,030 kg d'acqua); un blocco di alluminio immerso in una bacinella d'acqua a temperatura ambiente, sotto la faccia fredda; pasta termoconduttiva; un resistore da 2,5 Ω; un voltmetro e un amperometro digitali; un termometro digitale (risoluzione 0,1 °C) e un cronometro.

Procedimento. 1) Scalda l'acqua a circa 75 °C, versala nel recipiente e collega il modulo al resistore, con il voltmetro ai suoi capi e l'amperometro in serie. 2) Quando l'acqua calda arriva a 71,9 °C fai partire il cronometro e leggi la sua temperatura ogni minuto, mescolando, e intanto leggi tensione e corrente. 3) Ripeti la misura della temperatura con il recipiente appoggiato su un supporto isolante, lontano dal modulo, partendo dalla stessa temperatura: così misuri quanto calore l'acqua perde comunque verso l'aria. 4) Dalla pendenza delle due serie (Tabella 3.2) ricava la potenza termica che passa nel modulo, $P_c = mc(k_{con} - k_{senza})$, dove k è la velocità di raffreddamento. La potenza elettrica è $P_{el} = \Delta V \cdot I$, una formula che studierai nel capitolo 13.

Tabella 3.2 Temperatura dell'acqua calda con il modulo in funzione e senza modulo (dati tipici; acqua fredda a (20,0 ± 0,1) °C).

t (min)	$T_{con\ modulo}$ (°C)	$T_{senza\ modulo}$ (°C)
0	71,9	71,9
1	71,3	71,7
2	70,6	71,6
3	70,1	71,4
4	69,4	71,2
5	68,8	71,0
6	68,2	70,8

Le rette di miglior accordo danno $k_{con} = (0{,}62 \pm 0{,}02)$ K/min e $k_{senza} = (0{,}18 \pm 0{,}02)$ K/min; la differenza, (0,44 ± 0,04) K/min, è dovuta al calore che attraversa il modulo. Con $m = (0{,}530 \pm 0{,}005)$ kg: $P_c = 0{,}530\ \text{kg} \times 4186\ \text{J/(kg·K)} \times 7{,}3 \times 10^{-3}\ \text{K/s} = (16{,}3 \pm 1{,}6)$ W (incertezza relativa 9% + 1% =

10%). Le misure elettriche danno $\Delta V = (0{,}740 \pm 0{,}005)$ V e $I = (0{,}296 \pm 0{,}003)$ A, quindi $P_{el} = (0{,}219 \pm 0{,}004)$ W. Il rendimento misurato è $\eta = 0{,}219\ \text{W}/16{,}3\ \text{W} = (1{,}35 \pm 0{,}16)\%$.

Confronto teoria–esperimento. La teoria non prevede un valore, ma un limite: per il teorema di Carnot deve essere $\eta \le \eta_C$. Con l'acqua calda a una temperatura media di 70,0 °C (343,2 K) e quella fredda a 20,0 °C (293,2 K), $\eta_C = 1 - 293{,}2/343{,}2 = (14{,}57 \pm 0{,}05)\%$. Il valore massimo compatibile con la misura, 1,35% + 0,16% = 1,51%, è molto al di sotto del limite: la misura rispetta il teorema di Carnot, e il modulo raggiunge circa il 9% del rendimento ideale. Anche usando le temperature delle due facce del modulo, misurate con due sonde a contatto (61,0 °C e 29,0 °C), il limite di Carnot è $1 - 302{,}2/334{,}2 \approx 9{,}6\%$, ancora ben sopra il rendimento misurato.

Che cosa concludere. Il modulo è una macchina termica molto irreversibile. La gran parte del calore lo attraversa per conduzione, passando dalla faccia calda a quella fredda senza produrre lavoro, proprio come in un qualunque scambio di calore con una differenza finita di temperatura; anche il passaggio di corrente nel modulo e nel resistore dissipa energia. Il confronto fra le temperature dell'acqua e quelle delle facce mostra un'altra irreversibilità: una parte della differenza di temperatura si perde negli strati di contatto. I generatori termoelettrici sono usati dove contano l'assenza di parti mobili e l'affidabilità, come nelle sonde spaziali, non il rendimento.

Sicurezza. Maneggia l'acqua calda con guanti da forno e appoggia il recipiente su una base stabile; non superare la temperatura massima indicata dal costruttore del modulo e non cortocircuitarne i morsetti.

Per la relazione. Riporta i grafici di T in funzione di t per le due serie, con le rette di miglior accordo e le loro pendenze. Calcola P_c, P_{el} e η con le incertezze, e confronta η con i due limiti di Carnot. Ripeti la misura con resistori di 1,0 Ω, 2,5 Ω e 10 Ω e discuti per quale valore la potenza elettrica è massima; infine proponi come migliorare il contatto termico fra recipiente e modulo.

