

“Macchina termica”

E' un **sistema termodinamico che compie cicli “termici”**, ossia trasformazioni cicliche nelle quali **globalmente** il sistema **assorbe calore ($Q > 0$)** dall' esterno , **producendo del lavoro meccanico ($W = Q > 0$)**

In generale, ci sono parti della trasformazione ciclica in cui il calore è assorbito e parti in cui il calore è ceduto all' ambiente.

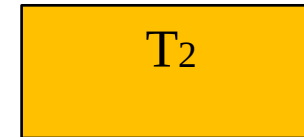
Il calore totale globalmente scambiato nel ciclo è positivo:

$$Q_{ciclo} \equiv Q_{ass} + Q_{ced} = Q_{ass} - |Q_{ced}| > 0$$

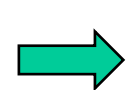
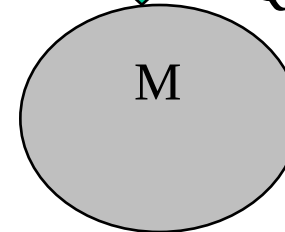
Macchina termica (2)

Schematizzazione di una macchina termica:

serbatoio di calore
a temperatura T_2



$Q_{ass} > 0$

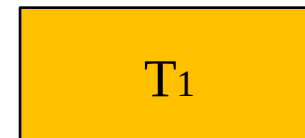


$W > 0$



$Q_{ced} < 0$

serbatoio di calore
a temperatura $T_1 < T_2$



$$Q_{ciclo} \equiv Q_{ass} + Q_{ced} = Q_{ass} - |Q_{ced}| > 0$$

**Macchina
termica**

$$W = Q_{ciclo} > 0$$

“Serbatoio di calore”: sistema termodinamico di capacità termica infinita (→ capace di assorbire o cedere quantità illimitate di energia senza variare la propria temperatura)

Ciclo termico

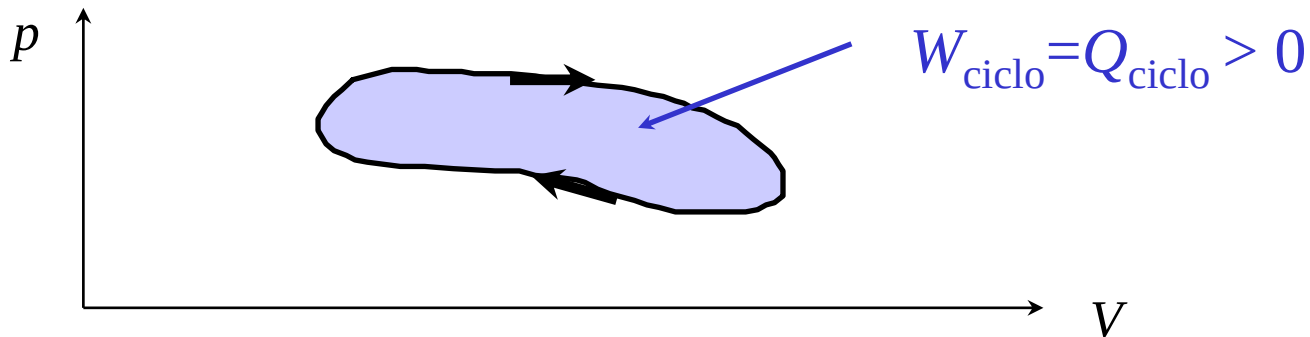
“Ciclo termico”: trasformazione ciclica nella quale il sistema termodinamico che compie il ciclo fornisce lavoro assorbendo complessivamente calore da sorgenti di calore (“serbatoi”) esterni al sistema

$$W_{ciclo} = Q_{ciclo} = Q_{ass} + Q_{ced} = Q_{ass} - |Q_{ced}| > 0$$

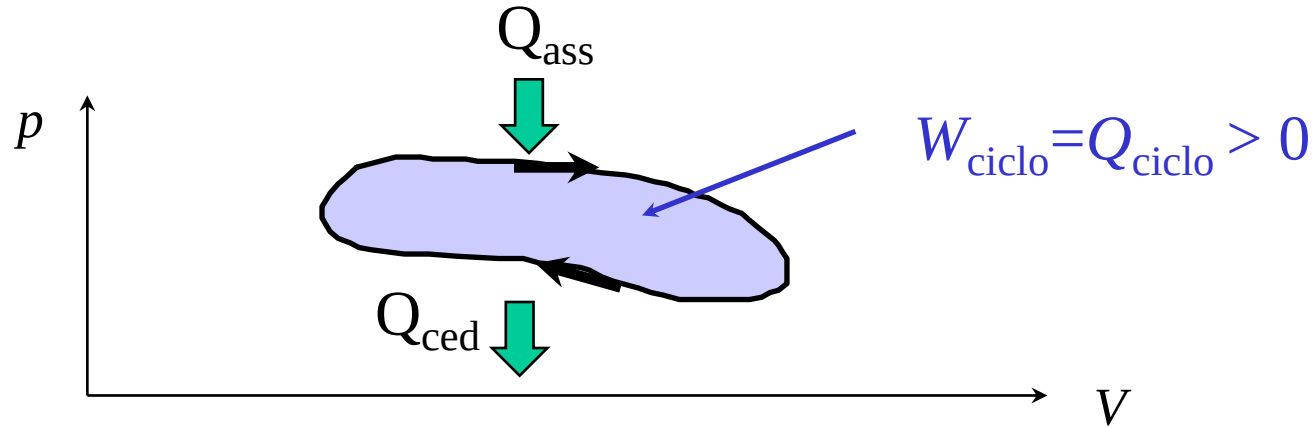
$$\uparrow \\ \Delta U_{ciclo} \equiv 0$$

$$\Rightarrow Q_{ass} > |Q_{ced}|$$

Se il sistema è un fluido le cui trasformazioni sono descritte nel piano (p, V) , il lavoro è rappresentato dall'area compresa nella curva chiusa rappresentativa del ciclo:



“Rendimento” di un ciclo termico

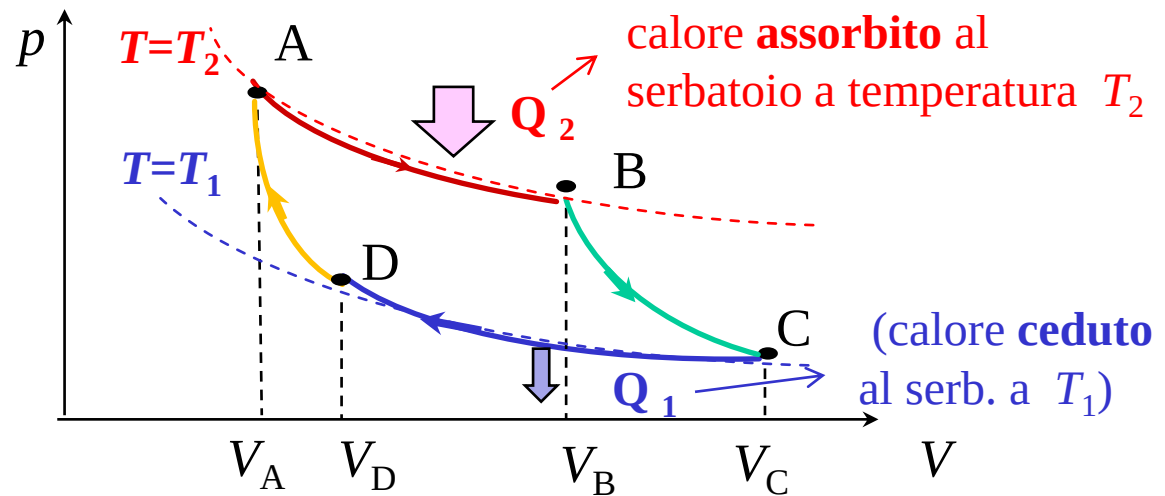


Si definisce il “**rendimento**” di un ciclo termico la quantità:

$$\eta \equiv \frac{W_{ciclo}}{Q_{ass}} = \frac{Q_{ass} + Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}} < 1$$

Ciclo di Carnot:

Ciclo reversibile compiuto da un **gas ideale**, costituito dalle seguenti **trasformazioni** :

