

macchina termica che operi reversibilmente fra le sorgenti  $T_2$  e  $T_1$ , prelevando esattamente una quantità di calore  $Q$  dalla sorgente a temperatura  $T_2$  e cedendo una quantità di calore  $Q'$  ( $Q' < Q$ ) alla sorgente a temperatura  $T_1$ , compiendo quindi il lavoro  $L = Q - Q'$  (fig. 2).

Come si può notare dalla figura, la sorgente a temperatura  $T_2$  non fa altro che spostare del calore da un punto all'altro dell'insieme dei due congegni.

Ne segue allora che l'insieme dei due congegni costituisce un'unica macchina termica capace di prelevare una quantità complessiva di calore  $Q - Q'$  da una sola sorgente trasformandola in lavoro (fig. 3).

Ma, com'è evidente, ciò è proprio quanto viene negato dal postulato di Kelvin!

Fig. 2

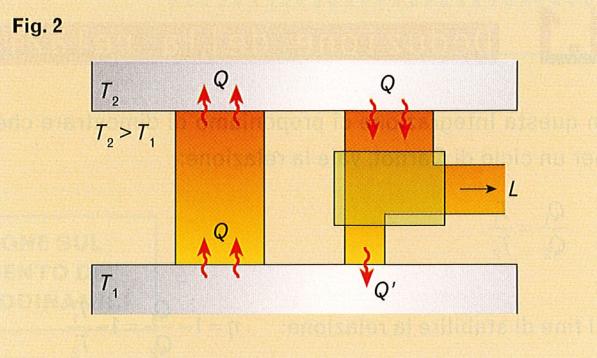


Fig. 3

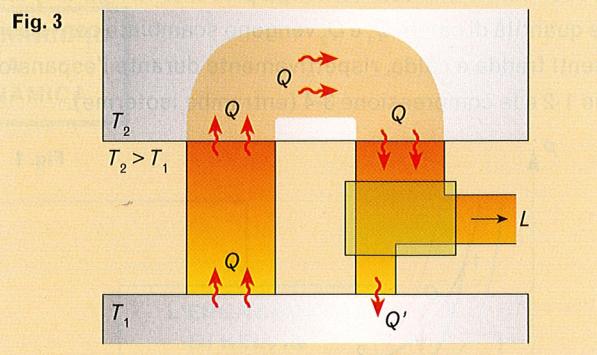


Fig. 2

Schema per dimostrare che se il principio di Clausius è falso deve essere falso anche il principio di Kelvin.

Fig. 3

Schema equivalente a quello di figura 2 che evidenzia come esso corrisponda a un congegno capace di trasformare calore in lavoro, utilizzando una sola sorgente termica ovvero a un congegno che contraddice il principio di Kelvin.

### I.3 Descrizione di alcuni tipi di macchine termiche

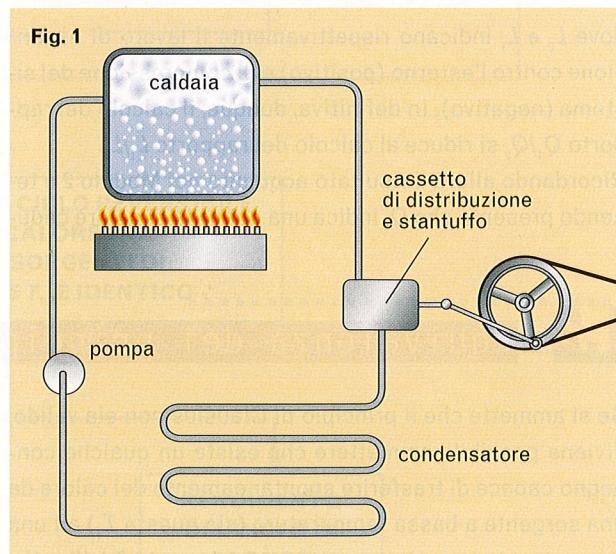
L'obiettivo di questa Integrazione è quello di mostrare alcune applicazioni tecnologiche dei principi termodinamici. In essa verranno infatti descritti i cicli termici, unitamente a qualche dettaglio costruttivo, che caratterizzano il funzionamento di alcuni tra i più importanti tipi di macchine termodinamiche dell'Ottocento e del Novecento. Nell'ordine sotto indicato verranno descritti:

- il ciclo di Rankine e lo schema di un motore a vapore;
- il ciclo di Otto e lo schema di un motore a scoppio;
- il ciclo di Joule troncato e lo schema del motore Diesel;
- il ciclo frigorifero e le caratteristiche di una macchina frigorifera;
- lo schema di un motore di Stirling, il cui ciclo è già stato descritto nel paragrafo 1.8 di questo Modulo.

#### Il ciclo di Rankine e la macchina a vapore

Nella sua essenzialità, lo schema di una macchina a vapore è rappresentabile come in figura 1.

Fig. 1



Come si vede, in linea di principio, questo schema coincide con quello della macchina di Watt. Esaminiamo ora più a fondo il ciclo termico secondo il quale la macchina, nel suo assetto più semplice, dovrebbe funzionare. Questo ci-

clo si denuncia **ciclo di Rankine** dal nome di chi lo descrisse per primo ed è rappresentato in figura 2. Analizziamo ora il ciclo punto per punto.

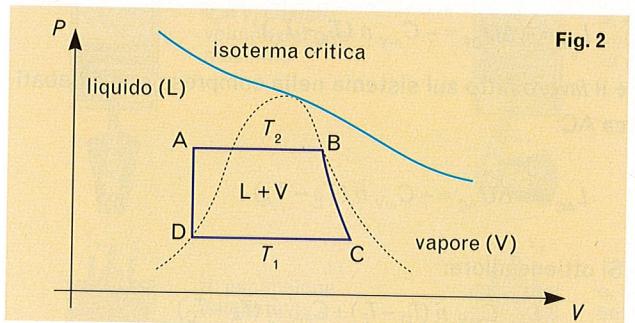


Fig. 2

Schema del ciclo di Rankine; la curva tratteggiata che compare in figura delimita il campo  $P, V$  entro il quale coesistono le fasi liquido e vapore del fluido che esegue il ciclo (nel nostro caso l'acqua).

**Punto A.** Corrisponde allo stato del liquido in caldaia, ad alta temperatura e pressione. Come si vede esso si trova a sinistra della curva tratteggiata in quanto l'acqua si trova, appunto, allo stato liquido.

**Fase AB.** Un adeguato rifornimento di calore porta il liquido allo stato di vapore (punto B) mediante una trasformazione isoterma e isobara (tenere presente che un passaggio di stato avviene a temperatura costante).

**Fase BC.** Nella fase di vapore il fluido viene fatto espandersi in un cilindro contro uno stantuffo, compiendo lavoro meccanico. Tale espansione è molto rapida e si può considerare praticamente adiabatica. Essa è accompagnata da una parziale condensazione del vapore che, durante il lavoro di espansione, perde energia.

**Fase CD.** La condensazione viene ultimata in uno scambiatore di calore con una trasformazione che è anch'essa isobara e isoterma.

**Fase DA.** Per mezzo di una pompa, il liquido viene mandato nuovamente in caldaia ad alta pressione.

A questo punto il ciclo ricomincia.

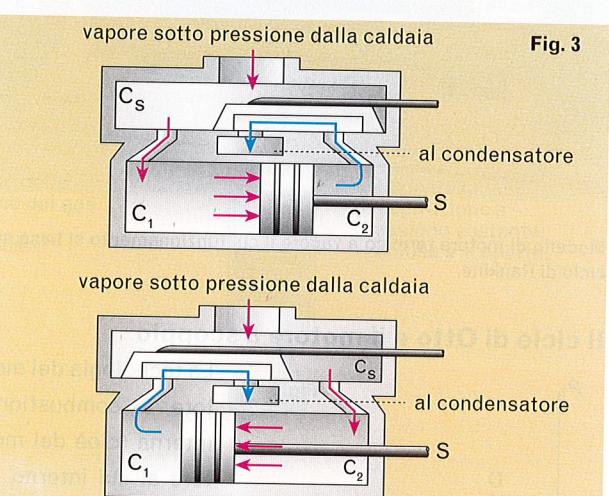
**Il calcolo del rendimento** non è immediato perché non abbiamo a che fare con un gas e quindi non possiamo applicare direttamente le formule acquisite nel Modulo 2. Si dimostra però che, quanto più il punto A si accosta alla curva tratteggiata, tanto più è possibile applicare al ciclo di Rankine la stessa formula del ciclo di Carnot:

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

dove  $T_1$  e  $T_2$  rappresentano ora la temperatura di condensazione e di evaporazione dell'acqua. Assumendo ad esempio per la temperatura di caldaia il valore di  $330^\circ\text{C} = 603\text{ K}$  e per

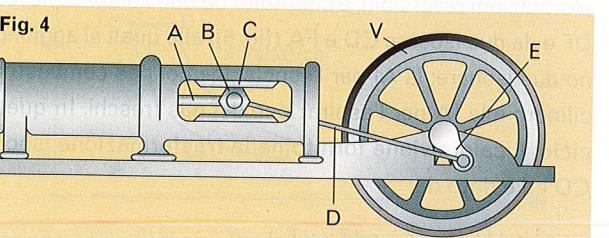
la temperatura di condensazione quella dell'acqua di un fiume ( $20^\circ\text{C} = 293\text{ K}$ ), si ottiene un rendimento teorico massimo del 51% (al quale naturalmente corrisponderà un rendimento reale non superiore al 40%).

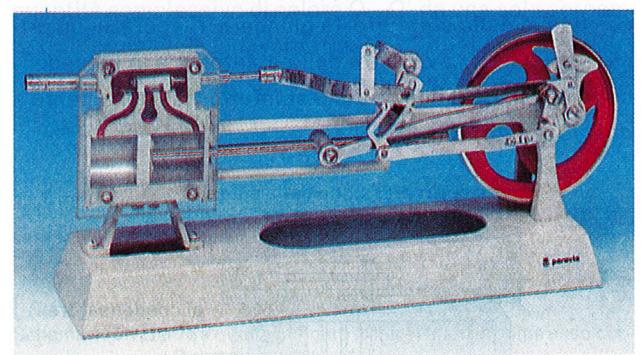
La **conversione del calore in lavoro** si realizza mediante il cosiddetto **cassetto di distribuzione**: in un cilindro C si muove, avanti e indietro, spinto dalla pressione del vapore, uno stantuffo S. L'introduzione del vapore in C è controllata dal cassetto di distribuzione  $C_s$  che, eseguendo un moto alternativo opportunamente sincronizzato con quello dello stantuffo, fa giungere il vapore, in un primo tempo in  $C_1$ , a sinistra dello stantuffo, e in un secondo tempo in  $C_2$ , a destra dello stantuffo (funzionamento a *doppio effetto*) (fig. 3).



Il moto alternativo dello stantuffo è trasformato in moto circolare di un albero motore tramite il congegno schematizzato in figura 4. L'estremo dell'asta A dello stantuffo è guidato dalla testa a croce B che scorre fra le due guide C. Sul perno della testa a croce è articolato un estremo della biella D il cui altro estremo è montato sul perno della manovella E, calettata sull'albero motore. Si noti, in figura, anche il volano V, il cui scopo è quello di consentire allo stantuffo di superare i punti morti della sua corsa e di rendere uniforme il moto di rotazione.