IN SINTESI

Le formule del capitolo

$W = Q_c - |Q_f|$ — lavoro di una macchina termica in un ciclo (per il primo principio, poiché $\Delta U = 0$); Q_c è il calore assorbito dalla sorgente calda, $|Q_f|$ quello ceduto alla sorgente fredda, in joule.

$\eta = W/Q_c = 1 - |Q_f|/Q_c$ — rendimento di una macchina termica: frazione del calore assorbito che diventa lavoro; numero puro, sempre minore di 1 per il secondo principio. Vale anche con le potenze.

Enunciati di Kelvin e di Clausius — non esiste una macchina ciclica che trasformi in lavoro il calore di una sola sorgente; il calore non passa da solo da un corpo più freddo a uno più caldo. Sono equivalenti.

$|Q_c| = Q_f + |W|$ — bilancio di un frigorifero o di una pompa di calore in un ciclo.

$\mathrm{COP}_{\mathrm{frigo}} = Q_f/|W|$, $\mathrm{COP}_{\mathrm{pdc}} = |Q_c|/|W| = \mathrm{COP}_{\mathrm{frigo}} + 1$ — coefficienti di prestazione: calore utile per ogni joule di lavoro; di solito maggiori di 1.

$\eta_C = 1 - T_f/T_c$ — rendimento di Carnot: rendimento di ogni macchina reversibile fra due sorgenti e limite superiore per ogni macchina che lavori fra di esse (teorema di Carnot). Temperature in kelvin.

$\mathrm{COP}_{\mathrm{frigo,max}} = T_f/(T_c - T_f)$, $\mathrm{COP}_{\mathrm{pdc,max}} = T_c/(T_c - T_f)$ — coefficienti di prestazione massimi, delle macchine di Carnot percorse al contrario.

$\eta_{\mathrm{Otto}} = 1 - 1/r^{\gamma-1}$ — rendimento del ciclo Otto ideale (due adiabatiche e due isocore di un gas perfetto); $r = V_{\max}/V_{\min}$ è il rapporto di compressione.

SINTESI

- I processi spontanei hanno un verso: il calore passa dal caldo al freddo, l'attrito trasforma energia meccanica in energia interna, i gas si espandono e si mescolano. I processi inversi non violano il primo principio, ma non avvengono.
- Una trasformazione è reversibile se si può percorrere all'indietro riportando allo stato iniziale sia il sistema sia l'ambiente. Attrito, scambi di calore con differenze finite di temperatura, trasformazioni rapide e mescolamento la rendono irreversibile; tutte le trasformazioni reali lo sono.
- Una macchina termica lavora in ciclo fra una sorgente calda e una fredda: $W = Q_c - |Q_f|$ e il rendimento è $\eta = W/Q_c = 1 - |Q_f|/Q_c$.
- Enunciato di Kelvin: è impossibile che l'unico risultato di una trasformazione sia la trasformazione in lavoro del calore di una sola sorgente. Per questo ogni motore cede calore a una sorgente fredda e $\eta < 1$.
- Enunciato di Clausius: è impossibile che l'unico risultato di una trasformazione sia il passaggio di calore da un corpo più freddo a uno più caldo. I due enunciati sono equivalenti: violare l'uno permetterebbe di violare l'altro.
- Il moto perpetuo di seconda specie, una macchina che produca lavoro con il calore di una sola sorgente, è impossibile anche se rispetta la conservazione dell'energia.
- Frigoriferi e pompe di calore percorrono il ciclo al contrario: ricevono lavoro, prelevano calore dalla sorgente fredda e ne cedono di più alla calda, $|Q_c| = Q_f + |W|$. Si misurano con il COP, di solito maggiore di 1; $\text{COP}_{\text{pdc}} = \text{COP}_{\text{frigo}} + 1$.
- Il ciclo di Carnot è formato da due isoterme e due adiabatiche reversibili; con un gas perfetto il suo rendimento è $\eta_C = 1 - T_f/T_c$, con le temperature in kelvin.
- Teorema di Carnot: tutte le macchine reversibili fra due sorgenti hanno rendimento η_C, e nessuna macchina fra le stesse sorgenti può fare meglio. Il rendimento massimo dipende solo dalle temperature.
- Il ciclo Otto ideale (due adiabatiche e due isocore) ha rendimento $1 - 1/r^{\gamma-1}$, che cresce con il rapporto di compressione; i motori reali e le centrali rendono molto meno del limite di Carnot a causa delle irreversibilità.
- Il calore che le macchine devono cedere a bassa temperatura si può ancora usare per riscaldare: è il principio della cogenerazione.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● In un ciclo completo di una macchina termica, la variazione di energia interna della sostanza operativa è:
   - **A.** nulla
   - **B.** uguale al lavoro compiuto
   - **C.** uguale al calore assorbito dalla sorgente calda
   - **D.** sempre negativa