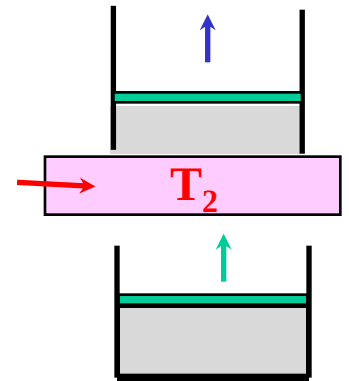


A → B : espansione isoterma reversibile alla temperatura T_2

$$\Delta U = 0$$

$$Q_2 = W_{AB} > 0$$

“serbatoio di calore”



B → C : espansione adiabatica reversibile

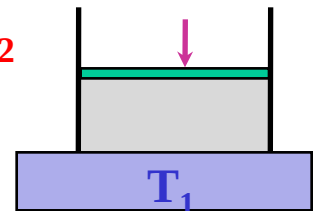
$$Q = 0$$

$$\Delta U = n c_V (T_1 - T_2) = -W_{BC} < 0$$

C → D : compressione isoterma reversibile alla temperatura $T_1 < T_2$

$$\Delta U = 0$$

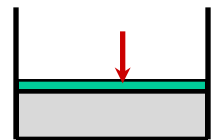
$$Q_1 = W_{CD} < 0$$



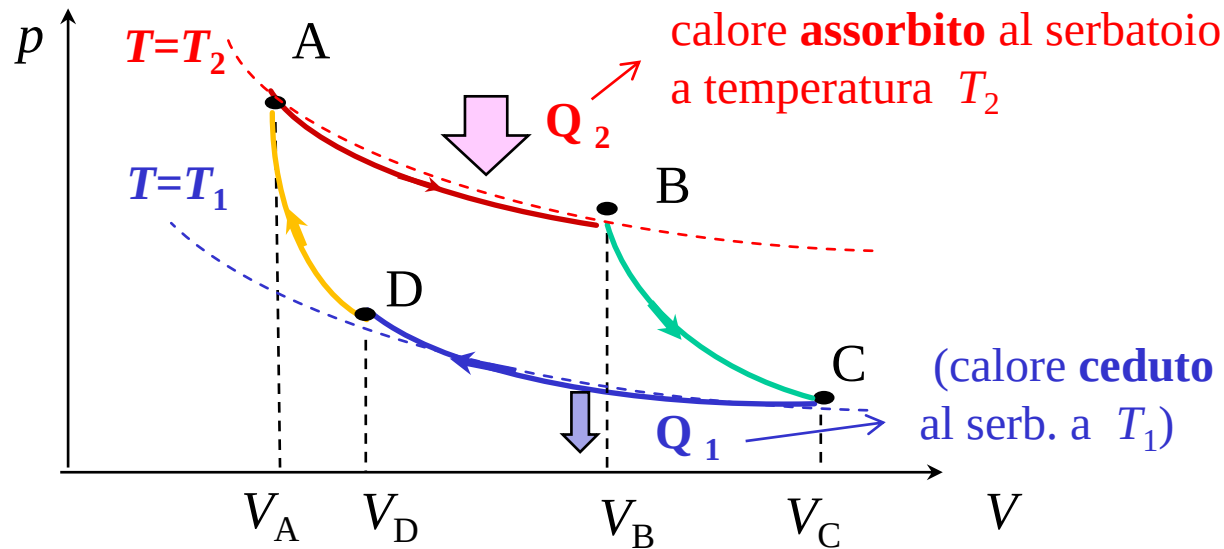
D → A : compressione adiabatica reversibile

$$Q = 0$$

$$\Delta U = n c_V (T_2 - T_1) = -W_{DA} > 0$$



Calori scambiati nel ciclo di Carnot :

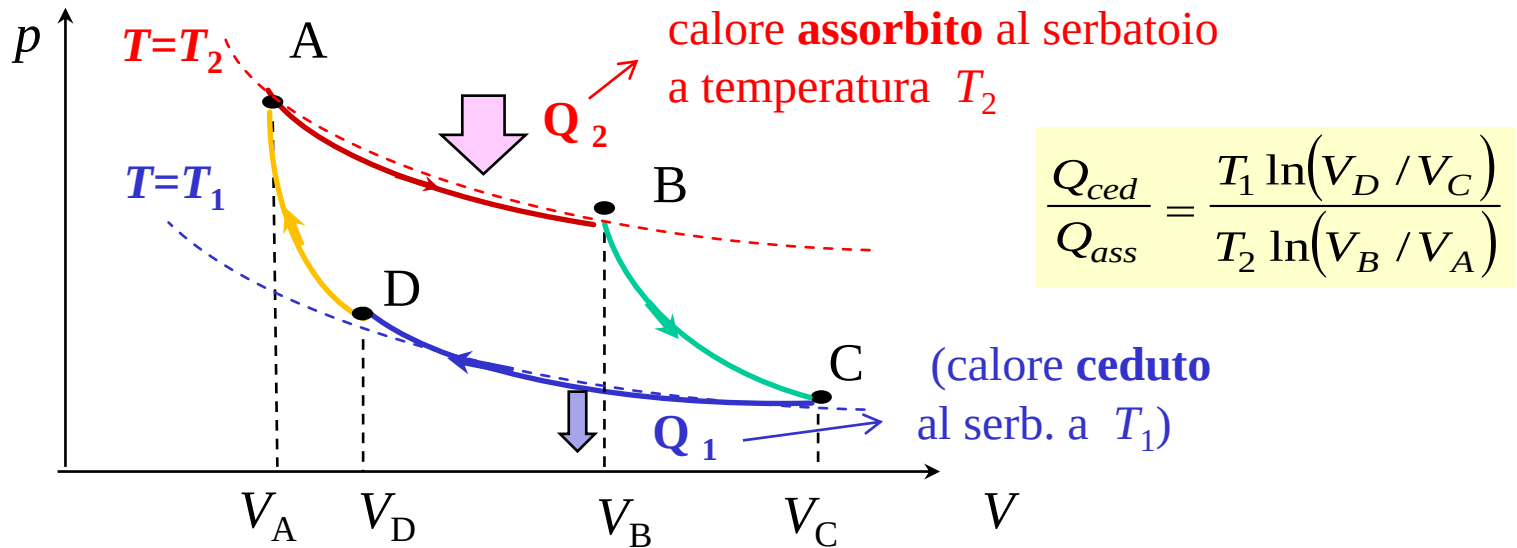


$$Q_{ass} = Q_2 = W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV = nRT_2 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$Q_{ced} = Q_1 = W_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} p(V) dV = nRT_1 \int_{V_C}^{V_D} \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = \frac{T_1 \ln(V_D / V_C)}{T_2 \ln(V_B / V_A)}$$

Calori scambiati nel ciclo di Carnot



Dall'equazione per le trasf. **adiabatiche reversibili** di un gas ideale:

$$\begin{aligned} T_B V_B^{\gamma-1} &= T_C V_C^{\gamma-1} \\ T_A V_A^{\gamma-1} &= T_D V_D^{\gamma-1} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \frac{T_B V_B^{\gamma-1}}{T_A V_A^{\gamma-1}} = \frac{T_C V_C^{\gamma-1}}{T_D V_D^{\gamma-1}}$$

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

$$\Rightarrow \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = -\frac{T_1}{T_2}$$