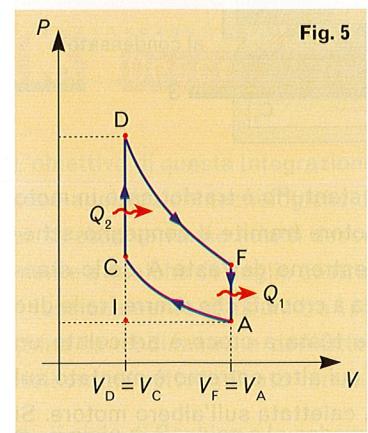
Il rendimento di una macchina alternativa a vapore è dell'ordine del 15% e consente potenze fino a 2000 kW.





Modello di motore termico a vapore il cui funzionamento si basa sul ciclo di Rankine.

## Il ciclo di Otto e il motore a scoppio



[Fig. 5]  
Schema del ciclo di Otto.

nella sua versione a quattro tempi, realizza il **ciclo di Otto**. Questo ciclo, nella sua forma ideale, effettuata cioè con trasformazioni reversibili, è costituito da due adiabatiche AC e DF e da due isocore CD e FA (fig. 5), alle quali si aggiungono due isobare: la AI per l'espulsione dei gas combusti dal cilindro e la IA per l'aspirazione dei gas freschi. In questo ciclo, il calore viene fornito nella trasformazione isocora CD ed è dato da:

$$Q = \Delta U_{CD} = C_{mV} n (T_D - T_C)$$

Potenze superiori, fino a 10 000 kW, si possono ottenere ricorrendo alle turbine a vapore. Si noti che, nonostante le caratteristiche costruttive delle turbine a vapore siano molto diverse da quelle di una macchina alternativa, anch'esse realizzano un ciclo di lavoro simile a quello di Rankine (vapore sotto pressione → espansione nella turbina con produzione di lavoro [la rotazione della turbina] → espulsione del vapore a bassa pressione e successiva condensazione → ritorno del condensato in caldaia ad alta pressione).

$$L_{DF} = -\Delta U_{DF} = -C_{mV} n (T_F - T_D)$$

e il *lavoro fatto sul sistema* nella compressione adiabatica AC:

$$L_{AC} = -\Delta U_{AC} = -C_{mV} n (T_C - T_A)$$

Si ottiene allora:

$$\eta = \frac{L}{Q} = \frac{C_{mV} n (T_D - T_F) + C_{mV} n (T_A - T_C)}{C_{mV} n (T_D - T_C)} = 1 - \frac{T_F - T_A}{T_D - T_C} \quad [1]$$

Tenendo ora conto che i punti D, F e i punti C, A stanno su due adiabatiche, valgono le relazioni:

$$T_D V_D^{\gamma-1} = T_F V_F^{\gamma-1}$$

$$T_C V_C^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$$

con  $\gamma$  che indica il rapporto fra il  $C_{mP}$  e il  $C_{mV}$  del fluido che esegue il ciclo. Ricavando da queste  $T_D$  e  $T_C$  e sostituendone nell'ultimo termine della [1] si ottiene:

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

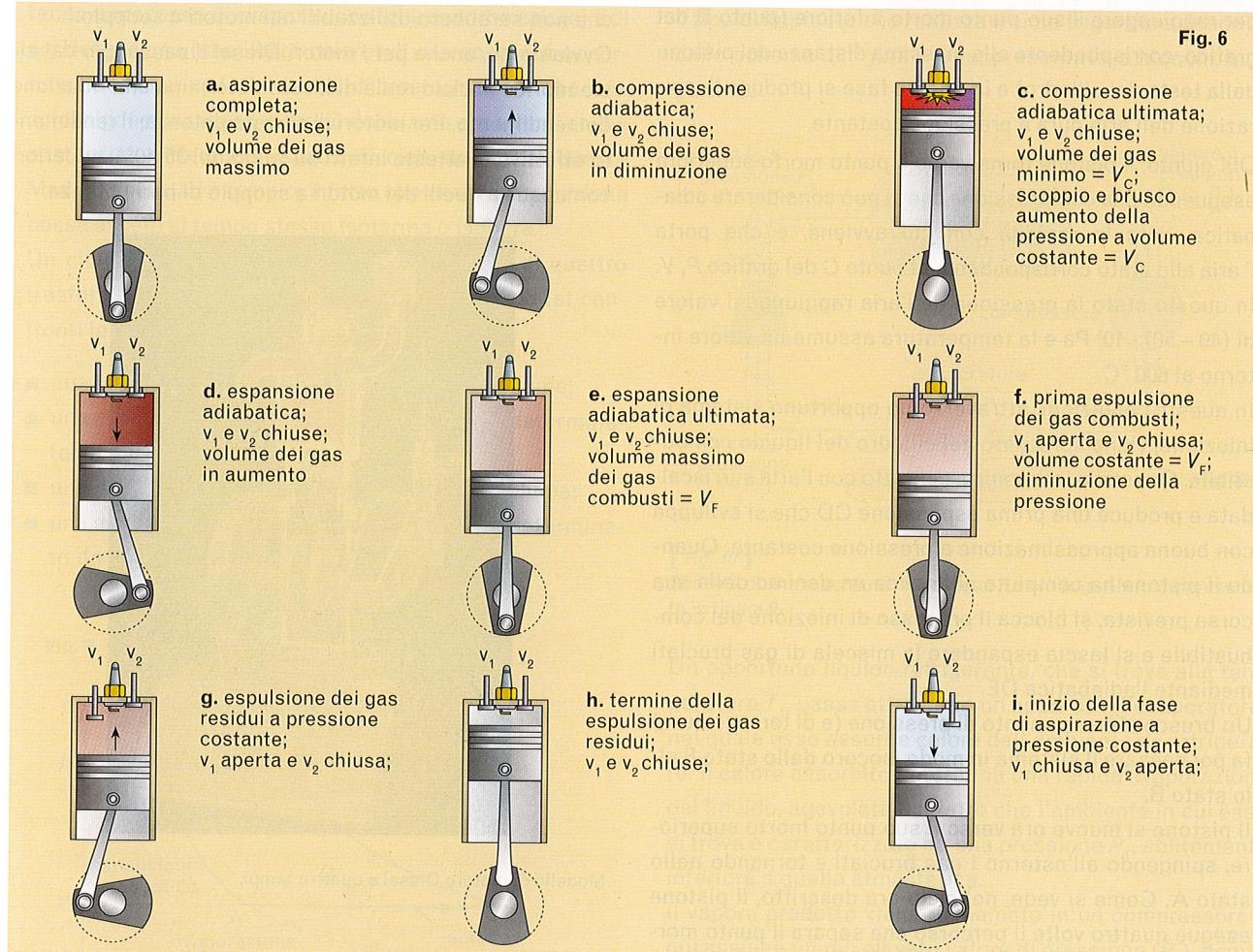
dove con  $R$  si è indicato il **rapporto di compressione**  $V_F/V_D$  o  $V_A/V_C$ . Nei motori delle moderne automobili a benzina  $R$  può assumere valori compresi fra 9 e 10, ai quali corrisponde un rendimento teorico compreso fra 0,5 e 0,53.

La possibilità di ottenere elevati rapporti di compressione è legata all'utilizzo di composti antidentaloni (in genere di piombo tetraetile o piombo tetrametile) che vengono aggiunti alla miscela di aria e benzina.

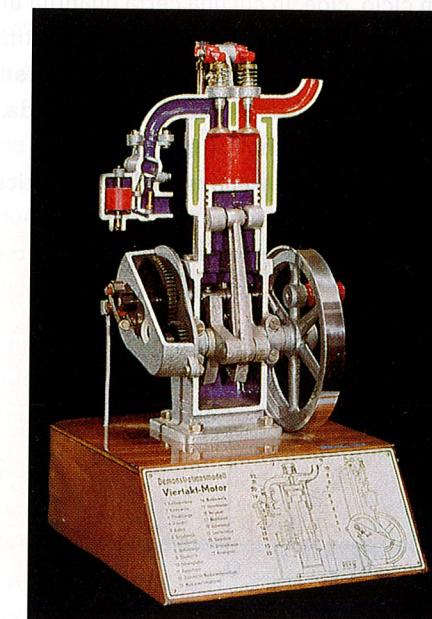
La resistenza alla detonazione di una miscela è espressa mediante il *numero di ottano*. Questo numero corrisponde all'incirca alla percentuale di isoottano contenuta in una miscela di isoottano e normal-eptano che, in un apposito motore di riferimento e in ben determinate condizioni di prova, determina, con un certo rapporto di compressione, la stessa intensità di detonazione del combustibile in esame.

Nella sequenza di figura 6 sono schematizzate le fasi di espansione, compressione, espulsione e aspirazione della miscela corrispondenti al ciclo riprodotto in figura 5.

Nelle didascalie sono indicate anche le posizioni assunte dalle valvole durante le varie fasi per consentire l'espulsione dei gas combusti (fig. 6.f) e l'aspirazione della miscela fresca (fig. 6.i); nella figura 6.c viene anche indicato l'istante nel quale la scintilla prodotta dalla "candela" innescata l'esplosione della miscela.



[Fig. 6]  
Schematizzazione delle diverse fasi del funzionamento di un motore a scoppio a quattro tempi.

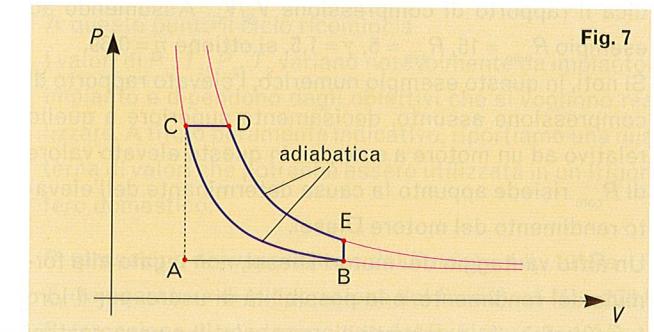


Modello di motore a scoppio a quattro tempi che realizza il ciclo di Otto.

## Il ciclo di Joule troncato e il motore Diesel

Il **motore Diesel**, nella sua forma meno perfezionata, utilizza il ciclo termodinamico rappresentato in figura 7 (**ciclo di Joule troncato**).

Questo ciclo inizia con il pistone al punto morto superiore (punto A del grafico, corrispondente alla minima distanza del pistone dalla testa del cilindro). A partire da questa situazione il pistone si muove verso la base del cilindro



per raggiungere il suo punto morto inferiore (punto B del grafico, corrispondente alla massima distanza del pistone dalla testa del cilindro) e in questa fase si produce l'aspirazione dell'aria pura a pressione costante.

Qui giunto, il pistone torna verso il punto morto superiore eseguendo una compressione che si può considerare adiabatica, data la rapidità con cui avviene, e che porta l'aria allo stato corrispondente al punto C del grafico  $P, V$ . In questo stato la pressione dell'aria raggiunge il valore di  $(40 - 50) \cdot 10^5$  Pa e la temperatura assume un valore intorno ai  $600^\circ\text{C}$ .

In queste condizioni, attraverso un opportuno sistema di iniezione, viene spruzzato nel cilindro del liquido combustibile. Questo si infiamma a contatto con l'aria surriscaldata e produce una prima espansione CD che si sviluppa con buona approssimazione a pressione costante. Quando il pistone ha compiuto all'incirca un decimo della sua corsa prevista, si blocca il processo di iniezione del combustibile e si lascia espandere la miscela di gas bruciati mediante l'adiabatica DE.