2. ● Il rendimento di una macchina termica è definito come:
   - **A.** $|Q_f|/Q_c$
   - **B.** $W/|Q_f|$
   - **C.** W/Q_c
   - **D.** Q_c/W

3. ● Quale di questi processi si avvicina a una trasformazione reversibile?
   - **A.** Un libro che scivola sul tavolo e si ferma per attrito
   - **B.** La compressione molto lenta di un gas in un cilindro senza attrito, a contatto con una sorgente alla sua stessa temperatura
   - **C.** Il mescolamento di due gas diversi
   - **D.** Il passaggio di calore da un corpo a 80 °C a uno a 20 °C

4. ● L'enunciato di Clausius afferma che è impossibile:
   - **A.** trasformare interamente lavoro in calore
   - **B.** costruire un frigorifero con COP maggiore di 1
   - **C.** costruire una macchina termica con rendimento maggiore del 50%
   - **D.** realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il passaggio di calore da un corpo più freddo a uno più caldo

5. ●● Una macchina frigorifera ha $\text{COP}_{\text{frigo}} = 2{,}5$. Usata come pompa di calore fra le stesse sorgenti, ha COP_{pdc} uguale a:
   - **A.** 1,5
   - **B.** 2,5
   - **C.** 3,5
   - **D.** 0,4

6. ●● Il rendimento di Carnot di una macchina che lavora fra 27 °C e 327 °C è:
   A. 50%
   B. 92%
   C. 8%
   D. 45%

7. ●● Due macchine reversibili lavorano fra le stesse due sorgenti: la prima usa aria, la seconda vapore d'acqua. Secondo il teorema di Carnot:
   A. ha rendimento maggiore la macchina a vapore
   B. ha rendimento maggiore la macchina ad aria, perché γ è maggiore
   C. il rendimento dipende dalla quantità di sostanza operativa
   D. hanno lo stesso rendimento

8. ●●● In un ciclo Otto ideale con $\gamma = 1{,}40$, il rapporto di compressione passa da 5 a 10. Il rendimento:
   A. raddoppia
   B. passa da circa il 47% a circa il 60%
   C. passa da circa il 60% a circa l'80%
   D. non cambia, perché dipende solo dalle temperature

Vero o falso

9. ● Il primo principio della termodinamica vieta che un mattone fermo si raffreddi e salti in alto da solo. V / F

10. ● Una pompa di calore con $\mathrm{COP}_{\mathrm{pdc}} = 4$ fornisce alla casa più energia di quella elettrica che assorbe, senza violare la conservazione dell'energia. V / F

11. ●● In un'espansione isoterma reversibile di un gas perfetto tutto il calore assorbito diventa lavoro, e questo non contraddice l'enunciato di Kelvin. V / F

12. ●● Se si lascia aperta la porta di un frigorifero in funzione in una cucina chiusa e isolata, la temperatura della cucina diminuisce. V / F

13. ●● Una macchina che lavora fra 200 °C e 20 °C ha un rendimento di Carnot doppio di quello di una macchina che lavora fra 110 °C e 20 °C, perché la differenza di temperatura fra le sorgenti è doppia. V / F

Applicare

14. ● In ogni ciclo un motore assorbe 2,4 kJ dalla sorgente calda e cede 1,8 kJ alla sorgente fredda. Calcola il lavoro compiuto in un ciclo e il rendimento.

15. ● Una centrale con rendimento del 38% fornisce una potenza elettrica di 600 MW. Calcola la potenza termica che assorbe dalla combustione e quella che cede all'ambiente.

16. ● Calcola il rendimento massimo di una macchina termica che lavora fra 500 °C e 20 °C.

17. ● In un ciclo un frigorifero preleva 150 J dall'interno della cella con un lavoro di 50 J. Calcola COP_{frigo}, il calore ceduto alla cucina e il COP che la stessa macchina avrebbe come pompa di calore.

18. ●● Completa. Una macchina di Carnot lavora fra $T_c = 400$ K e $T_f = 300$ K e in ogni ciclo assorbe $Q_c = 800$ J. Il suo rendimento è _____ ; in ogni ciclo cede alla sorgente fredda _____ J e compie un lavoro di _____ J.

19. ●● Leggi la Figura 3.4 e la sua didascalia. a) Ricava dal grafico le pressioni negli stati A e C e verifica che $p_A V_A / T_c = p_C V_C / T_f$. b) Calcola il rapporto V_C / V_D e confrontalo con V_B / V_A. c) Quale frazione del calore assorbito viene ceduta alla sorgente fredda?

20. ●● Un impianto di riscaldamento a pavimento lavora con acqua a 35 °C, mentre fuori ci sono 0 °C. a) Calcola il COP_{pdc} massimo di una pompa di calore fra queste temperature. b) Una pompa di calore reale ha $COP_{pdc} = 3{,}5$: quale frazione del valore ideale raggiunge?