Rendimento del ciclo di Carnot

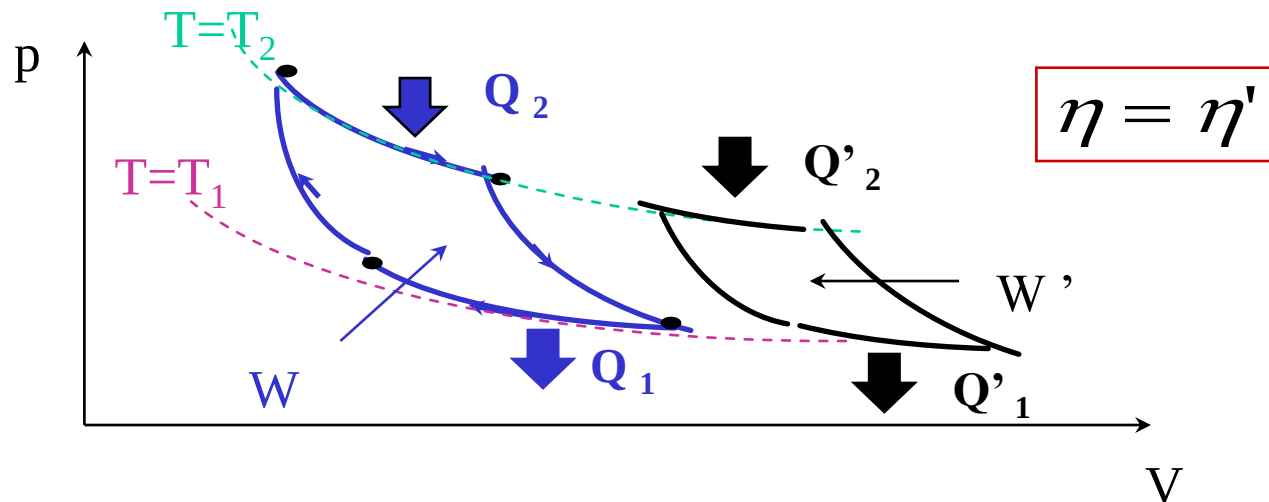
Il **rendimento** di un ciclo termico è :

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_{ass}} = \frac{Q_{ass} + Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}}$$

➡ Per il **ciclo di Carnot**:

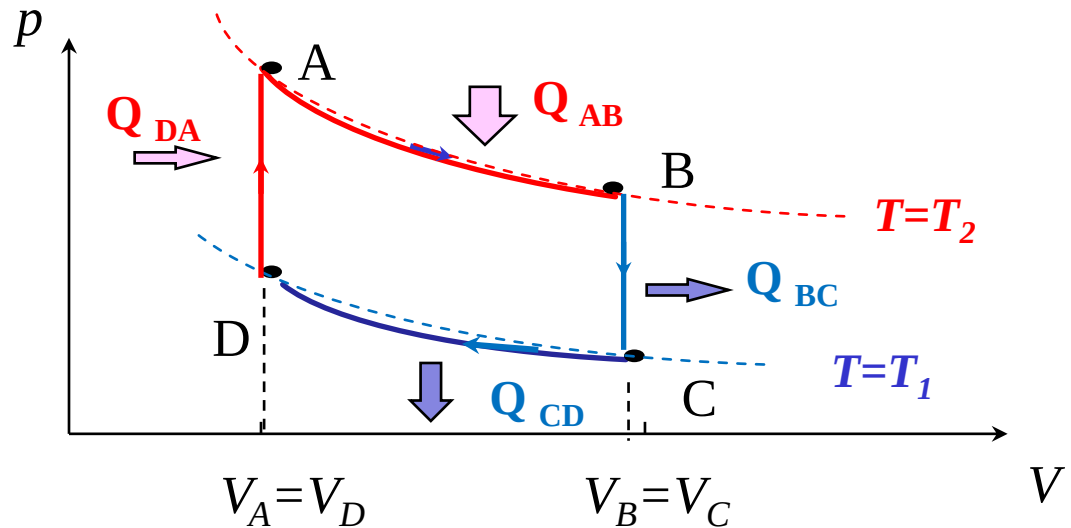
$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

➡ Il rendimento di un ciclo di Carnot **dipende unicamente dalle temperature T_1 e T_2 tra le quali avviene il ciclo**:
non dipende dal tipo di gas impiegato, nè dall'intervallo di pressioni e volumi considerato:



Ciclo di Stirling:

Ciclo **reversibile** di un gas ideale costituito da **due isoterme** e **due isocore**
 $\Rightarrow$ gli scambi termici avvengono con un numero infinito di sorgenti

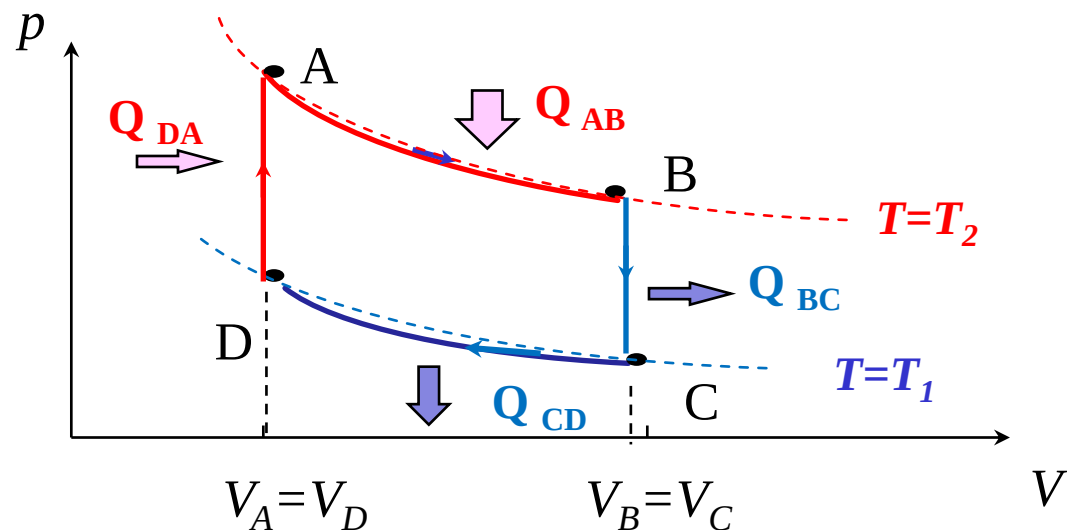


I calori scambiati **nelle trasformazioni isocore** sono uguali e opposti:

$$Q_{DA} = \Delta U_{DA} = nc_V(T_A - T_D) = -nc_V(T_C - T_B) = -\Delta U_{BC} = -Q_{BC}$$

$\uparrow$ $W_{DA} \equiv 0$ $\uparrow$ $W_{BC} \equiv 0$

Ciclo di Stirling(2)



Rendimento:

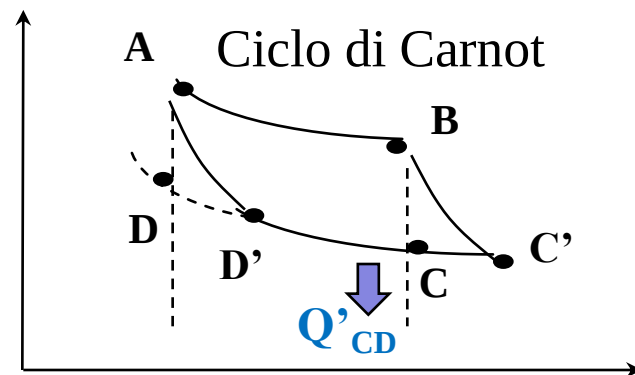
$$\eta \equiv \frac{W}{Q_{ass}} = \frac{Q_{ciclo}}{Q_{ass}} = \frac{Q_{AB} + Q_{CD}}{Q_{AB} + Q_{DA}} = \frac{W_{Carnot}}{Q_{AB} + Q_{DA}} < \frac{W_{Carnot}}{Q_{AB}} \equiv \eta_{Carnot}$$

Infatti:

$$W_{Carnot} = Q_{AB} + Q_{C'D'} = Q_{AB} + Q_{CD}$$

essendo:

$$\begin{aligned} Q_{C'D'} &= nRT_1 \ln(V_{D'} / V_{C'}) = nRT_1 \ln(V_A / V_B) \\ &= nRT_1 \ln(V_D / V_C) = Q_{CD} \end{aligned}$$

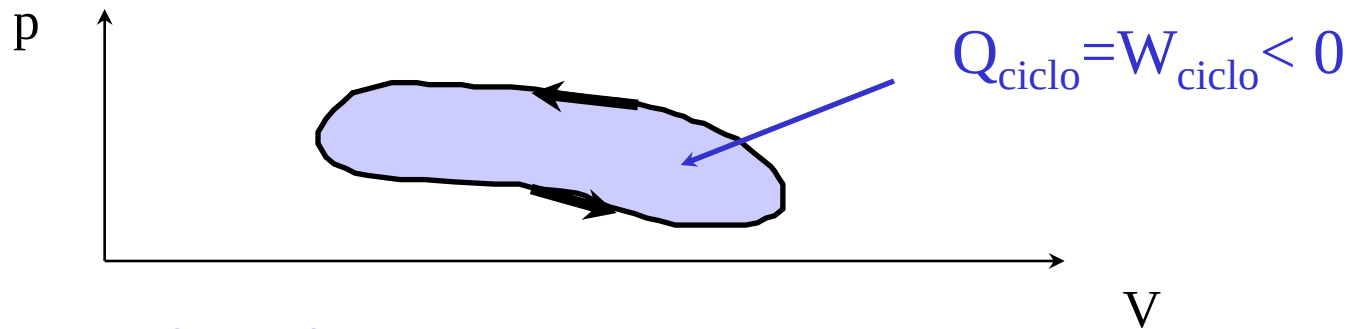


Il rendimento del ciclo di Stirling è inferiore a quello del ciclo di Carnot che lavora tra le due stesse temperature T_1 e T_2 .