Un brusco abbassamento di pressione (e di temperatura) fa poi passare il sistema in modo isocoro dallo stato E allo stato B.

Il pistone si muove ora verso il suo punto morto superiore, spingendo all'esterno i gas bruciati e tornando nello stato A. Come si vede, nel ciclo ora descritto, il pistone esegue quattro volte il percorso che separa il punto morto inferiore dal punto morto superiore. I successivi perfezionamenti del motore Diesel consentono però di realizzare un ciclo a due soli tempi, nel quale le fasi AB di iniezione dell'aria pura e BA di espulsione dei gas bruciati sono rese concomitanti alle altre.

Un'analisi teorica delle trasformazioni del ciclo, considerate reversibili, conduce, per il rendimento del ciclo, alla seguente espressione:

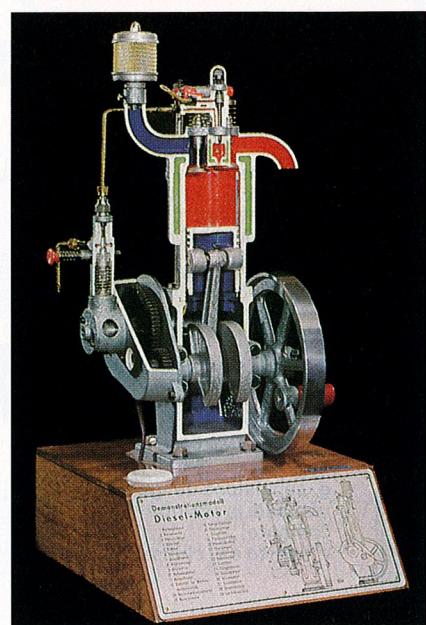
$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \left( 1 - \frac{R_{\text{com}}^{\gamma} - R_{\text{esp}}^{\gamma}}{R_{\text{com}}^{\gamma-1} - R_{\text{esp}}^{\gamma-1}} \right)$$

dove  $R_{\text{esp}}$  indica il rapporto di espansione  $V_E/V_D$  e  $R_{\text{com}}$  indica il rapporto di compressione  $V_B/V_C$ . Assumendo ad esempio  $R_{\text{com}} = 15$ ,  $R_{\text{esp}} = 5$ ,  $\gamma = 1,5$ , si ottiene  $\eta = 0,69$ .

Si noti, in questo esempio numerico, l'elevato rapporto di compressione assunto, decisamente superiore a quello relativo ad un motore a scoppio; in questo elevato valore di  $R_{\text{com}}$  risiede appunto la causa determinante dell'elevato rendimento del motore Diesel.

Un altro vantaggio dei motori Diesel, non legato alla formula del rendimento, è la possibilità di usare, per il loro funzionamento, combustibili poco volatili e poco costosi

che non sarebbero utilizzabili nei motori a scoppio. Ovviamente, anche per i motori Diesel il passaggio dal ciclo teorico al ciclo reale di lavoro determina una riduzione del rendimento. Per motori di elevata potenza, il rendimento effettivo si attesta infatti su valori del 35-40%, superiori comunque a quelli dei motori a scoppio di pari potenza.



Modello di motore Diesel a quattro tempi.

### Il ciclo frigorifero

Come si è detto nel paragrafo 1.6, un ciclo frigorifero può essere considerato come un ciclo termico operante alla rovescia, un ciclo, cioè, in cui una certa quantità di lavoro  $L$  viene impegnata per assorbire una certa quantità di calore  $Q_1$  da una sorgente fredda, caratterizzata dalla temperatura  $T_1$ , e trasferirla a una sorgente più calda, caratterizzata dalla temperatura  $T_2$  (fig. 8).

Un ciclo di questo genere viene realizzato in pratica sfrut-

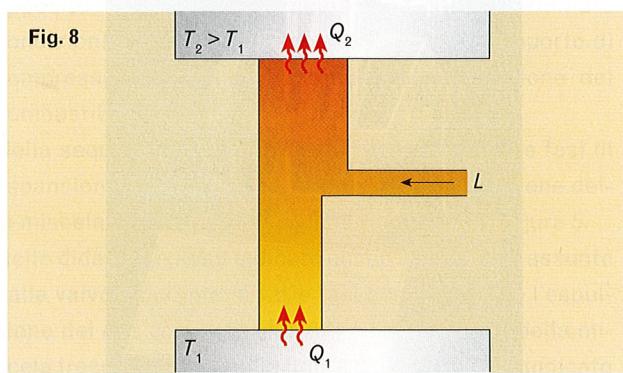


Fig. 8  
Schema del principio di funzionamento di una macchina frigorifera.

tando il processo di evaporazione (che assorbe calore) e di condensazione (che libera calore) di una sostanza opportuna. Come si vede, si tratta di trasformazioni che non coinvolgono gas ideali e perciò dobbiamo aspettarci anche sostanziali differenze rispetto ai cicli studiati in questo Modulo come, ad esempio, il fatto che una trasformazione possa essere al tempo stesso isoterma o isobara.

Un ciclo frigorifero reale si compone, infatti, di quattro trasformazioni, durante le quali il fluido esegue (si confronti la figura 9):

- una **isoterma-isobara** AB, con aumento di volume;
- una **adiabatica** BC, con riduzione di volume determinata da compressione;
- una **isoterma-isobara** CD, con riduzione di volume;
- una **adiabatica** DA, con aumento di volume determinato da una espansione.

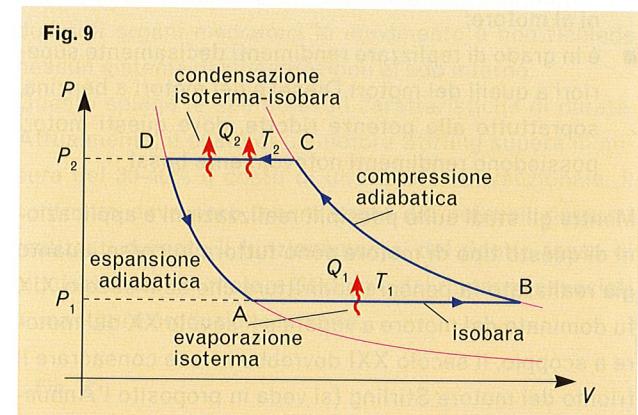


Fig. 9  
Rappresentazione di un ciclo frigorifero ideale nel piano  $P, V$ .

Come si vede, l'alternanza e il tipo di trasformazioni utilizzate in questo ciclo sono quelle stesse del ciclo di Carnot, ma con due differenze fondamentali:

- la sequenza delle trasformazioni è invertita;
- le due isoterme sono anche due isobare, in quanto corrispondono rispettivamente ai passaggi di stato liquido-vapore e vapore-liquido.

Ricordiamo che l'efficienza di un ciclo frigorifero viene caratterizzata dal **coefficiente di prestazione** (simbolo  $CP$ ) definito dal rapporto:

$$CP = \frac{Q_1}{L}$$

che, come abbiamo dimostrato nel paragrafo 1.8, è uguale a  $T_1/(T_2 - T_1)$ .

Come vedremo più avanti, non sono insoliti  $CP$  teorici pari a 6-8, ai quali corrispondono  $CP$  reali pari a 4-5.

Il tipo di impianto che realizza il ciclo frigorifero descritto dallo schema di figura 9 è rappresentato, a blocchi, in figura 10.

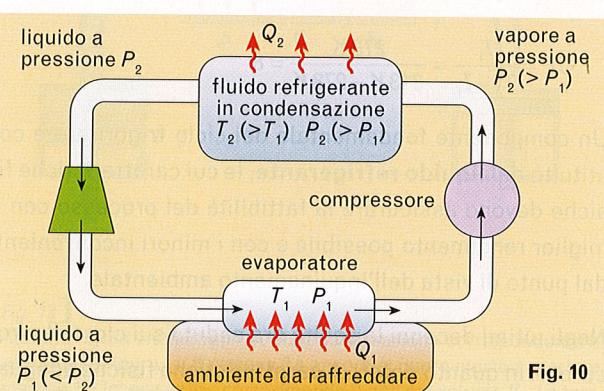


Fig. 10  
Schema di una macchina che esegue il ciclo frigorifero rappresentato in figura 9.

Un opportuno liquido refrigerante, che si trova alla temperatura  $T_1$ , passa attraverso un apparato (l'evaporatore) nel quale esso assorbe calore dall'ambiente da refrigerare. Il calore assorbito determina una rapida evaporazione del liquido, agevolata dal fatto che l'ambiente in cui esso si trova è caratterizzato da una pressione  $P_1$ , solitamente inferiore a quella atmosferica.

Il vapore prodotto viene richiamato in un compressore e qui assume un più elevato valore di pressione ( $P_2$ ), acquistando al tempo stesso una maggior temperatura  $T_2$  (a causa della adiabaticità della compressione). Con questi nuovi valori di temperatura e pressione entra nel condensatore dove cede calore all'ambiente esterno (che, quindi, deve trovarsi a una temperatura inferiore a quella del vapore) e dove ripassa allo stato liquido.

In queste condizioni, passa poi attraverso una valvola (detta di espansione) che produce una rapida riduzione della sua pressione (che si porta al valore  $P_1$  dell'evaporatore) e della sua temperatura (che, a causa dell'adiabaticità del processo, si riporta alla temperatura  $T_1$  dell'evaporatore).

A questo punto il ciclo ricomincia.

I valori di  $P_1$ ,  $T_1$ ,  $P_2$ ,  $T_2$  variano notevolmente da impianto a impianto e dipendono dagli obiettivi che si vogliono realizzare. A titolo puramente indicativo, riportiamo una quaterna di valori che potrebbe essere utilizzata in un frigorifero domestico:

$P_1$  (pressione di evaporazione del fluido) =  $4,8 \cdot 10^4$  Pa

$T_1$  (temperatura di evaporazione del fluido) =  $5^\circ\text{C}$  =  $278\text{ K}$

$P_2$  (pressione di condensazione del fluido) =  $1,3 \cdot 10^5$  Pa

$T_2$  (temperatura di condensazione del fluido) = 40 °C = 313 K

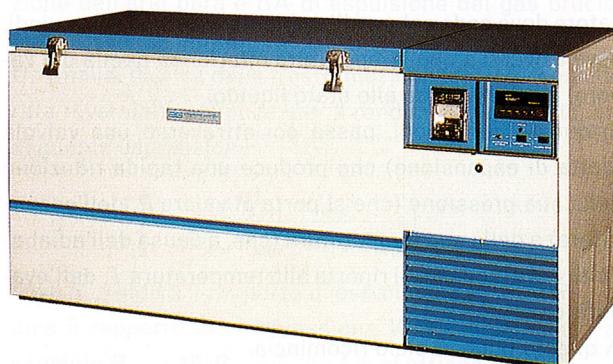
Con tali valori, il  $CP$  teorico risulta:

$$CP = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{278\text{ K}}{313\text{ K} - 278\text{ K}} = 8$$

Un componente fondamentale del ciclo frigorifero è costituito dal **liquido refrigerante**, le cui caratteristiche fisiche devono assicurare la fattibilità del processo con il miglior rendimento possibile e con i minori inconvenienti dal punto di vista dell'inquinamento ambientale.