21. ●● Calcola il rendimento di un ciclo Otto ideale con rapporto di compressione $r = 9{,}5$ e $\gamma = 1{,}40$.

Problemi

22. ●● Il motore di un'automobile in autostrada fornisce una potenza meccanica di 25 kW con un rendimento del 27%. La benzina libera 44 MJ/kg bruciando e ha densità 0,74 kg/L. a) Quale potenza termica fornisce la combustione? b) Quale potenza termica viene ceduta all'ambiente? c) Quanti litri di benzina consuma il motore in un'ora?

23. ●● In una giornata fredda una casa ha bisogno di 9,0 kW di calore. È riscaldata da una pompa di calore con $COP_{pdc} = 3{,}2$. a) Quale potenza elettrica assorbe la pompa? b) Quale potenza termica preleva dall'aria esterna? c) Supponi che l'energia elettrica costi 0,30 € al kWh: quanto costano 10 ore di riscaldamento con la pompa di calore e quanto con stufe elettriche?

24. ●● In un congelatore 1,5 kg d'acqua a 0 °C devono trasformarsi in ghiaccio a 0 °C in 2,0 ore. Il calore latente di fusione del ghiaccio è $3{,}34 \times 10^5$ J/kg e il congelatore ha $COP_{frigo} = 2{,}8$. a) Quanto calore deve sottrarre all'acqua? b) Quanto lavoro serve, e con quale potenza media? c) Quanto calore riceve la cucina?

25. ●●● Una macchina di Carnot usa 0,200 mol di gas perfetto monoatomico ($\gamma = 5/3$) fra $T_c = 600$ K e $T_f = 300$ K. L'espansione isoterma porta il gas da $V_A = 2{,}00$ L a $V_B = 5{,}00$ L. a) Calcola il calore Q_c assorbito in un ciclo. b) Usando $TV^{\gamma-1}$ = costante, calcola i volumi V_C e V_D. c) Calcola $|Q_f|$ e il lavoro netto. d) Calcola il rendimento e verifica che è uguale a η_C.

26. ●●● Un inventore dichiara di aver costruito un motore che in ogni ciclo assorbe 10,0 kJ da una sorgente a 450 K, cede 6,0 kJ a una sorgente a 300 K e compie 4,0 kJ di lavoro. a) Il motore rispetta il primo principio? b) Confronta il suo rendimento con quello di Carnot. c) Mostra con i numeri che, accoppiandolo a un frigorifero di Carnot che riporta alla sorgente calda 10,0 kJ per ciclo, si otterrebbe una macchina che viola l'enunciato di Kelvin.

27. ●●● Un ciclo Otto ideale usa 0,500 L d'aria ($\gamma = 1{,}40$, $c_V = (5/2)R$) aspirata a 300 K e $1{,}00 \times 10^5$ Pa, con rapporto di compressione 8,0; dopo la combustione la temperatura è 2000 K (sono i dati della Figura 3.6a). a) Calcola temperatura e pressione alla fine della compressione. b) Calcola la temperatura alla fine dell'espansione. c) Calcola il rendimento dalle temperature e verificalo con la formula $1 - 1/r^{\gamma-1}$. d) Calcola il numero di moli, il calore assorbito e il lavoro per ciclo. e) Confronta il rendimento con quello di Carnot fra le temperature estreme del ciclo.

28. ●●● Nei mari tropicali l'acqua di superficie è a circa 25 °C, quella a mille metri di profondità a circa 5 °C. Una centrale che sfrutta questa differenza di temperatura ha un rendimento reale del 3,0% e fornisce 10 MW. a) Calcola il rendimento di Carnot. b) Quale potenza termica deve prelevare dall'acqua calda? c) Se l'acqua calda si raffredda di 2,0 K passando nella centrale, quanti kilogrammi d'acqua al secondo deve pompare? (Usa $c_{\text{acqua}} = 4186$ J/(kg·K).)

29. ●● Un congelatore mantiene l'interno a −18 °C in una cucina a 25 °C. a) Calcola il $\text{COP}_{\text{frigo}}$ massimo possibile. b) Il congelatore estrae 120 W di calore con una potenza elettrica di 60 W: calcola il suo COP e confrontalo con quello ideale. c) Quanto calore riceve la cucina in un'ora?

Ragionare e argomentare

30. ● Trova l'errore. Uno studente scrive: «Il rendimento massimo di una macchina che lavora fra 25 °C e 250 °C è 1 − 25/250 = 90%». Spiega l'errore e correggi il risultato.

31. ●● Stima di Fermi. Un'automobile percorre 100 km consumando circa 6 L di benzina (44 MJ/kg, 0,74 kg/L), con un rendimento medio del motore del 25%. Stima il calore ceduto all'ambiente per ogni kilometro e la potenza termica ceduta viaggiando a 100 km/h.