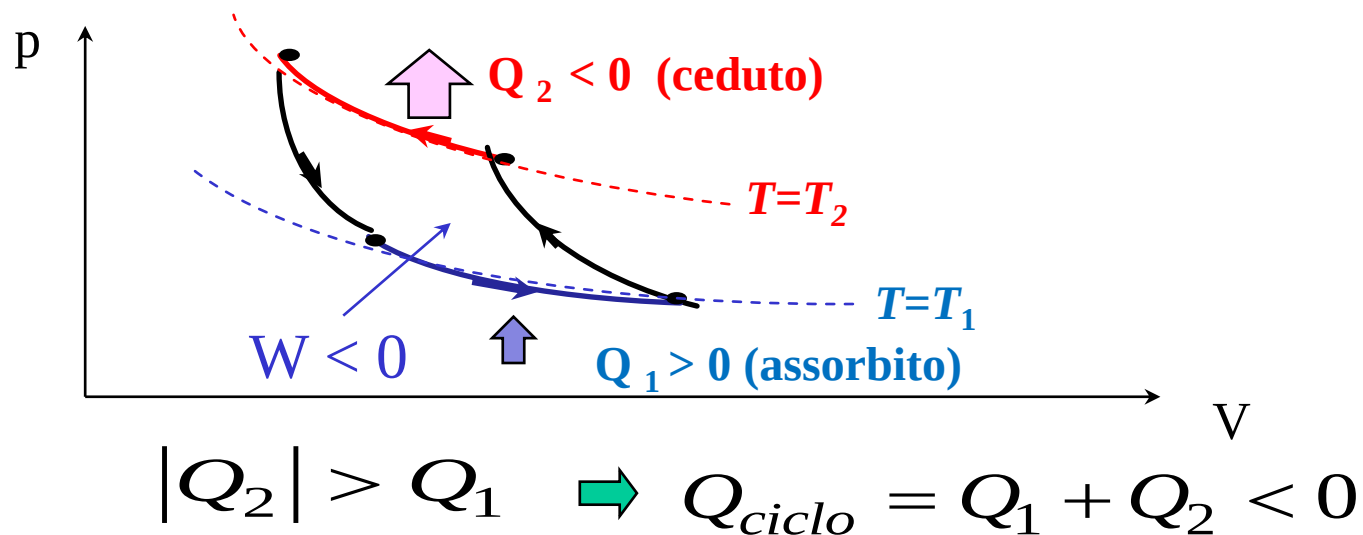
“Macchina frigorifera” :

E' un sistema termodinamico che compie una trasformazione ciclica (“ciclo frigorifero”)
assorbendo complessivamente lavoro e cedendo calore :

$$Q_{ciclo} = W_{ciclo} < 0$$



Esempio: ciclo frigorifero di Carnot :

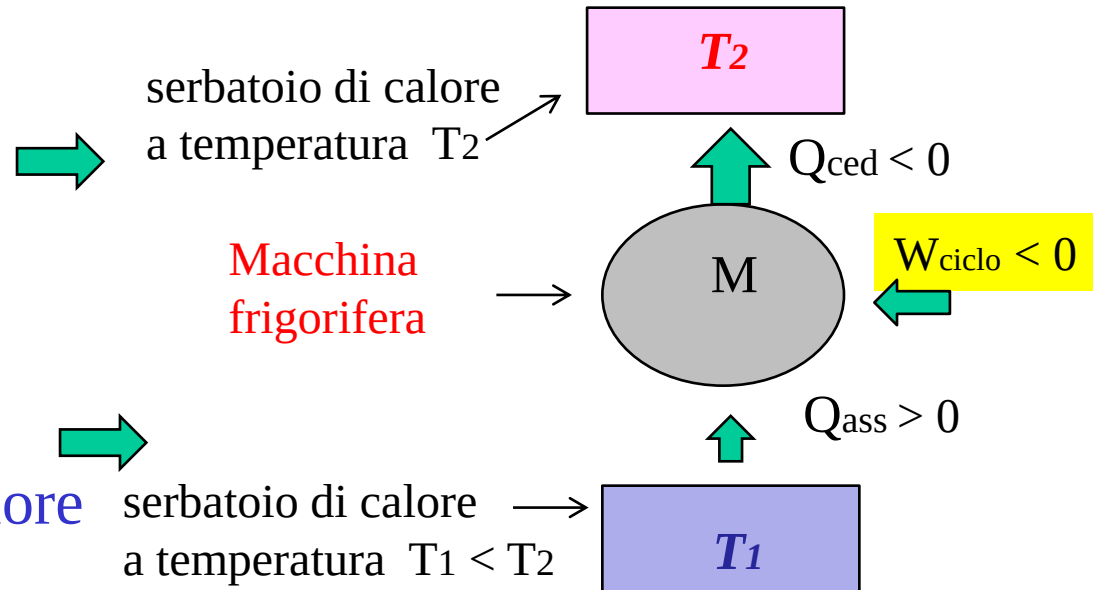


Macchina frigorifera (2)

La macchina frigorifera realizza un **passaggio di energia** sotto forma di calore che **non avviene naturalmente**:

cede calore (in valore assoluto maggiore del calore assorbito) ad un ambiente a temperatura superiore

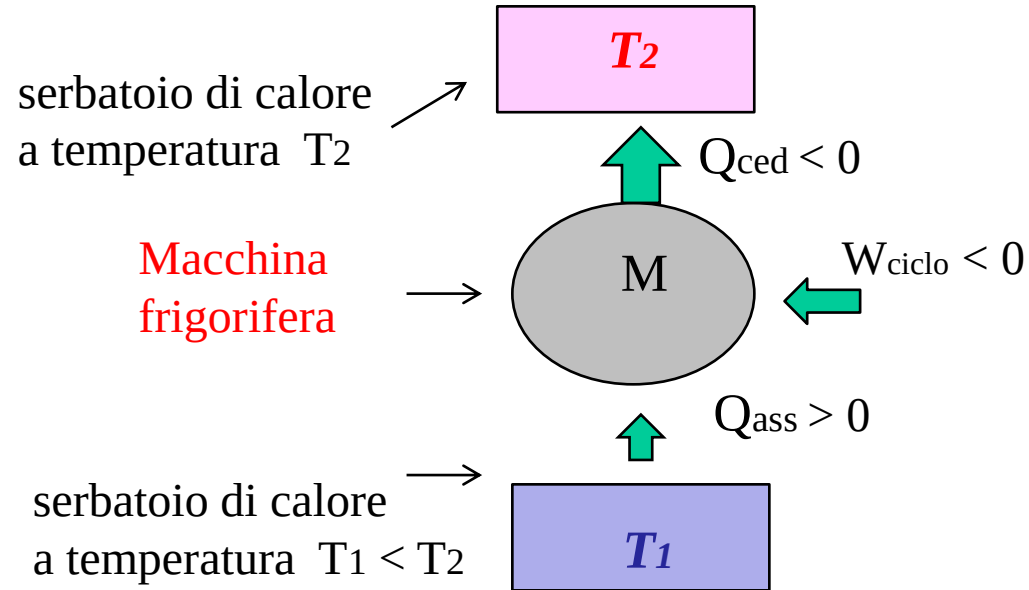
assorbe calore ad un ambiente (serbatoio) a temperatura inferiore



(spontaneamente avverrebbe il processo inverso: il passaggio di calore dall'ambiente più caldo all'ambiente più freddo).