Negli ultimi decenni la scelta era caduta sui cloro-fluorocarburi in quanto dotati di caratteristiche fisiche adeguate alla quasi totalità dei processi desiderati e a motivo della loro non tossicità. Tuttavia, abbastanza recentemente, si sono riconosciuti i loro effetti negativi sull'ozono dell'atmosfera e ciò ha dato un notevole impulso sia alla ricerca di liquidi refrigeranti che non comportano questo inconveniente, sia alla realizzazione dei *refrigeranti per assorbimento*.

In questi impianti il liquido refrigerante è l'acqua, il cui vapore (prodotto in una fase di evaporazione realizzata a pochi gradi centigradi e alla pressione di pochi pascal) viene assorbito da soluzioni concentrate di sali fortemente igroscopici (ad esempio bromuro di litio), successivamente liberato da queste per ebollizione (a temperatura di quaranta-cinquanta gradi centigradi e a pressione di un migliaio di pascal) e infine ricondensato in un opportuno scambiatore di calore.



Congelatore orizzontale per la conservazione di reperti scientifici. Capacità 230 dm<sup>3</sup>; temperatura –135 °C.

### Realizzazione pratica del ciclo di Stirling

Il ciclo che ora esamineremo venne progettato dall'abate scozzese R. Stirling nel 1816, ancor prima, quindi, del ciclo di Carnot. Questo progetto trovò qualche realizzazione pratica negli anni successivi, ma venne poi soppiantato

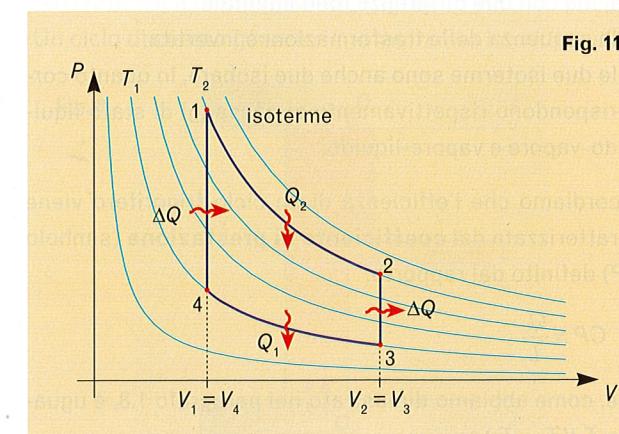
quasi completamente dai motori a vapore, più semplici da realizzare e, per le tecnologie dell'epoca, più potenti e meno costosi.

Lo stato attuale della tecnologia ha però consentito di riportare alla ribalta il motore di Stirling, che annovera tra i suoi molti pregi i seguenti:

- si tratta di un motore a combustione esterna e quindi può utilizzare qualunque tipo di combustibile per il suo funzionamento, inclusa l'energia solare o l'energia proveniente da combustibili solidi o biomasse, inutilizzabili negli attuali motori a scoppio;
- è poco inquinante, a motivo dell'alta efficienza della combustione esterna;
- a causa del suo particolare modo di operare, è caratterizzato da una notevole silenziosità e produce vibrazioni molto ridotte;
- non possiede valvole o sistemi di alimentazione interni al motore;
- è in grado di realizzare rendimenti decisamente superiori a quelli dei motori Diesel e dei motori a benzina, soprattutto alle potenze ridotte, dove questi motori possiedono rendimenti notevolmente bassi.

Mentre gli studi sulle possibili realizzazioni e applicazioni di questo tipo di motore sono tuttora in corso, quanto già realizzato fa pensare addirittura che se il secolo XIX fu dominato dal motore a vapore e il secolo XX dal motore a scoppio, il secolo XXI dovrebbe invece consacrare il trionfo del motore Stirling (si veda in proposito l'Annuario 1987-88 dell'Encyclopédie des Sciences, UTET, pp. 315-322).

Le figure 11, 12, 13, 14, 15 e 16 illustrano (leggere attentamente le loro didascalie) il principio di funzionamento del motore Stirling. Più precisamente, esse descrivono le



[Fig. 11] Rappresentazione del ciclo di Stirling nel piano  $P,V$ .

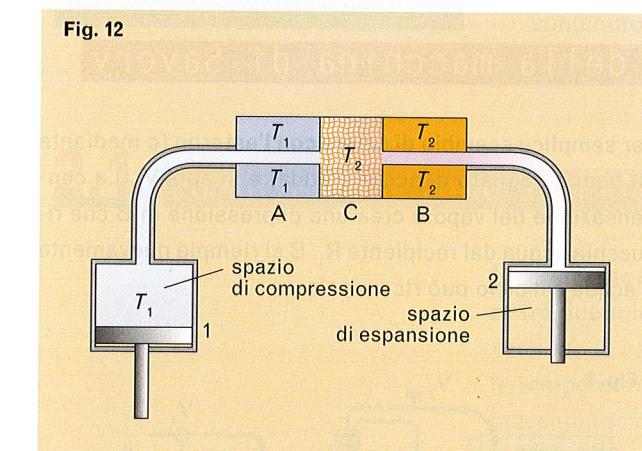
modalità (ideali!) con le quali viene percorso il ciclo che abbiamo già presentato nel paragrafo 1.8 di questo Modulo e che, per comodità, riportiamo in figura 11.

Ciò che abbiamo descritto è, in effetti, una situazione molto idealizzata. In realtà, i pistoni 1 e 2 si muovono sempre contemporaneamente e non succede mai che il gas si trovi tutto nello spazio di compressione o tutto nello spazio di espansione, come precedentemente indicato.

Inoltre, il rigeneratore crea effetti di resistenza meccanica e, in genere, non riesce a produrre scambi di calore completi.

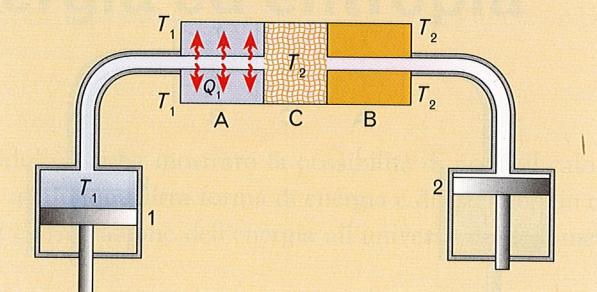
Facciamo notare esplicitamente che il fluido che si muove dalla camera calda alla camera fredda (nelle realizzazioni tecnologiche esso è generalmente costituito da elio o idrogeno, ma qualsiasi gas, aria inclusa, potrebbe andare bene) non viene mai rinnovato, come accade nei motori a combustione interna. Il motore Stirling è costituito da una singola unità compatta, ermeticamente sigillata, con due soli organi meccanici in movimento e non richiede nessun sistema di alimentazione al suo interno.

Questo spiega le sue notevoli caratteristiche di durata. Attualmente, il costo di un motore Stirling supera in misura del 30-40% il costo di un motore convenzionale. Il confronto deve però tenere conto dei notevoli risparmi realizzati durante il funzionamento, del ridotto tasso di inquinamento del motore Stirling e dei risparmi associati a una futura produzione in serie.



[Fig. 12] In questa figura si rappresenta lo stato del sistema in corrispondenza del punto 3 della figura 11. Il pistone 1 si trova al punto morto inferiore e il pistone 2 al punto morto superiore. Lo spazio compreso tra i due pistoni è  $V_3$  e la temperatura del gas in esso contenuto è  $T_1$ ; B è una camera mantenuta costantemente a temperatura elevata ( $T_2$ ); A è invece un sistema refrigerante mantenuto alla temperatura  $T_1$ ; C è uno spazio occupato da un materiale (lana di rame o simili) adatto ad assorbire e cedere calore con grande rapidità. Esso viene attraversato dal gas contenuto nei cilindri da sinistra a destra e poi da destra a sinistra togliendo calore o cedendo calore ad esso a seconda dei casi.

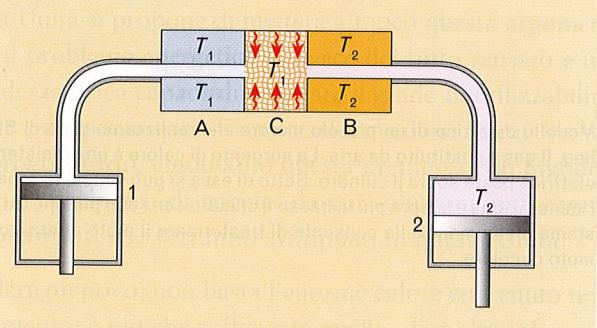
Fig. 13



[Fig. 13]

In questa figura viene rappresentata la situazione corrispondente al punto 4 della figura 11. Il pistone 2 è ancora al punto morto superiore, il pistone 1 è invece salito comprimendo il gas nel volume  $V_4$ . La temperatura del gas però non è salita, perché il refrigerante si incarica di asportare il calore  $Q_1$ .

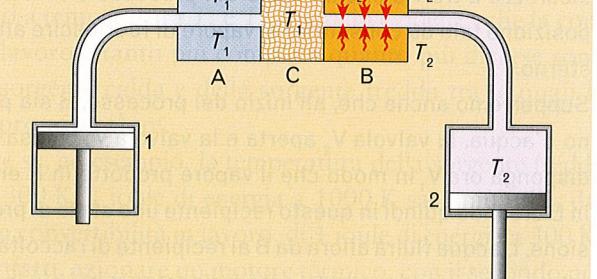
Fig. 14



[Fig. 14]

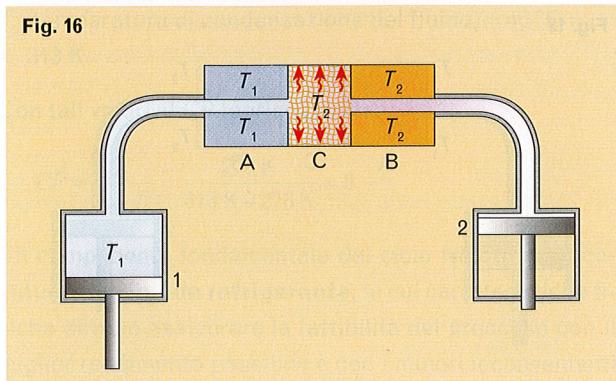
Ora il gas, compresso e ancora alla temperatura  $T_1$ , viene forzato attraverso il rigeneratore di calore C da una successiva salita dello stantuffo 1, alla quale corrisponde un'identica discesa dello stantuffo 2. Supponendo che il rigeneratore sia già caldo, il gas potrà prelevare da esso la quantità di calore necessaria per portarsi alla temperatura  $T_2$ . Si realizza così la fase isocora 4-1.