32. ●●● Perché nelle centrali termoelettriche si cerca di aumentare la temperatura del vapore, e perché d'estate, quando l'acqua dei fiumi è più calda, il loro rendimento diminuisce? Discuti anche che cosa impedisce di aumentare la temperatura del vapore senza limiti.

33. ●●● Un amico propone: «Il mare è un'enorme riserva di energia: una nave potrebbe prelevare calore dall'acqua, trasformarlo in lavoro per muovere le eliche e lasciarsi dietro una scia d'acqua un po' più fredda. L'energia si conserva, quindi si può fare». Discuti la proposta usando il secondo principio.

PER APPROFONDIRE

- [CAR] S. Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu*: il libro del 1824 da cui nasce il ciclo di Carnot; si legge ancora con piacere, tenendo presente che è scritto nella teoria del calorico.
- [FER] E. Fermi, *Termodinamica*: i capitoli sul secondo principio e sul ciclo di Carnot, con la dimostrazione dell'equivalenza degli enunciati e della scala termodinamica della temperatura.
- [FEY] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *La fisica di Feynman*, vol. I: il capitolo sulle leggi della termodinamica, che ricava il rendimento di Carnot con un ragionamento sulle macchine reversibili.
- [HRW] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fondamenti di fisica*: il capitolo sulle macchine termiche, con molti problemi su motori, frigoriferi e cicli.
- [HEW] P. G. Hewitt, *Conceptual Physics*: il capitolo sulla termodinamica, con esempi tratti dai motori, dal clima e dalla vita quotidiana.

Glossario del capitolo

Ciclo di Carnot
Ciclo reversibile formato da due isoterme e da due adiabatiche; scambia calore soltanto con due sorgenti.

Ciclo Otto
Modello ideale del motore a benzina a quattro tempi: due adiabatiche e due isocore; rendimento $1 - 1/r^{\gamma-1}$.

Coefficiente di prestazione
Rapporto fra il calore utile scambiato da una macchina frigorifera o da una pompa di calore e il lavoro speso (COP); di solito è maggiore di 1.

Cogenerazione
Produzione combinata di energia elettrica e di calore utile, ottenuta usando il calore che una centrale dovrebbe cedere all'ambiente.

Enunciato di Clausius
È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il passaggio di calore da un corpo a una data temperatura a un altro a temperatura più alta.

Enunciato di Kelvin
È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia la trasformazione in lavoro del calore assorbito da una sola sorgente a temperatura uniforme.

Macchina frigorifera
Macchina che percorre un ciclo in verso opposto a quello di una macchina termica: riceve lavoro, preleva calore dalla sorgente fredda e ne cede alla sorgente calda.

Macchina termica
Dispositivo che, funzionando in ciclo, assorbe calore da una sorgente calda, ne trasforma una parte in lavoro e cede il resto a una sorgente fredda.

Moto perpetuo di seconda specie
Macchina ciclica, impossibile per il secondo principio, che produrrebbe lavoro assorbendo calore da una sola sorgente.

Pompa di calore
Macchina frigorifera usata per cedere calore all'ambiente caldo, per esempio per riscaldare una casa prelevando calore dall'aria esterna.

Processo spontaneo
Processo che avviene da sé, senza interventi esterni, sempre nello stesso verso: per esempio il passaggio di calore dal corpo più caldo al più freddo.

Rendimento
Rapporto fra il lavoro compiuto da una macchina termica in un ciclo e il calore assorbito dalla sorgente calda: $\eta = W/Q_c$.

Secondo principio della termodinamica
Legge che stabilisce il verso delle trasformazioni naturali e limita la trasformazione del calore in lavoro; si esprime con gli enunciati equivalenti di Kelvin e di Clausius.

Sorgente di calore
Corpo così grande da poter scambiare calore senza che la sua temperatura cambi in modo apprezzabile; detto anche termostato.

Sostanza operativa
Il materiale che percorre il ciclo di una macchina termica o frigorifera: vapore, aria, un gas, un fluido refrigerante.

Temperatura termodinamica
Scala di temperatura definita dal rapporto fra i calori scambiati da una macchina reversibile, indipendente da ogni sostanza; coincide con la temperatura assoluta in kelvin.

Teorema di Carnot
Tutte le macchine reversibili fra due sorgenti hanno lo stesso rendimento, $\eta_C = 1 - T_f/T_c$, e nessuna macchina fra le stesse sorgenti può superarlo.

Soluzioni

1. A. In un ciclo la sostanza torna allo stato iniziale, e U è una funzione di stato.

2. C. $\eta = W/Q_c$: lavoro ottenuto diviso per il calore assorbito dalla sorgente calda.

3. B. È lenta (quasistatica), senza attrito e senza differenze di temperatura; gli altri tre processi contengono una causa di irreversibilità (attrito, mescolamento, scambio di calore con differenza finita di temperatura).