Macchina frigorifera (3)

Per ottenere il passaggio di calore da T_1 a $T_2 > T_1$, **è necessario spendere del lavoro sul sistema** ($W < 0$, dal punto di vista del sistema), ossia fornire energia al sistema.



Essendo in questo caso:

$$W_{ciclo} = Q_{ciclo} = Q_{ass} + Q_{ced} < 0$$

il **calore ceduto** all'ambiente "caldo" è:

$$|Q_{ced}| = -W_{ciclo} + Q_{ass} = Q_{ass} + |W_{ciclo}| > Q_{ass}$$

uguale alla somma del calore assorbito all'ambiente freddo più l'energia fornita al sistema sotto forma di lavoro.

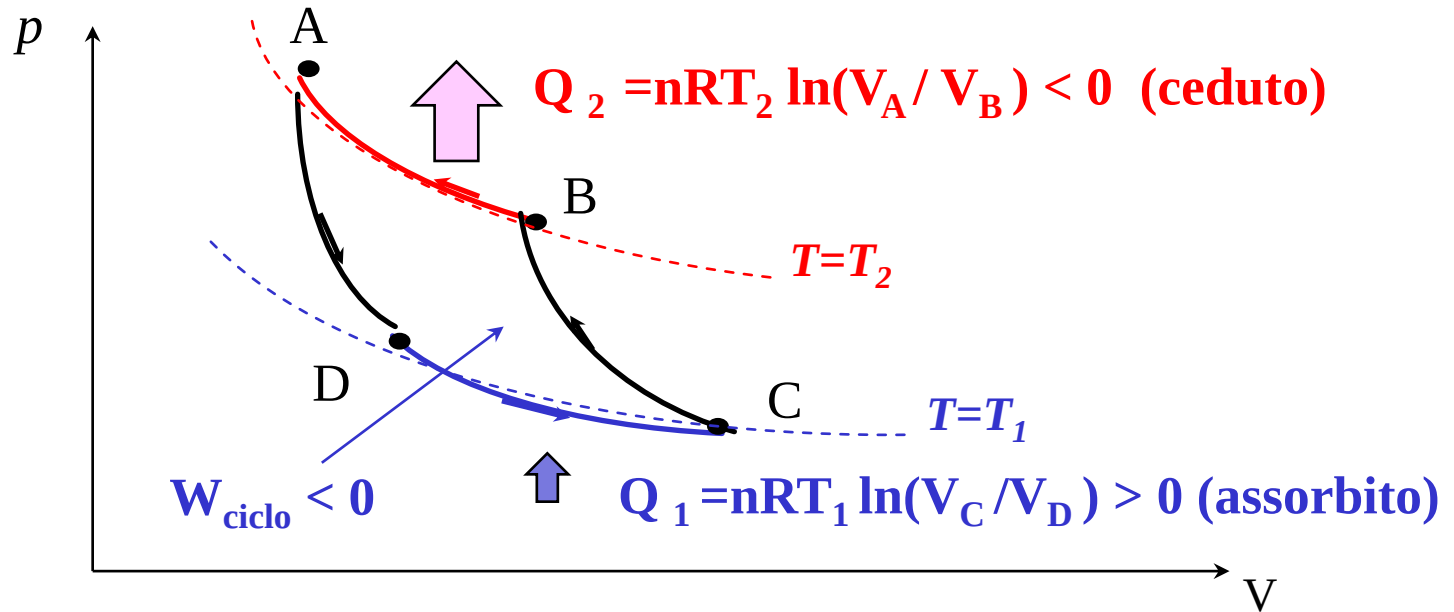
“Efficienza” o “coefficiente di prestazione”

“**Efficienza**” in un ciclo frigorifero:

$$\xi \equiv \frac{Q_{ass}}{|W_{ciclo}|}$$

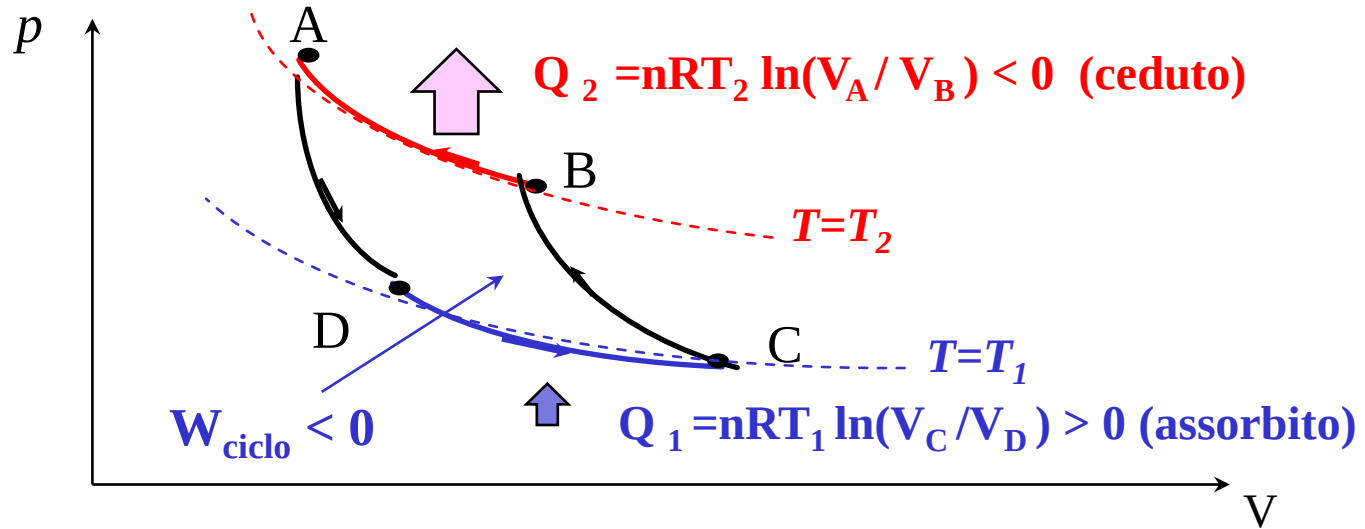
(N.B.: a differenza del rendimento, può essere : $\xi > 1$)

Ciclo frigorifero di Carnot :



“Efficienza” o “coefficiente di prestazione” (2)

Ciclo frigorifero
di Carnot :



$$\begin{aligned}\xi &\equiv \frac{Q_{ass}}{|W_{ciclo}|} = \frac{Q_1}{|Q_1 + Q_2|} = \frac{Q_1}{-(Q_1 + Q_2)} = \frac{1}{-1 - Q_2 / Q_1} = \\ &= \frac{1}{-1 - \frac{nRT_2 \ln(V_A / V_B)}{nRT_1 \ln(V_C / V_D)}} = \frac{1}{-1 + T_2 / T_1} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\xi = \frac{T_1}{T_2 - T_1}}\end{aligned}$$



l'efficienza del ciclo frigorifero tende a zero quando tende a zero la temperatura assoluta della sorgente alla quale si sottrae calore

“Pompa di calore”

L'efficienza di una macchina frigorifera di Carnot è:

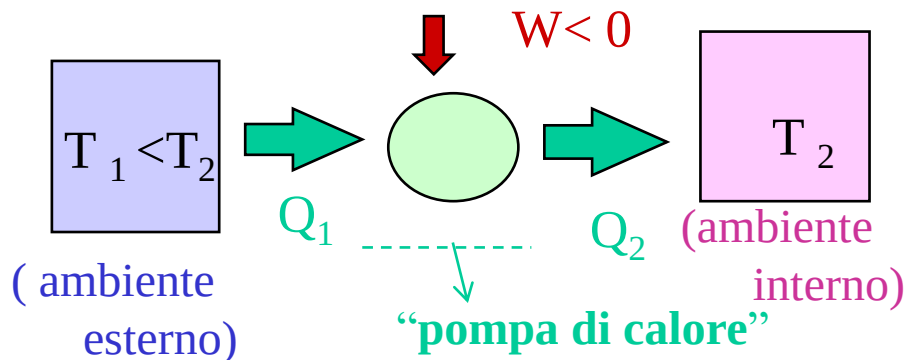
$$\xi \equiv \frac{Q_{ass}}{|W|} = \frac{Q_1}{|Q_1 + Q_2|} = \frac{1}{-1 - Q_2 / Q_1} = \frac{1}{-1 + T_2 / T_1}$$



$$\xi = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Operando a temperature ordinarie ($T \cong 300$ K) e con piccoli intervalli di temperature (ad es. : $\Delta T = T_2 - T_1 \cong 10$ K) è possibile sottrarre grandi quantità di calore all'ambiente più freddo utilizzando piccole quantità di energia sotto forma di lavoro:

Macchina frigorifera detta “**pompa di calore**”



PRINCIPI E TIPOLOGIE



“Pompa di calore” (2)

$$\xi = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Esempio: $T_2 = 22\text{ C} \cong 295\text{ K}$, $T_1 = 4\text{ C} \cong 277\text{ K}$ $\Rightarrow \xi = \frac{277}{18} = 15,4$

$\Rightarrow$ per fornire ad una casa una quantità di calore pari a Q_2 Joule, è sufficiente impiegare un lavoro:

$$|W| = \frac{Q_1}{\xi} = \frac{1}{\xi} \frac{T_1}{T_2} |Q_2| = \frac{0,94}{15,4} |Q_2| \cong 0,06 \cdot |Q_2|$$

(si ricordi la
relazione di Carnot: $\frac{Q_1}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}$)

(per un riscaldamento
convenzionale : $W \cong Q_2$)



(negli impianti
reali: $\xi \sim 3$)

Il comportamento di un **fluido reale** è descritto nel piano (p, V) dal “diagramma di Andrews”:

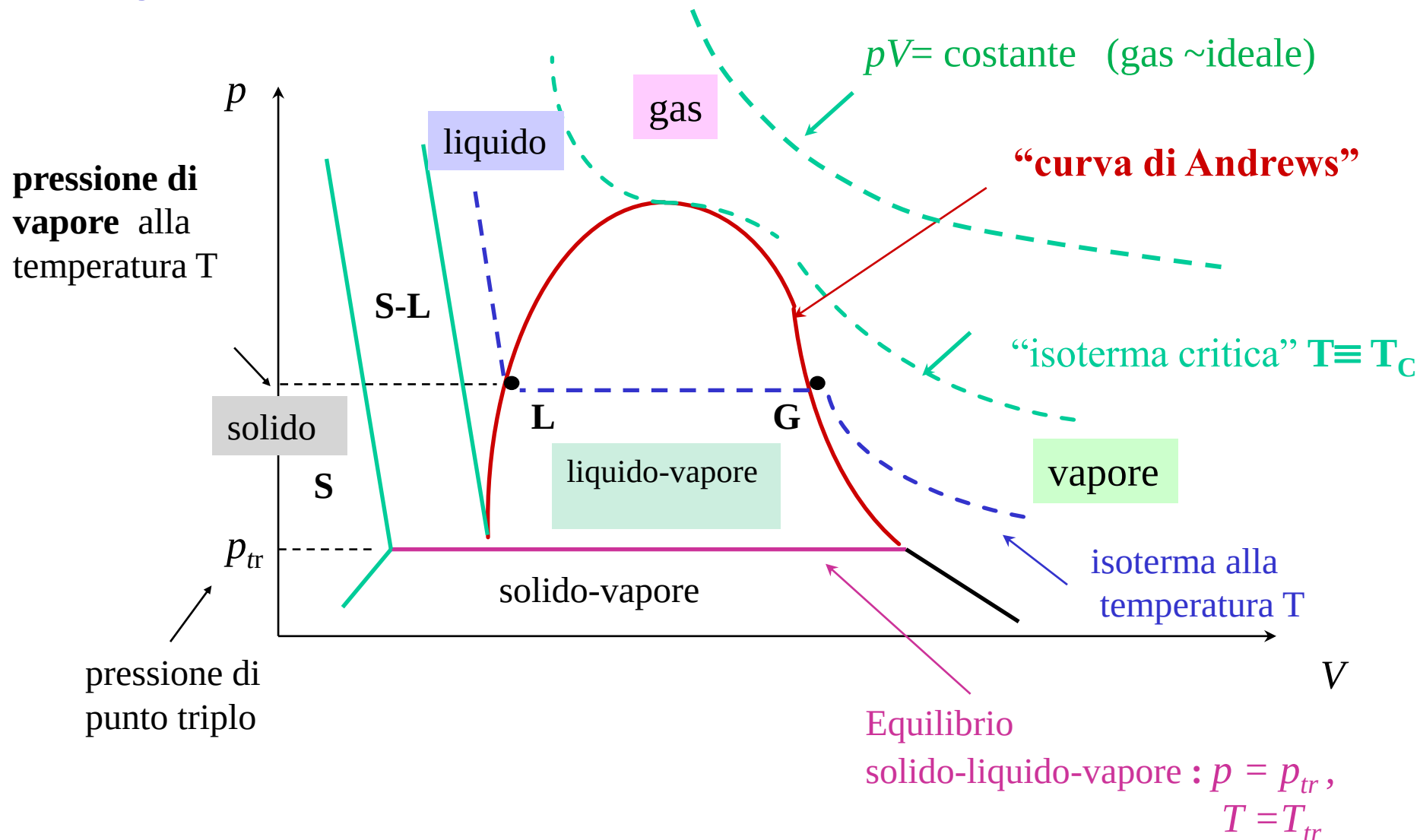
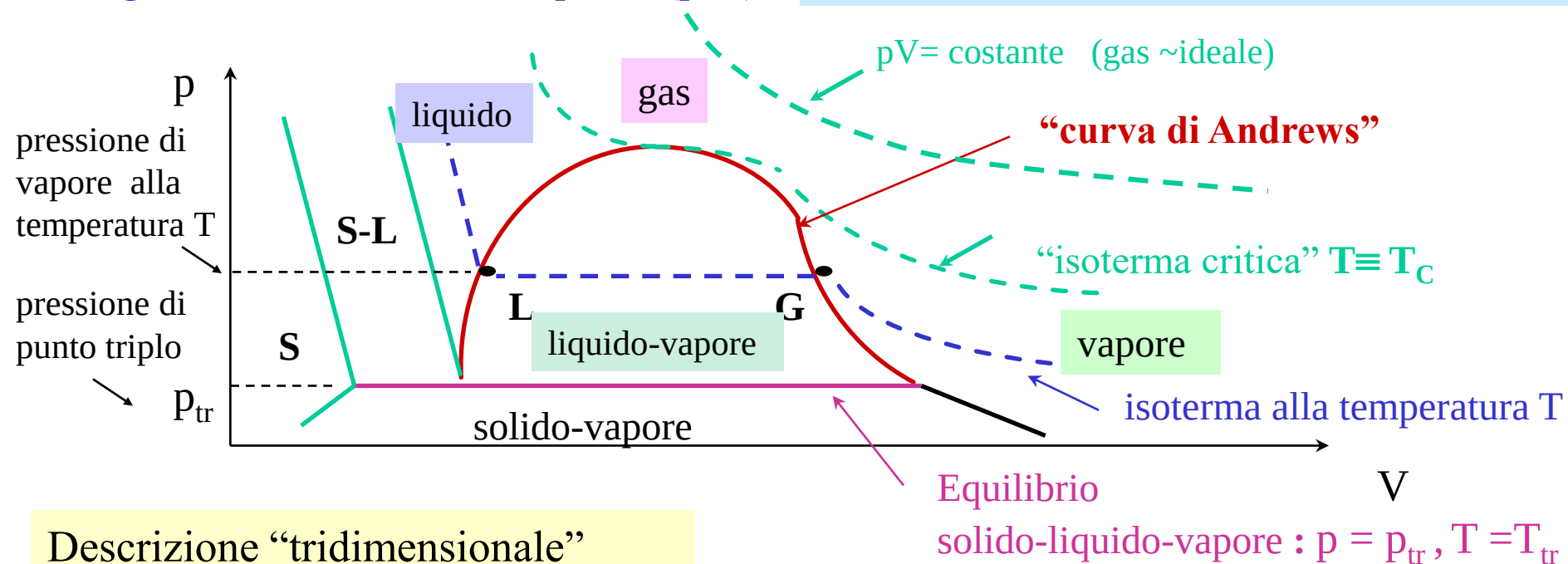