Fig. 15



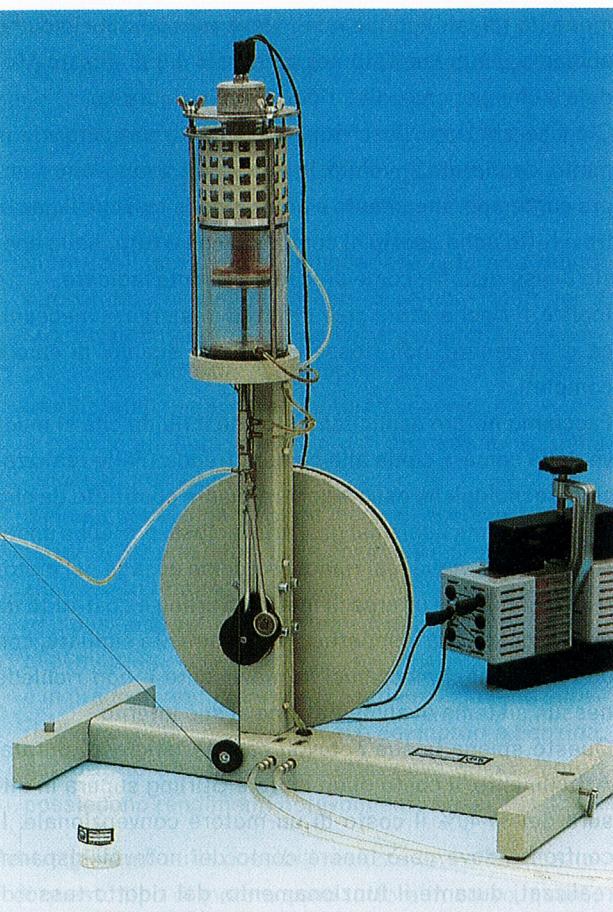
[Fig. 15]

Ora si produce la fase di espansione 1-2. Il pistone 1 resta al punto morto superiore mentre il pistone 2 scende al punto morto inferiore. Il gas dovrebbe raffreddarsi, ma ora entra in azione la sorgente calda che gli cede il calore  $Q_2$  necessario a mantenere la sua temperatura costante.



**[Fig. 16]**  
Un movimento contemporaneo dei pistoni 1 e 2 riporta il gas nella camera di compressione. Si noti che il movimento di risalita di 2 avviene ora contemporaneamente a quello di discesa di 1. Il gas evolve, dunque, isocoricamente, ma nel passare attraverso il rigeneratore gli cede quella stessa quantità di calore che aveva assorbito da esso nel passare da sinistra a destra. Le temperature del gas e del rigeneratore si riportano perciò ai valori  $T_1$  e  $T_2$  rispettivamente e, quindi, ci si ritrova al punto 3 di partenza (fig. 11).

Modello didattico di un piccolo motore che realizza un ciclo di Stirling. Il gas è costituito da aria. La sorgente di calore è una resistenza elettrica posta sopra il cilindro. Sotto di essa si può vedere la zona di rigenerazione e ancora più in basso il cilindro con i due pistoni. Un sistema biella manovella consente di trasformare il moto alternato in moto circolare.



## P.1 Un modello da laboratorio della macchina di Savery

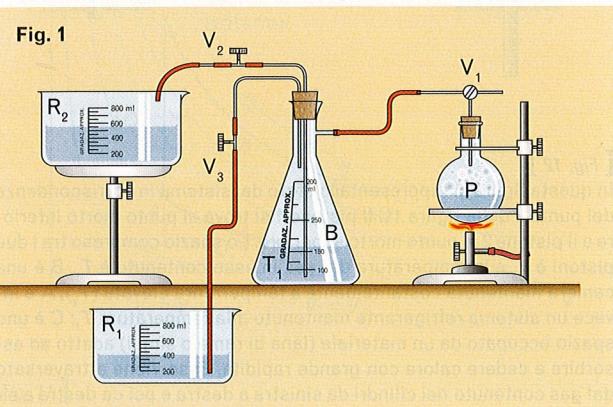
Lo schema di un modello da laboratorio della macchina di Savery è riportato nella figura 1.

P è un palloncino resistente alla fiamma di un bunsen nel quale viene prodotto vapore d'acqua.  $V_1$  è una valvola di sicurezza a tre vie che all'inizio del processo è tenuta in posizione tale da consentire al vapore di fuoriuscire all'esterno.

Supponiamo anche che, all'inizio del processo, B sia pieno d'acqua, la valvola  $V_2$  aperta e la valvola  $V_3$  chiusa. Si disponga ora  $V_1$  in modo che il vapore prodotto in P entri in B creando quindi in questo recipiente uno stato di pressione. L'acqua fluirà allora da B al recipiente di raccolta  $R_2$  (che può essere eventualmente collocato un po' più in alto rispetto al piano del tavolo di lavoro). Il flusso d'acqua continuerà fino a quando il suo livello in B sarà sceso all'imboccatura del tubicino  $T_1$ . A questo punto B è pieno di vapore caldo a pressione atmosferica.

Si chiudono ora  $V_2$  e  $V_1$  e si lascia raffreddare la beuta B

per semplice scambio di calore con l'esterno (o mediante un panno bagnato di acqua fredda) e si apre  $V_3$ . La condensazione del vapore crea una depressione in B che risucchia acqua dal recipiente  $R_1$ . B si riempie nuovamente d'acqua e il ciclo può ricominciare.



## Degradazione dell'energia ed entropia

Il contenuto del Modulo 1 ci ha mostrato la possibilità di porre il calore sullo stesso piano di qualunque altra forma di energia e di estendere in tal modo il principio di conservazione dell'energia all'universo dei fenomeni meccanici e termici.

Il Modulo 2 ci ha poi mostrato come sia possibile convertire energia termica (calore) in lavoro meccanico. Questo stato di cose induce a pensare che il cosiddetto "problema energetico", ovvero il problema di una possibile carenza di "energia primaria" da trasformare in lavoro sotto qualunque forma, sia un *non senso* in quanto il lavoro prodotto da una qualunque macchina termica, in forza del principio di conservazione dell'energia, dovrebbe poter essere ritrasformato in una qualche forma di energia adatta a far funzionare una seconda macchina termica che, a sua volta, produrrà lavoro, che verrà ritrasformato in energia ecc.

Il contenuto di questa Unità si propone di mettere a fuoco questo argomento, dimostrando che il **problema energetico** è invece del tutto sensato e introducendo una grandezza fisica capace di misurare il grado di utilizzabilità meccanica dell'energia e di spontaneità di una trasformazione fisica. In un modo un po' provocatorio, chiudiamo questa premessa con una domanda riguardante un "problema di cucina" la cui soluzione può essere fornita solo dai ragionamenti che verranno sviluppati in questa Unità.

■ Perché, per rassodare un uovo, non basta l'enorme calore contenuto nell'acqua del mare, mentre è più che sufficiente quello, di molto inferiore, contenuto in qualche decilitro di acqua bollente?

### 2.1 La degradazione dell'energia e la funzione entropia

La relazione che esprime il rendimento di una macchina termica, che opera fra due sole sorgenti a temperatura  $T_2$  e  $T_1$ , mette in evidenza che la conversione di calore in lavoro è tanto più completa quanto più diverse sono le temperature della sorgente calda e della sorgente fredda tra le quali la macchina scambia il proprio calore.

Ciò equivale a dire che se, ad esempio, la temperatura della sorgente fredda è di poco inferiore ai 300 K, 1 joule di energia a 1000 K sarà più utile, dal punto di vista della sua convertibilità in lavoro, di 1 joule di energia a 300 K. Con il primo si può, infatti, azionare un motore termico, con il secondo no. La convenienza di disporre di energia ad alta temperatura emerge anche dalla considerazione di fenomeni diversi da quello del funzionamento delle macchine termiche. È con il fuoco che possiamo fondere un metallo, non con l'energia termica dell'acqua tiepida!

E ancora, l'energia del Sole direttamente assorbita dalla Terra o imprigionata attraverso complicati processi chimico-fisici di fotosintesi è ciò che sostiene da milioni di anni la vita sulla Terra eppure, dopo che questa ener-

> La convenienza di disporre di energia "ad alta temperatura" <

gia è stata utilizzata attraverso un numero più o meno grande di trasformazioni, non resta che un'enorme quantità di calore diluito nell'acqua degli oceani e nell'aria dell'atmosfera, ma praticamente inutilizzabile per la vita e le attività dell'uomo "tecnologico".

La fisica della seconda metà dell'Ottocento e, ancor più, la fisica del Novecento ci hanno insegnato che tutti questi fenomeni, apparentemente di natura termica e meccanica, sono in realtà riconducibili alle interazioni fondamentali fra i componenti elementari della materia; dunque, questo processo che conduce l'energia da forme utilizzabili per compiere lavoro a forme inutilizzabili sembra investire tutta la fenomenologia fisica.

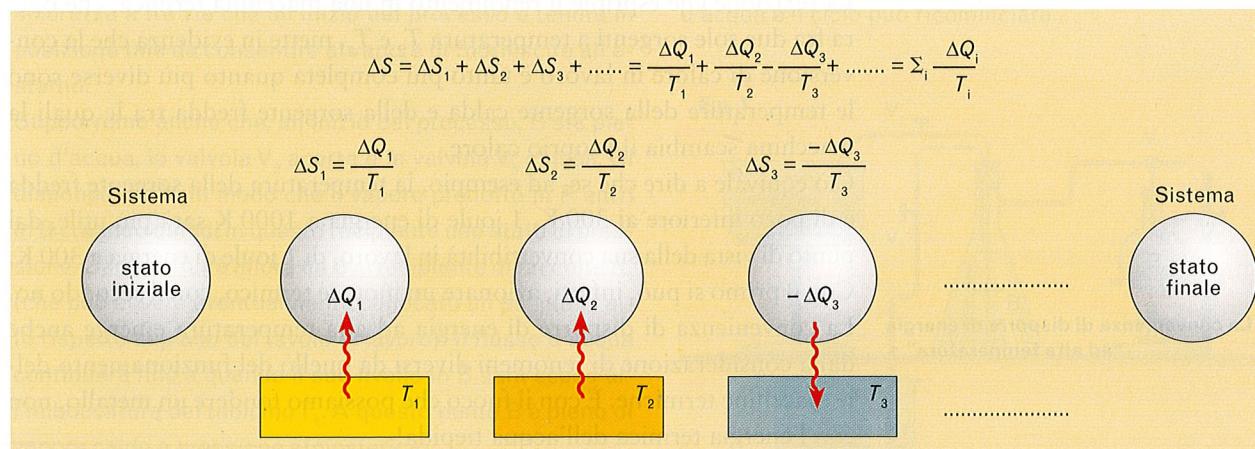
L. Boltzmann, alla fine dell'Ottocento, aveva chiaramente intravisto l'ineluttabilità di questa evoluzione verso equilibri energetici cosmici, nei quali l'Universo avrebbe dovuto trovare una sorta di "quiete" indefinita (vedi riquadro a fine paragrafo).

### L'entropia

Questa tendenza delle trasformazioni energetiche verso l'inutilizzabilità meccanica dell'energia stessa può essere descritta in termini quantitativi attraverso una funzione fisico-matematica che viene chiamata **entropia**. Essa è caratterizzata dal fatto di essere una *funzione di stato* il cui valore dipende cioè solo dallo stato del sistema e non dalle modalità con le quali si è pervenuti a quello stato. Come per l'energia interna di un sistema, non è essenziale conoscere il valore reale di questa funzione in corrispondenza di un certo stato del sistema; infatti, ciò che è fisicamente significativo, in quanto capace di indicare il verso dell'evoluzione spontanea di un sistema fisico, è la *variazione della funzione entropia*. Con una serie di considerazioni che riportiamo nell'Integrazione 1, si giunge a definire la seguente espressione:

$$S_B - S_A = \left( \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{AB} \quad [2.1]$$

dove  $S_B - S_A$  rappresenta la variazione di entropia che si realizza passando dallo stato A allo stato B con una trasformazione nella quale il sistema ese-



[Fig. 2.1] Schema della modalità di calcolo della variazione di entropia relativa ad un passaggio del sistema da uno stato iniziale a uno stato finale.

gue  $N$  scambi di calore  $\Delta Q_i$  (tenere presente la convenzione sui segni da attribuire ai valori di queste quantità di calore), con  $N$  sorgenti di calore caratterizzate dalle temperature  $T_i$  (fig. 2.1).