4. D. Il frigorifero non viola l'enunciato, perché il passaggio di calore non è l'unico risultato: richiede lavoro.

5. C. $\text{COP}_{\text{pdc}} = \text{COP}_{\text{frigo}} + 1 = 2{,}5 + 1 = 3{,}5$.

6. A. $\eta_C = 1 - 300\text{ K}/600\text{ K} = 0{,}50 = 50\%$. Il valore 92% si otterrebbe, sbagliando, con le temperature Celsius.

7. D. Per il teorema di Carnot tutte le macchine reversibili fra le stesse sorgenti hanno rendimento η_C, indipendente dalla sostanza.

8. B. $\eta_{\text{Otto}} = 1 - 1/r^{0{,}4}$: con $r = 5$ vale $1 - 0{,}525 = 0{,}47$; con $r = 10$ vale $1 - 0{,}398 = 0{,}60$. Cresce, ma non raddoppia.

9. F. Il processo conserverebbe l'energia, quindi il primo principio lo permette; è il secondo principio (enunciato di Kelvin) a escluderlo, perché trasformerebbe in lavoro calore preso da una sola sorgente.

10. V. Il calore in più rispetto all'energia elettrica viene prelevato dall'aria esterna: $|Q_c| = Q_f + |W|$.

11. V. Tutto il calore diventa lavoro, ma non è l'unico risultato: il gas alla fine ha volume maggiore e pressione minore.

12. F. La cucina si scalda: il frigorifero sposta calore all'interno della stessa cucina e vi aggiunge l'energia elettrica assorbita, $|Q_c| = Q_f + |W| > Q_f$.

13. F. Con le temperature in kelvin: $1 - 293/473 = 38\%$ e $1 - 293/383 = 23\%$; il rapporto è circa 1,6, non 2, perché $\eta_C = (T_c - T_f)/T_c$ e anche il denominatore T_c cambia.

14. $W = Q_c - |Q_f| = 2{,}4\text{ kJ} - 1{,}8\text{ kJ} = 0{,}6\text{ kJ}$; $\eta = 0{,}6\text{ kJ}/2{,}4\text{ kJ} = 0{,}25 = 25\%$.

15. $P_c = P_{el}/\eta = 600\text{ MW}/0{,}38 = 1{,}6 \times 10^3\text{ MW}$; $P_f = 1579\text{ MW} - 600\text{ MW} = 9{,}8 \times 10^2\text{ MW}$.

16. $T_c = 773\text{ K}$, $T_f = 293\text{ K}$: $\eta_C = 1 - 293/773 = 0{,}62 = 62\%$.

17. $\text{COP}_{\text{frigo}} = 150\text{ J}/50\text{ J} = 3{,}0$; $|Q_c| = 150\text{ J} + 50\text{ J} = 200\text{ J}$; $\text{COP}_{\text{pdc}} = 200\text{ J}/50\text{ J} = 4{,}0$ $(= \text{COP}_{\text{frigo}} + 1)$.

18. $\eta_C = 1 - 300/400 = 0{,}25 = 25\%$; $|Q_f| = Q_c T_f/T_c = 800\text{ J} \times 0{,}75 = 600\text{ J}$; $W = 800\text{ J} - 600\text{ J} = 200\text{ J}$.

19. a) Dal grafico, con una precisione di lettura di qualche kPa, $p_A \approx 415\text{ kPa}$ e $p_C \approx 40\text{ kPa}$: $p_A V_A/T_c = 415 \times 10^3\text{ Pa} \times 1{,}00 \times 10^{-3}\text{ m}^3/500\text{ K} = 0{,}83\text{ J/K}$ e $p_C V_C/T_f = 40 \times 10^3\text{ Pa} \times 6{,}45 \times 10^{-3}\text{ m}^3/300\text{ K} = 0{,}86\text{ J/K}$, uguali entro la precisione di lettura (entrambi valgono $nR = 0{,}831\text{ J/K}$). b) $V_C/V_D = 6{,}45/2{,}15 = 3{,}00 = V_B/V_A$. c) $|Q_f|/Q_c = T_f/T_c = 300/500 = 0{,}600$: il 60% del calore assorbito.

20. a) $\text{COP}_{\text{pdc,max}} = T_c/(T_c - T_f) = 308\text{ K}/35\text{ K} = 8{,}8$. b) $3{,}5/8{,}8 = 0{,}40$: circa il 40% del valore ideale.

21. $\eta_{\text{Otto}} = 1 - 1/9{,}5^{0{,}40} = 1 - 0{,}406 = 0{,}59 = 59\%$.