Diagramma di Andrews nel piano (p,V):

Fluidi reali (2)



Descrizione “tridimensionale” nello spazio (p, V, T):

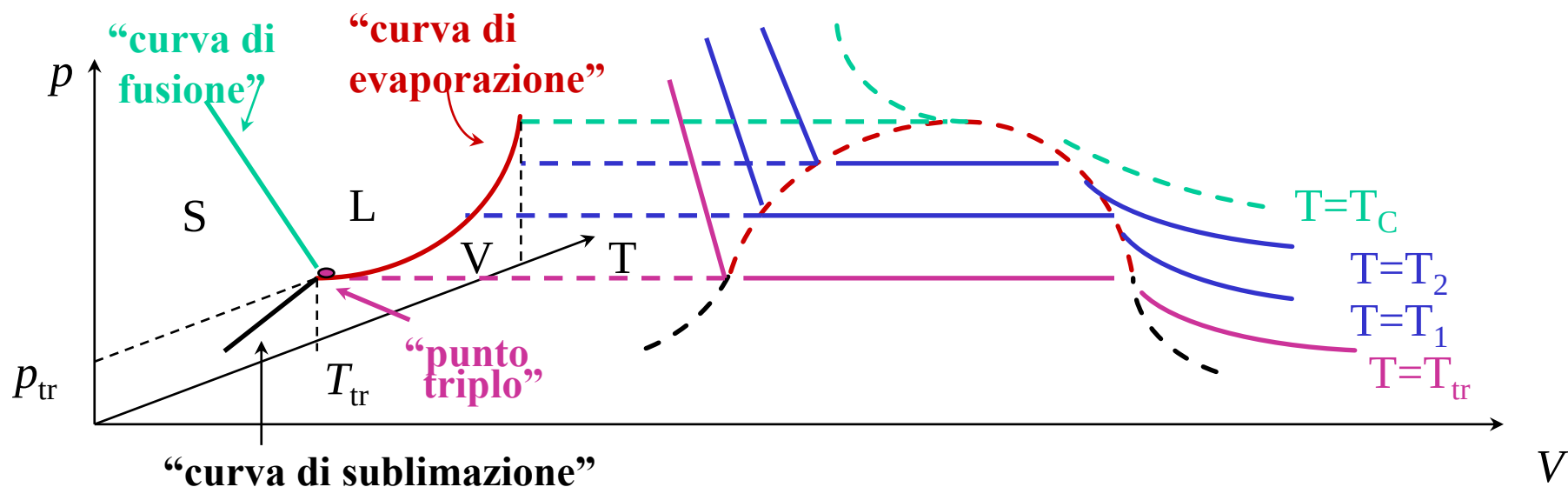
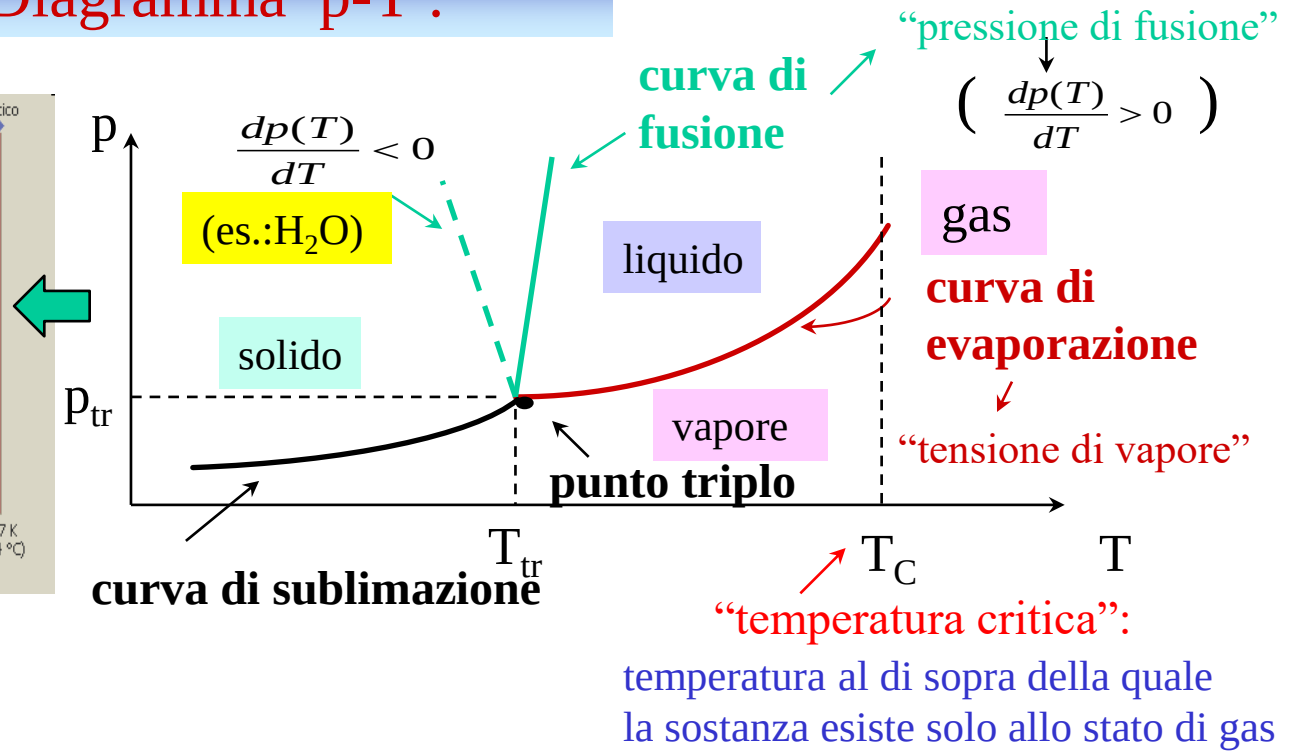
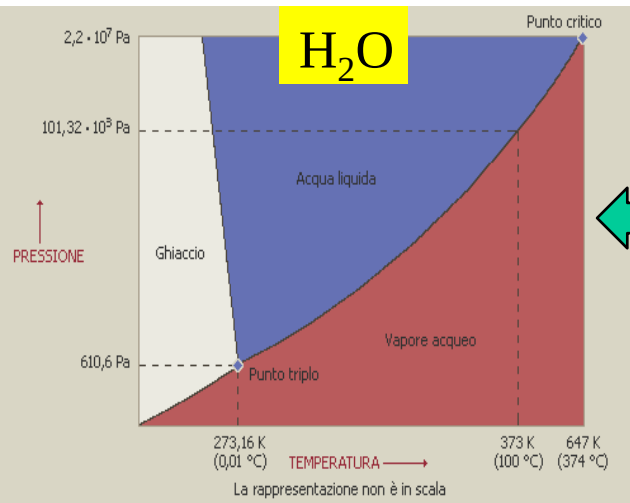


Diagramma p-T :



L'andamento $p(T)$ della **pressione di evaporazione** (pressione alla quale si ha la transizione liquido-vapore ad una data temperatura, “**tensione di vapore saturo**”) è data dalla **eq.di Clapeyron**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_V - v_L)}$$

calore latente di evaporazione (λ)

volume specifico nella fase di vapore (v_V)