Nel prossimo paragrafo daremo concretezza alla formula [2.1] esaminando un certo numero di trasformazioni di un sistema. I calcoli che svolgeremo si riferiranno sempre a trasformazioni reversibili, perché per tali trasformazioni siamo in grado di determinare esattamente i valori della sommatoria  $\sum_i \Delta Q_i/T_i$ ; ricordiamo però che i valori ottenuti continuerebbero a valere anche considerando trasformazioni irreversibili, perché l'entropia è una funzione di stato. Vedremo in un prossimo paragrafo qual è la differenza fra il caso in cui la trasformazione, che conduce da uno stato all'altro, si produce reversibilmente o irreversibilmente.

Ludwig Boltzmann (Vienna 1844-Duino 1906)  
Insegnò a Graz, Monaco e Vienna. È stato uno dei fondatori della teoria cinetica moderna e della termodinamica statistica. Fu strenuo difensore della realtà degli atomi.



### La degradazione dell'energia secondo Boltzmann

"L'energia di cui abbiamo bisogno è sempre quella che è disponibile sotto forma di lavoro o di moto osservabile. Le vibrazioni puramente termiche, invece, ci sfuggono di mano, non sono avvertibili con i sensi e sono, per noi, sinonimo di quiete; di qui il fatto per cui la forma termica dell'energia è stata spesso definita un'energia dissipata o degradata, così che la seconda legge [della termodinamica] proclama la necessità di una graduale o costante degradazione dell'energia stessa, sino a un punto in cui dovrebbero cessare tutte le tensioni in grado di sviluppare ancora del lavoro e tutti i movimenti osservabili dell'Universo. Tutti i tentativi per salvare l'Universo da questa morte termica sono stati infruttuosi e, per evitare di coltivare speranze che non sono in grado di soddisfare, lasciatemi pure dire che anch'io eviterò di fare tentativi del genere".

► L. BOLTZMANN, LA SECONDA LEGGE DELLA TERMODINAMICA

## 2.2 Variazione di entropia in trasformazioni reversibili

### Passaggio di stato reversibile

Un passaggio di stato è eseguito reversibilmente quando la sorgente che scambia calore con il sistema che esegue la trasformazione si trova alla medesima temperatura del sistema.

Ad esempio, per il passaggio solido-liquido dell'acqua che si produce a 273 K, la sorgente che cede calore deve essere immaginata alla temperatura di 273 K (fig. 2.2).

Ricordando che la temperatura del sistema, durante il passaggio di stato, non cambia, indicati con  $m$  la massa del corpo che fonde, con  $c_l$  il suo calore latente di passaggio di stato, con  $T$  la temperatura in corrispondenza della quale avviene il passaggio, si potrà scrivere:

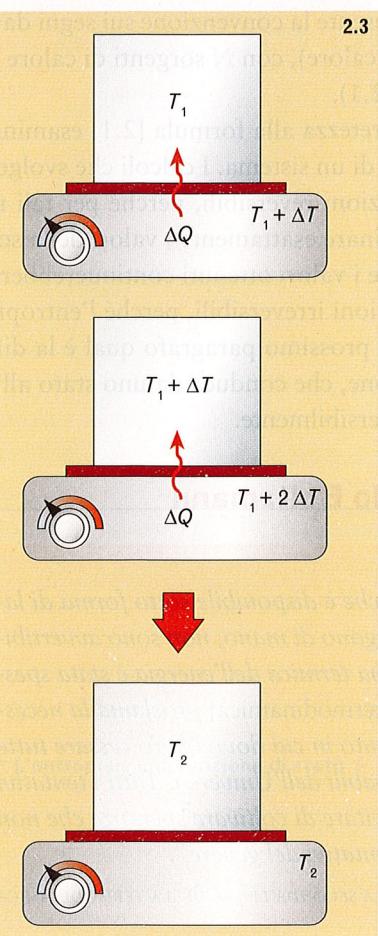


$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{passaggio}}}{T_{\text{passaggio}}} = \frac{m c_l}{T} \quad [2.2]$$

Nel caso in cui si fondano, ad esempio, 2 kg di ghiaccio a 273 K, si avrà:

$$\Delta S = \frac{m c_l}{T} = \frac{2 \text{ kg} \cdot 80 \text{ kcal/kg}}{273 \text{ K}} = 0,586 \frac{\text{kcal}}{\text{K}} = 2450 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

[Fig. 2.2] Schema della fusione del ghiaccio realizzata reversibilmente.



### Riscaldamento reversibile di un corpo dalla temperatura $T_1$ alla temperatura $T_2$

Supponiamo di voler portare un corpo di massa  $m$  e calore specifico  $C$  dalla temperatura iniziale  $T_1$  alla temperatura  $T_2$  mediante un riscaldamento reversibile. Ricordando quanto detto sulle trasformazioni reversibili, si comprende che, per eseguire questo riscaldamento, dovremo disporre di una sorgente termica capace di fornire lentissimamente delle quantità di calore  $\Delta Q$  (molto piccole) a temperatura via via crescente che vanno da  $T_1$  a  $T_2$  (fig. 2.3).

Il calcolo della variazione totale di entropia si esegue allora sommando le variazioni piccolissime di entropia corrispondenti a ciascun rifornimento di calore  $\Delta Q$ . Avremo perciò:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{\Delta Q}{T_1} + \frac{\Delta Q}{T_1 + \Delta T} + \frac{\Delta Q}{T_1 + 2\Delta T} + \dots + \frac{\Delta Q}{T_2} =$$

(sostituendo ai  $\Delta Q$  le corrispondenti espressioni  $C m \Delta T$ )

$$= C m \left( \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_1 + \Delta T} + \frac{1}{T_1 + 2\Delta T} + \dots + \frac{1}{T_2} \right) \Delta T$$

Il calcolo di questa serie di termini si esegue con le tecniche matematiche del calcolo integrale e conduce al risultato seguente:

$$\Delta S_{\text{tot}} = C m \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) \quad [2.3]$$

Se, ad esempio, si vogliono portare 3 kg di acqua da 20 °C a 60 °C, reversibilmente, si ottiene:

$$\Delta S = C m \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = 4,18 \text{ J/(g K)} \cdot 3000 \text{ g} \ln \left( \frac{(273+60) \text{ K}}{(273+20) \text{ K}} \right) = 1605 \text{ J/K}$$

[Fig. 2.3] Riscaldamento reversibile di un corpo.

### Espansione isoterma reversibile di un gas

Si supponga di considerare un'espansione isoterma reversibile di  $n$  moli di gas ideale, caratterizzato inizialmente dal volume  $V_1$ , dalla pressione  $P_1$  e dalla temperatura  $T$ , che si portano rispettivamente al volume  $V_2$  e alla pressione  $P_2$ . Questo caso è, in linea di principio, semplice da trattare, perché lo scambio di calore avviene a temperatura costante e quindi:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Il calcolo della quantità di calore  $Q$  si esegue ricordando che in una trasformazione isoterma  $\Delta U = 0$  e quindi:

$$Q = L = n R T \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

e perciò:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{n R T \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)}{T} = n R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad [2.4]$$

Per dare concretezza numerica a questa formula, possiamo applicarla ai dati dell'Esercizio guidato del Modulo 2 di pag. 86 nel quale si studiava l'evoluzione di 3 moli un gas che esegue un'isoterma il cui stato iniziale è caratterizzato dai valori  $P_1 = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $V_1 = 15 \text{ dm}^3$ ,  $T_1 = 240,6 \text{ K}$  e il cui stato finale è caratterizzato dai valori  $P_2 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $V_2 = 30 \text{ dm}^3$ ,  $T_2 = 240,6 \text{ K}$ . La variazione di entropia associata a tale trasformazione è data da:

$$\Delta S = n R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = 3 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/(mol K)} \ln \left( \frac{30 \text{ dm}^3}{15 \text{ dm}^3} \right) = 17,29 \text{ J/K}$$

Si noti il segno positivo di  $\Delta S$ , associato al fatto che il sistema assorbe calore.

### Trasformazione adiabatica reversibile

Questo caso si tratta con estrema rapidità osservando che il calore scambiato dal sistema in una adiabatica reversibile è nullo e perciò  $\Delta Q = 0$ , da cui  $\Delta S = 0$ .

### Trasformazione isobara reversibile

Si supponga che  $n$  moli di gas ideale, caratterizzato inizialmente dal volume  $V_1$ , dalla pressione  $P_1$  e dalla temperatura  $T_1$ , esegano una trasformazione isobara reversibile che conduce ai valori  $V_2$ ,  $P_2 (= P_1)$ ,  $T_2$ .

Questo caso è matematicamente più difficile da trattare rispetto alla trasformazione isoterma, perché il calore complessivamente scambiato dal sistema:

$$Q = C_{\text{mp}} n (T_2 - T_1)$$

viene scambiato a temperature variabili fra  $T_1$  e  $T_2$ . Ci troviamo, dunque, in un caso del tutto analogo a quello trattato nel secondo sottoparagrafo e perciò la variazione di entropia è data da una formula analoga alla [2.3] nella quale il calore specifico  $C$  viene sostituito dal calore specifico molare a pressione costante del gas  $C_{\text{mp}}$  e la massa  $m$  viene sostituita dal numero  $n$  di moli del gas. Perciò:

$$\Delta S = C_{\text{mp}} n \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) \quad [2.5]$$

Supponendo ad esempio che una mole di gas ideale monoatomico venga riscaldata isobaricamente da 20 °C a 200 °C, la variazione di entropia del gas risulta:

$$\Delta S = C_{\text{mp}} n \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{5}{2} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 1 \text{ mol} \ln \frac{(273+200) \text{ K}}{(273+20) \text{ K}} = 9,95 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

### Trasformazione isocora reversibile

Questo caso si tratta in modo del tutto analogo al precedente. Indicati con  $V_1$ ,  $P_1$ ,  $T_1$ ;  $V_2 (= V_1)$ ,  $P_2$ ,  $T_2$  i valori di pressione, volume, temperatura che caratterizzano gli stati estremi della trasformazione, si ha:

$$\text{calore totale scambiato dal sistema} = C_{\text{mv}} n (T_2 - T_1)$$

$$\text{variazione di entropia} = C_{\text{mv}} n \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) \quad [2.6]$$

Riferendosi sempre al gas monoatomico dell'esempio proposto nel precedente sottoparagrafo, si ottiene:

$$\Delta S = C_{\text{mV}} n \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{3}{2} 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} 1 \text{ mol} \cdot \ln \frac{473 \text{ K}}{293 \text{ K}} = 5,97 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

### Una considerazione conclusiva

Nei precedenti sottoparagrafi abbiamo analizzato sistemi che evolvono a seguito di un congruo rifornimento di calore e, come si è visto, l'applicazione delle formule (dalla [2.2] alla [2.6]) ha sempre condotto a valori *positivi* della variazione di entropia. Se teniamo anche presente che, nel caso in cui la trasformazione si produca senza scambio di calore si ha invece  $\Delta S = 0$ , si può concludere affermando che le trasformazioni reversibili spontanee di un sistema comportano sempre variazioni di entropia che *non sono mai negative*.