22. a) $P_c = P_{\text{mecc}}/\eta = 25\text{ kW}/0{,}27 = 93\text{ kW}$. b) Per il primo principio applicato al ciclo, $P_f = 92{,}6\text{ kW} - 25\text{ kW} = 68\text{ kW}$. c) Massa di benzina al secondo: $9{,}26 \times 10^4\text{ W}/(4{,}4 \times 10^7\text{ J/kg}) = 2{,}10 \times 10^{-3}\text{ kg/s}$, cioè 7,58 kg/h; volume $7{,}58\text{ kg}/0{,}74\text{ kg/L} = 10\text{ L}$ all'ora.

23. a) $P_{el} = 9{,}0\text{ kW}/3{,}2 = 2{,}8\text{ kW}$. b) $9{,}0\text{ kW} - 2{,}81\text{ kW} = 6{,}2\text{ kW}$ (calore assorbito dall'esterno, $Q_f > 0$). c) Pompa di calore: $2{,}81\text{ kW} \times 10\text{ h} = 28\text{ kWh}$, costo $28{,}1 \times 0{,}30\text{ €} = 8{,}4\text{ €}$; stufe: $9{,}0\text{ kW} \times 10\text{ h} = 90\text{ kWh}$, costo 27 €.

24. a) $Q_f = mL_f = 1{,}5\ \text{kg} \times 3{,}34 \times 10^5\ \text{J/kg} = 5{,}0 \times 10^5\ \text{J}$ (positivo: calore assorbito dalla sostanza refrigerante). b) $|W| = Q_f/\text{COP} = 5{,}01 \times 10^5\ \text{J}/2{,}8 = 1{,}8 \times 10^5\ \text{J}$; potenza media $1{,}79 \times 10^5\ \text{J}/7200\ \text{s} = 25\ \text{W}$. c) Per il primo principio applicato al ciclo, $|Q_c| = Q_f + |W| = 5{,}01 \times 10^5\ \text{J} + 1{,}79 \times 10^5\ \text{J} = 6{,}8 \times 10^5\ \text{J}$.

25. a) Sull'isoterma $\Delta U = 0$, quindi per il primo principio $Q_c = W = nRT_c \ln(V_B/V_A) = 0{,}200\ \text{mol} \times 8{,}314\ \text{J/(mol·K)} \times 600\ \text{K} \times \ln 2{,}50 = 914\ \text{J}$ ($Q_c > 0$, assorbito). b) Lungo le adiabatiche reversibili $TV^{2/3}$ = costante: $V_C = V_B(T_c/T_f)^{3/2} = 5{,}00\ \text{L} \times 2^{1{,}5} = 14{,}1\ \text{L}$; $V_D = V_A \times 2^{1{,}5} = 5{,}66\ \text{L}$. c) Sull'isoterma a T_f: $|Q_f| = nRT_f \ln(V_C/V_D) = 0{,}200 \times 8{,}314 \times 300 \times \ln 2{,}50\ \text{J} = 457\ \text{J}$ ($Q_f = -457\ \text{J}$, ceduto). Sulle adiabatiche $Q = 0$ e i lavori, $\pm nc_V\Delta T = \pm 748\ \text{J}$, si compensano; il lavoro netto, per il primo principio applicato al ciclo, è $W = 914\ \text{J} - 457\ \text{J} = 457\ \text{J}$. d) $\eta = 457/914 = 0{,}500$; $\eta_C = 1 - 300/600 = 0{,}500$.

26. a) Sì: $W = Q_c - |Q_f| = 10{,}0\ \text{kJ} - 6{,}0\ \text{kJ} = 4{,}0\ \text{kJ}$, l'energia si conserva. b) $\eta = 4{,}0/10{,}0 = 40\%$, mentre $\eta_C = 1 - 300/450 = 33\%$: il rendimento dichiarato supera il limite di Carnot, quindi il motore viola il secondo principio. c) Per riportare 10,0 kJ alla sorgente calda, il frigorifero di Carnot (macchina reversibile percorsa al contrario) richiede $|W| = \eta_C \times 10{,}0\ \text{kJ} = 3{,}33\ \text{kJ}$ e preleva dalla sorgente fredda $10{,}0\ \text{kJ} - 3{,}33\ \text{kJ} = 6{,}67\ \text{kJ}$. Insieme: la sorgente calda non cambia ($-10{,}0\ \text{kJ} + 10{,}0\ \text{kJ}$); la sorgente fredda riceve 6,0 kJ e ne perde 6,67 kJ, cioè perde 0,67 kJ; il lavoro netto disponibile è $4{,}0\ \text{kJ} - 3{,}33\ \text{kJ} = 0{,}67\ \text{kJ}$. L'unico risultato è la trasformazione in lavoro di 0,67 kJ di calore presi da una sola sorgente: per l'enunciato di Kelvin è impossibile, quindi la dichiarazione è falsa.