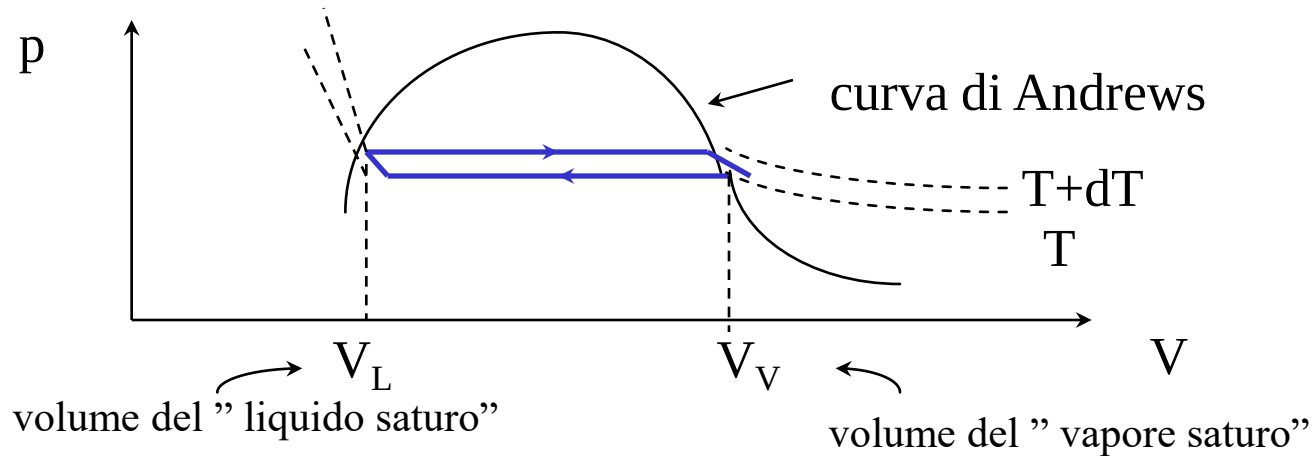
volume specifico nella fase liquida (v_L)

che è ricavabile sulla base di considerazioni termodinamiche molto generali.



Equazione di Clapeyron

Consideriamo infatti un **ciclo di Carnot “infinitesimo”** (ossia tra due isoterme a distanza infinitesima dT) utilizzando come sostanza un **vapore saturo**:



Il **rendimento** del ciclo di Carnot **non dipende dalla sostanza** che compie il ciclo, e vale:

$$\eta = 1 - \frac{T}{T + dT} = 1 - \frac{1}{1 + dT / T} = 1 - \left(1 - \frac{dT}{T}\right) = \frac{dT}{T}$$

D'altra parte:

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_{ass}} = \frac{dp(V_V - V_L)}{m\lambda} \quad \Rightarrow \quad \frac{dT}{T} = \frac{dp(v_V - v_L)}{\lambda}$$

dove si sono introdotti i **volumi specifici**:

$$v_{V,L} \equiv \frac{V_{V,L}}{m}$$

e quindi:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_V - v_L)}$$

Trasformazioni di fase

L'eq. di Clapeyron è inoltre valida per una generica trasf. di fase $1 \rightarrow 2$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)} \quad \leftarrow \text{calore latente della trasf.}$$

Per trasf. $L \rightarrow V$ e $S \rightarrow V$ è sempre:

$$v_V > v_L \quad \text{e} \quad v_V > v_S \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{dT} > 0$$

(ossia, per le densità: $\rho_V < \rho_{L,S}$)

(le curve $p(T)$ di evaporazione e di sublimazione nel piano (p,T) hanno sempre pendenza positiva ; cfr. slide nr. 9)

Per trasf. $S \rightarrow L$ si possono avere diversi comportamenti:

- per la maggioranza delle sostanze :

$$\begin{aligned} v_L &> v_S \\ \rho_L &< \rho_S \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{dT} > 0$$

vi sono però importanti eccezioni, come l'acqua :

$$\begin{aligned} v_L &< v_S \\ \rho_L &> \rho_S \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{dT} < 0$$

(il ghiaccio galleggia)

Trasformazione di fase liquido-vapore

Per la **trasformazione di fase liquido-vapore**, l'**eq. di Clapeyron**, con alcune approssimazioni generalmente ben verificate, può essere facilmente integrata:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_V - v_L)} \approx \frac{\lambda}{Tv_V} = \frac{\lambda m}{TV} = \frac{\lambda mp}{nRT^2}$$

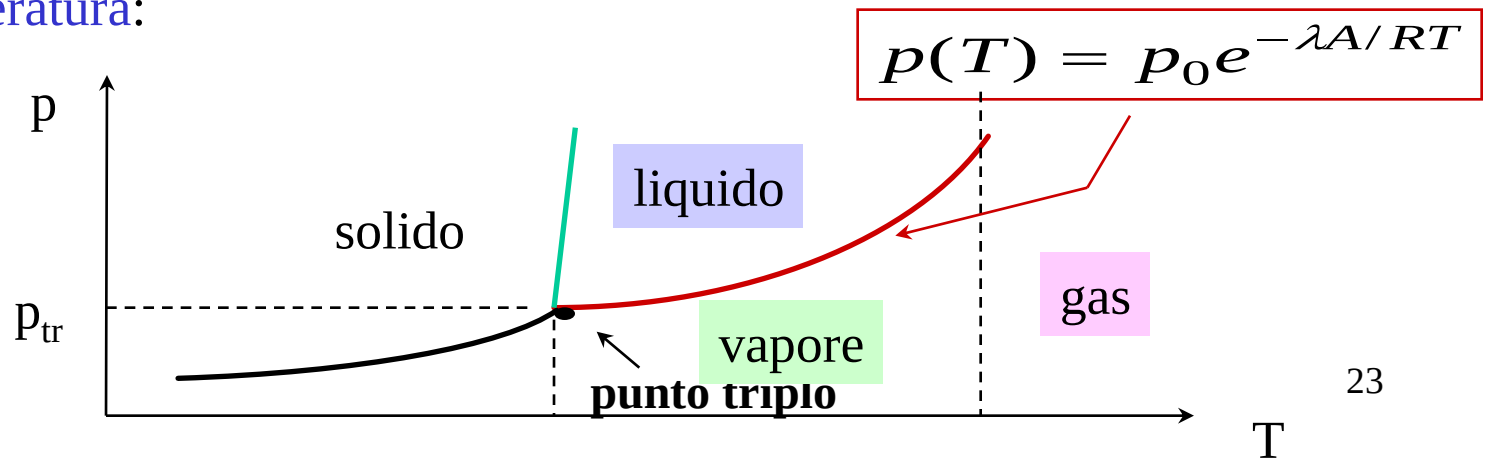
$$v_V \gg v_L$$

vapore $\approx$ gas ideale: $V = nRT / p$

→ $\frac{dp}{p} = \frac{\lambda A dT}{RT^2}$ con: $A \equiv m / n$ massa molare

→ $\ln p = \frac{-\lambda A}{RT} + C$ assumendo λ indipendente dalla temperatura (ciò è vero se si è abbastanza lontani dal “punto critico”)

→ La “**tensione di vapor saturo**” ad una data temperatura T **aumenta con la temperatura**:



Gas reali: eq. di van der Waals

Il comportamento di un gas reale puo' essere meglio approssimato introducendo dei **termini correttivi nell' eq. di stato del gas ideale**:

$$pV = nRT$$

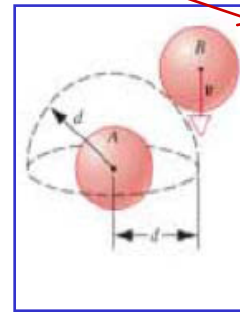
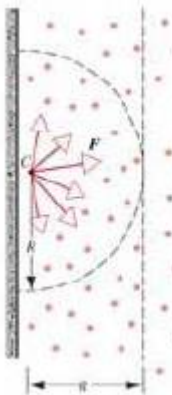


$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

“eq. di van der Waals”

Correzione di pressione:

la risultante delle forze (attrattive) di interazione tra le molecole del gas non si compensano per le molecole che si trovano “vicino” (a distanza di alcuni raggi molecolari) alle pareti del recipiente: la pressione sulla parete risulta minore della “pressione interna” del gas (la grandezza che entra nell' eq. di stato). Il termine correttivo e' proporzionale al quadrato della densita' ($\sim n/V$)



Correzione di volume: si sottrae a V il volume delle molecole

$$b = \frac{1}{2} N_A \left(\frac{4}{3} \pi d^3 \right) \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$
$$d \approx 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

(correzione piccola: si confronti il valore di b con il volume molare: $V_0 = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$)