### Esercizio guidato

#### Problema

**Rappresentare in un grafico temperatura-entropia il ciclo di Carnot; determinare inoltre le variazioni di entropia relative alle quattro trasformazioni del ciclo utilizzando i valori seguenti:**

$T_2 = 2000 \text{ K}$ ,  $T_1 = 1000 \text{ K}$ ;

$n = 1 \text{ mol}$ ;  $V_A = 15 \text{ dm}^3$ ;

$V_B = 40 \text{ dm}^3$

#### Soluzione

Le quantità di calore scambiate nelle due isoterme di un ciclo di Carnot sono date dalle espressioni seguenti:

$$\Delta Q_2 = n R T_2 \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$\Delta Q_1 = n R T_1 \ln \left( \frac{V_D}{V_C} \right) = n R T_1 \ln \left( \frac{V_A}{V_B} \right)$$

Le variazioni di entropia saranno perciò date da:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta Q_2}{T_2} = n R \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta Q_1}{T_1} = n R \ln \left( \frac{V_A}{V_B} \right) = -n R \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$$

Poiché, dunque,  $|\Delta S_2| = |\Delta S_1| = \Delta S$ , le due isoterme saranno rappresentate, in un diagramma  $T, S$ , da due segmenti rettilinei di uguale lunghezza paralleli all'asse delle entropie (fig. A).

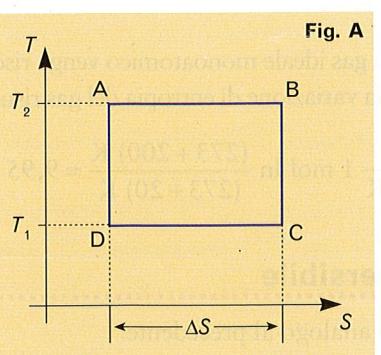


Fig. A

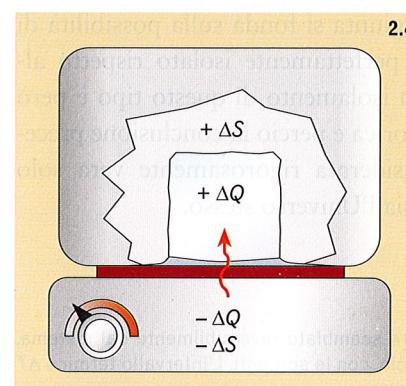
Le due adiabatiche saranno invece rappresentate da due tratti perpendicolari all'asse delle entropie, in quanto in una adiabatica  $\Delta Q = 0$  e quindi  $\Delta S = 0$ .

Numericamente, tenendo presente che  $V_A = 15 \text{ dm}^3$  e  $V_B = 40 \text{ dm}^3$ , si ottiene:

$$\Delta S = n R \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right) = 1 \text{ mol} 8,314 \frac{\text{J}}{(\text{mol K})} \ln \left( \frac{40 \text{ dm}^3}{15 \text{ dm}^3} \right) = 8,15 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Si noti che l'area definita dal diagramma di figura A rappresenta la differenza tra la quantità di calore ricevuto e la quantità di calore ceduto.

### 2.3 Variazioni di entropia di un sistema isolato



2.4

[Fig. 2.4]  
Rappresentazione delle variazioni di entropia della sorgente di calore e del corpo in uno scambio di calore reversibile.

Nel paragrafo precedente abbiamo determinato la variazione di entropia di sistemi sottoposti a diverse trasformazioni.

Determineremo ora la contemporanea variazione di entropia delle sorgenti che hanno determinato quelle medesime trasformazioni, supponendo che l'insieme del sistema (che, per maggior chiarezza, indicheremo con  $S_i$ ) e delle sorgenti costituisca nel suo complesso un più ampio sistema (che indicheremo con  $S_{\text{tot}}$ ) isolato termicamente e meccanicamente. Per eseguire tale calcolo, basta considerare che lo scambio di calore fra una sorgente e il sistema  $S_i$  deve avvenire (altrimenti la trasformazione non è reversibile) a temperatura pressoché identica della sorgente e del sistema  $S_i$ .

Attenendoci perciò agli esempi del paragrafo precedente, la quantità di calore erogata dalla sorgente per produrre l'espansione isoterma del sistema "gas", la fusione del sistema "ghiaccio" o il riscaldamento del sistema "corpo" si determinano semplicemente ripetendo gli stessi calcoli eseguiti nel paragrafo precedente, con l'unica variante consistente nel porre un segno negativo davanti alle quantità di calore calcolate (infatti, ora, il calore esce dalle sorgenti).

Dunque, *la variazione di entropia delle sorgenti è esattamente identica e di segno opposto alla variazione di entropia del sistema  $S_i$* .

Si veda, ad esempio, la figura 2.4 nella quale è rappresentato il bilancio termico ed entropico della sorgente e del sistema  $S_i$  nel caso della fusione reversibile del ghiaccio. La sua osservazione ci consente di sviluppare una seconda importante considerazione.

Tenendo conto dell'ipotesi iniziale, in base alla quale il ghiaccio che fonde e la sorgente che gli fornisce il calore costituiscono un sistema unico  $S_{\text{tot}}$ , isolato meccanicamente e termicamente rispetto all'ambiente esterno, si può affermare che quanto è accaduto in tale sistema non ha modificato per nulla l'entropia complessiva dell'ambiente circostante. Più sinteticamente, si può affermare che l'entropia dell'Universo non ha subito modificazioni. Questa proposizione si può applicare a ogni trasformazione reversibile e perciò:

- **La variazione di entropia:**
    - del sistema  $S_i$  che la effettua varia;
    - delle sorgenti di calore
    - dell'Universo
- in una trasformazione reversibile <

■ quando si produce una trasformazione reversibile, l'entropia del sistema  $S_i$  che la effettua varia;

■ l'entropia della o delle sorgenti che ne consentono l'effettuazione varia nella medesima misura e con segno opposto;

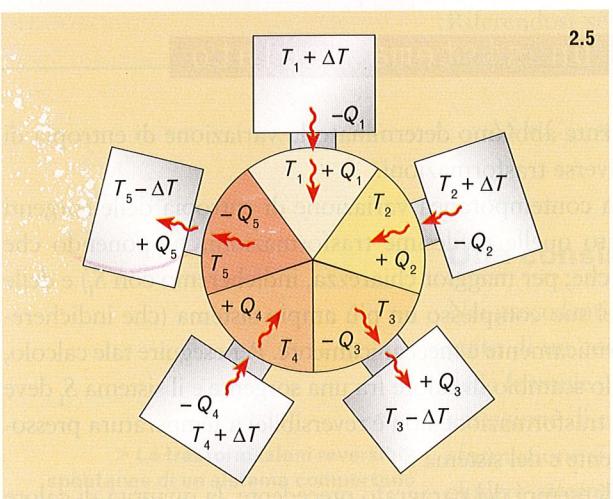
■ l'entropia dell'Universo rimane invariata.

Consideriamo ora quali variazioni di entropia si producono quando un sistema termodinamico  $S_i$  esegue un *ciclo reversibile*.

Tenendo presente quanto s'è detto a proposito della deduzione formale della funzione entropia, possiamo subito concludere che *la variazione di entropia del sistema  $S_i$  deve essere nulla*; la funzione entropia è infatti una funzione di stato e quindi, al termine di ogni ciclo, essa riassumerà il medesimo valore.

Per quanto riguarda l'entropia delle sorgenti che scambiano calore con il sistema  $S_i$ , si tenga presente che un ciclo reversibile deve essere effettuato attraverso trasformazioni reversibili, nelle quali cioè la temperatura del sistema  $S_i$  e delle sorgenti sono praticamente identiche.

I rapporti  $Q_i/T_i$  calcolati per le sorgenti devono perciò essere identici, a meno del segno che risulta scambiato, ai rapporti  $Q_i/T_i$  calcolati per il sistema



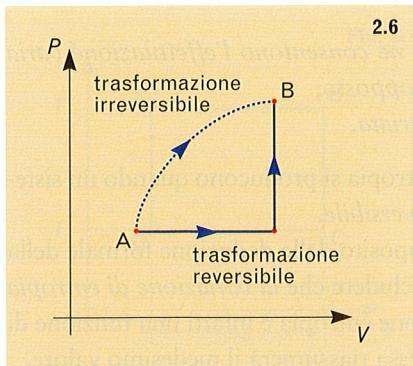
S<sub>1</sub> e dunque anche per esse la variazione totale di entropia deve essere nulla (fig. 2.5). Nulla sarà, perciò, anche la variazione di entropia dell'Universo. Facciamo rilevare che la conclusione ora raggiunta si fonda sulla possibilità di concepire un sistema perfettamente isolato rispetto all'ambiente esterno. Un isolamento di questo tipo è però una pura astrazione teorica e perciò la conclusione precedente può essere considerata rigorosamente vera solo quando il sistema  $S_{\text{tot}}$  sia l'Universo stesso.

[Fig. 2.5] Schematizzazione del calore scambiato reversibilmente dal sistema, nelle sue diverse fasi del ciclo, con le sorgenti. L'intervallo termico  $\Delta T$  si deve considerare infinitesimo.

## 2.4 Variazioni di entropia in trasformazioni irreversibili

I fenomeni che abbiamo descritto nei due precedenti paragrafi si devono considerare come del tutto ideali. Infatti:

- quando un gas viene espanso mediante rifornimento di calore, ben difficilmente la sua temperatura sarà identica a quella della sorgente che glielo fornisce, ma avrà, solitamente, una temperatura più bassa;
- quando del ghiaccio viene fatto fondere, solitamente si utilizza una sorgente di calore a temperatura più elevata; ad esempio, in un laboratorio, si userà come sorgente o un bagno di acqua calda o l'ambiente esterno, che si trovano entrambi a temperatura decisamente più elevata di 273 K;
- quando si vuole scaldare un corpo dalla temperatura  $T_1$  alla temperatura  $T_2$ , normalmente lo si porrà a contatto con una sorgente di calore che, fin dall'inizio, si trova alla temperatura maggiore  $T_2$  e che mantiene tale temperatura per tutta la fase di riscaldamento;
- quando si esegue un ciclo termico reale, la temperatura delle sorgenti che scambiano calore con il sistema  $S_1$  non coinciderà mai con quella del sistema stesso ma, in generale, la temperatura della sorgente che cede (assorbe) calore al (dal) sistema  $S_1$  sarà sempre un poco maggiore (minore) della temperatura del sistema stesso.



[Fig. 2.6] La variazione di entropia (non calcolabile direttamente) che si realizza quando il sistema passa dallo stato A allo stato B irreversibilmente può essere calcolata considerando una trasformazione reversibile per la quale la valutazione della variazione  $S_B - S_A$  può essere eseguita.

Nei casi più realistici ora descritti, la variazione di entropia del sistema  $S_1$  non è diversa da quella che abbiamo calcolato nel paragrafo 2.3, quando abbiamo supposto che la modifica del sistema avvenisse reversibilmente: infatti, l'entropia di un sistema  $S$  è una funzione di stato, e quindi la sua variazione non dipende dal modo con il quale si passa dallo stato iniziale allo stato finale della trasformazione (fig. 2.6).

Il discorso cambia, invece, quando si considera la sorgente o le sorgenti di calore che determinano il mutamento dello stato termodinamico del sistema. Giustifichiamo questa affermazione con qualche esempio.