27. a) Lungo l'adiabatica A → B ($TV^{\gamma-1}$ = costante): $T_B = 300\ \text{K} \times 8{,}0^{0{,}40} = 689\ \text{K}$; da pV^γ = costante, $p_B = 1{,}00 \times 10^5\ \text{Pa} \times 8{,}0^{1{,}40} = 1{,}84 \times 10^6\ \text{Pa}$. b) Lungo C → D: $T_D = 2000\ \text{K}/8{,}0^{0{,}40} = 871\ \text{K}$. c) $\eta = 1 - (871 - 300)/(2000 - 689) = 1 - 571/1311 = 0{,}565$; $1 - 1/8{,}0^{0{,}40} = 1 - 0{,}435 = 0{,}565$: coincidono. d) $n = pV/(RT) = 1{,}00 \times 10^5\ \text{Pa} \times 5{,}00 \times 10^{-4}\ \text{m}^3/(8{,}314\ \text{J/(mol·K)} \times 300\ \text{K}) = 2{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol}$ (più precisamente 0,02005 mol); sull'isocora B → C, $Q_{ass} = nc_V(T_C - T_B) = 0{,}02005\ \text{mol} \times 20{,}79\ \text{J/(mol·K)} \times 1311\ \text{K} = 546\ \text{J}$; $W = \eta Q_{ass} = 0{,}565 \times 546\ \text{J} = 308\ \text{J}$. e) $\eta_C = 1 - 300/2000 = 85\%$: il ciclo Otto rende meno, perché assorbe calore fra 689 K e 2000 K, quasi sempre sotto la temperatura massima, e lo cede fra 871 K e 300 K, quasi sempre sopra quella minima.

28. a) $\eta_C = 1 - 278\ \text{K}/298\ \text{K} = 0{,}067 = 6{,}7\%$. b) Dalla definizione di rendimento, $P_c = 10\ \text{MW}/0{,}030 = 3{,}3 \times 10^2\ \text{MW}$. c) Per la calorimetria, la massa al secondo è $P_c/(c\Delta T) = 3{,}33 \times 10^8\ \text{W}/(4186\ \text{J/(kg·K)} \times 2{,}0\ \text{K}) = 4{,}0 \times 10^4\ \text{kg/s}$, cioè circa 40 m^3 d'acqua al secondo: per questo tali centrali richiedono tubazioni enormi.

29. a) $\text{COP}_{\text{frigo,max}} = T_f/(T_c - T_f) = 255\ \text{K}/43\ \text{K} = 5{,}9$. b) $\text{COP} = 120\ \text{W}/60\ \text{W} = 2{,}0$, circa un terzo (0,34) del valore ideale. c) Per il primo principio la potenza ceduta alla cucina è $120\ \text{W} + 60\ \text{W} = 180\ \text{W}$; in un'ora $180\ \text{W} \times 3600\ \text{s} = 6{,}5 \times 10^5\ \text{J}$.

30. Lo studente ha usato le temperature Celsius: la formula di Carnot richiede i kelvin. $\eta_C = 1 - 298\ \text{K}/523\ \text{K} = 0{,}43 = 43\%$.

31. Energia della benzina per 100 km: $6\ \text{L} \times 0{,}74\ \text{kg/L} \times 44\ \text{MJ/kg} \approx 2 \times 10^8\ \text{J}$, cioè circa 2 MJ al kilometro; il 75% viene ceduto all'ambiente, circa 1,5 MJ/km. A 100 km/h un kilometro si percorre in 36 s: la potenza termica ceduta è circa $1{,}5\ \text{MJ}/36\ \text{s} \approx 40$ kW, quanto una ventina di stufe elettriche da 2 kW.

32. Traccia di risposta: per il teorema di Carnot il rendimento massimo è $1 - T_f/T_c$; alzando T_c il limite cresce, e con esso, di solito, il rendimento reale. D'estate la sorgente fredda, l'acqua del fiume, è più calda: T_f cresce e il rapporto T_f/T_c aumenta, quindi il rendimento cala (in più le norme limitano il riscaldamento di un fiume già caldo). La temperatura del vapore è limitata dai materiali: gli acciai di caldaia e turbina perdono resistenza ad alta temperatura e pressione. Oltre un certo punto, inoltre, il guadagno diminuisce, come mostra la curva di η_C in funzione di T_c.

33. Traccia di risposta: la nave sarebbe un moto perpetuo di seconda specie. Rispetta il primo principio, ma il suo unico risultato sarebbe trasformare in lavoro calore preso da una sola sorgente, il mare, e l'enunciato di Kelvin lo esclude. Per ricavare lavoro dal calore del mare servirebbe una sorgente più fredda a cui cederne una parte (per esempio l'acqua profonda, come nel problema sulle centrali dei

mari tropicali); il rendimento sarebbe comunque limitato da $1 - T_f/T_c$, molto piccolo per differenze di temperatura di pochi gradi.