## ESEMPI

**Fusione irreversibile del ghiaccio.** Supponiamo che la quantità di calore necessaria per fondere una certa massa  $m$  di ghiaccio a pressione ambiente venga prelevata dall'ambiente stesso e che questo si trovi alla temperatura di 20 °C. Assumendo ancora per  $m$  il valore di 2 kg, avremo:

$$\text{variazione di entropia del ghiaccio} = 2450 \text{ J/K}$$

$$\text{variazione di entropia dell'ambiente} =$$

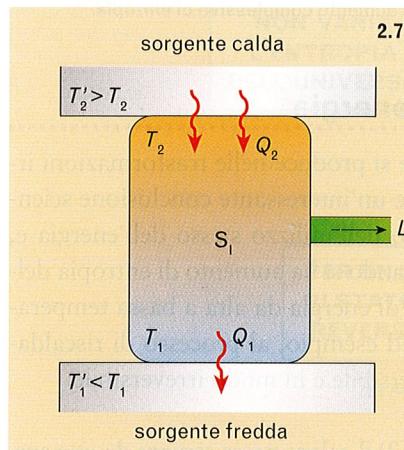
$$= -\frac{m c_1}{T_{\text{ambiente}}} = -\frac{2 \text{ kg} \cdot 80 \text{ kcal/kg}}{(273+20) \text{ K}} = -0,546 \text{ kcal/K} = -2283 \text{ J/K}$$

**Riscaldamento irreversibile di un corpo dalla temperatura  $T_1$  alla temperatura  $T_2$ .** Supponiamo di porci nelle condizioni descritte al punto c) di questo paragrafo e, per concretizzare, assumiamo, come nel paragrafo 2.2, per  $m$ ,  $C$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ , i valori 3 kg; 4,18 J/(g K); 293 K; 333 K. Si ottiene allora:

$$\text{variazione di entropia del sistema} = 1605 \text{ J/K}$$

$$\text{variazione di entropia della sorgente di calore a } 333 \text{ K} =$$

$$= -\frac{C m \Delta T}{T_2} = -\frac{4,18 \text{ J/(g K)} \cdot 3000 \text{ g} (333-293) \text{ K}}{333 \text{ K}} = -1506 \text{ J/K}$$

**Ciclo termico irreversibile**

In un ciclo termico reale gli scambi di calore fra il sistema  $S_1$  e le sorgenti di calore avvengono mediante salti termici generalmente piuttosto consistenti e sono perciò associati a trasformazioni irreversibili.

Vediamo quali sono le conseguenze di questo stato di cose nel caso di un ciclo di Carnot irreversibile. Abbiamo scelto questo ciclo perché in esso sono coinvolte solo due sorgenti di calore e ciò ne semplifica l'analisi, ma il risultato che da essa trarremo può essere esteso a qualunque tipo di ciclo irreversibile operante tra un numero qualunque di sorgenti di calore.

Supponiamo, dunque, che un sistema  $S_1$  riceva e ceda calore irreversibilmente secondo lo schema di figura 2.7. Siano  $T'_2 - T_2$  e  $T_1 - T'_1$  differenze di temperatura non trascurabili, coerentemente al fatto che le quantità di calore  $Q_2$  e  $Q_1$  sono scambiate irreversibilmente. Avremo allora:

$$\left| \frac{Q_2}{T'_2} \right| < \left| \frac{Q_2}{T_2} \right| \quad \text{e} \quad \left| \frac{Q_1}{T'_1} \right| > \left| \frac{Q_1}{T_1} \right| \quad [2.7]$$

Tenendo conto che  $Q_2/T_2 = Q_1/T_1$  in quanto, dopo un ciclo, il sistema ritorna nel suo stato iniziale e quindi  $\Delta S (= Q_2/T_2 - Q_1/T_1)$  vale zero, dalle relazioni [2.7] deriva la seguente:

$$\left| \frac{Q_1}{T'_1} \right| > \left| \frac{Q_1}{T_1} \right| = \left| \frac{Q_2}{T_2} \right| > \left| \frac{Q_2}{T'_2} \right| \Rightarrow \left| \frac{Q_1}{T'_1} \right| > \left| \frac{Q_2}{T'_2} \right| \quad [2.8]$$

Tenendo allora conto che  $Q_2/T'_2$  va preso con segno negativo (in quanto la sorgente a temperatura  $T'_2$  cede calore) e  $Q_1/T'_1$  con segno positivo (in quanto la sorgente a temperatura  $T'_1$  assorbe calore), la variazione totale di entropia delle sorgenti risulta positiva.

In conclusione: nel sistema complessivo costituito dal sistema  $S_1$  e dalle sorgenti di calore si produce una variazione positiva dell'entropia.

## La variazione di entropia dell'Universo

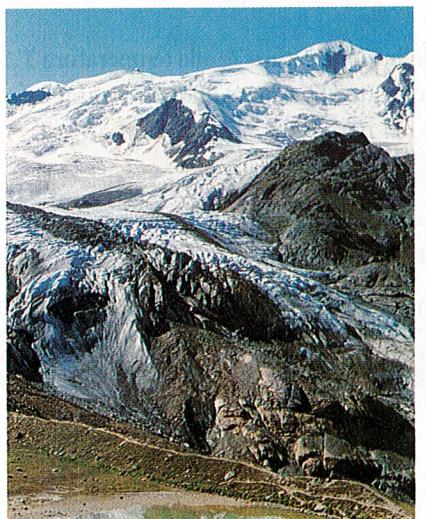
I calcoli svolti a proposito delle prime due trasformazioni irreversibili studiate in questo paragrafo mostrano che la variazione di entropia (negativa) della sorgente di calore che determina le trasformazioni non riesce a compensare la variazione di entropia (positiva) del sistema  $S_1$ .

Nel terzo esempio, invece, abbiamo mostrato, con considerazioni generali, che in un ciclo irreversibile la variazione di entropia del sistema  $S_1$  è nulla, ma quella delle sorgenti risulta positiva.

Dunque: *la somma algebrica delle variazioni di entropia del sistema  $S_1$  e dell'ambiente, che scambiano calore irreversibilmente nei tre casi esaminati, è sempre positiva.*

I risultati acquisiti con questi pochi e particolari esempi possono essere generalizzati ad ogni altra trasformazione o ciclo irreversibile e conducono alla proposizione seguente:

*in ogni trasformazione irreversibile l'entropia dell'Universo aumenta.*



La fusione del fronte di un ghiacciaio può essere analizzata dal punto di vista del concetto di entropia. Il ghiaccio fonde a temperatura costante  $T_{gh}$ , assorbendo dall'ambiente esterno una quantità di calore  $\Delta Q$  per unità di massa. La sua variazione di entropia, sempre riferita all'unità di massa, vale perciò  $\Delta Q/T_{gh}$  ed è positiva. D'altra parte, l'aria dell'ambiente si trova a una temperatura  $T_a$  maggiore di  $T_{gh}$  e fornisce calore al ghiaccio in modo irreversibile. La sua variazione di entropia vale  $-\Delta Q/T_a$  ed è minore, in valore assoluto, della variazione di entropia del ghiaccio.

Il sistema ghiaccio-aria esterna subisce perciò un aumento complessivo di entropia.

## Entropia e utilizzabilità dell'energia

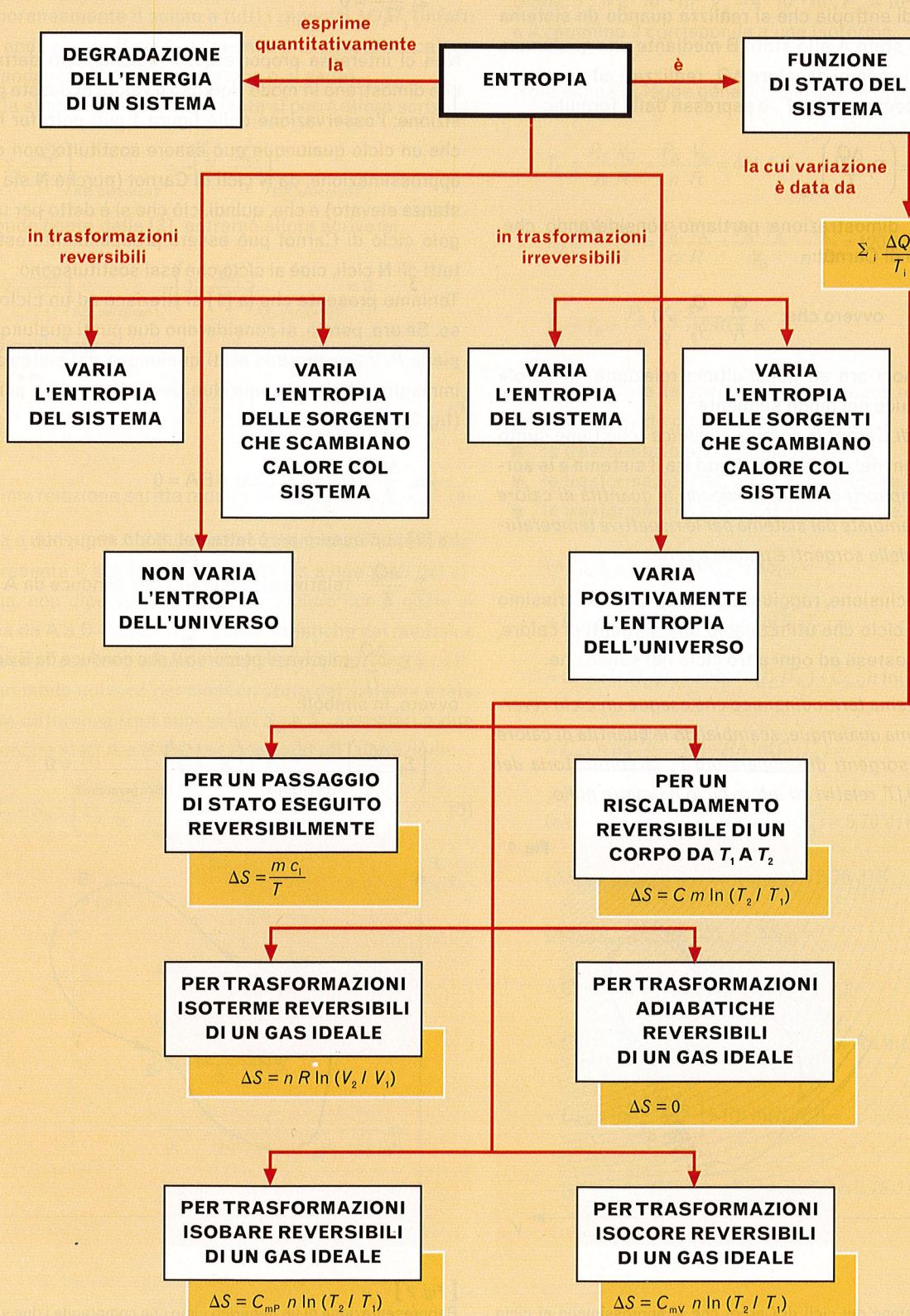
L'aumento di entropia dell'Universo, che si produce nelle trasformazioni irreversibili, non costituisce semplicemente un'interessante conclusione scientifica, ma ha notevoli risvolti nel campo dell'utilizzo stesso dell'energia e, quindi, in campo tecnologico. Infatti, quando si ha aumento di entropia dell'Universo, si ha anche un trasferimento di energia da alta a bassa temperatura. Per convincersi di ciò, si ripensi, ad esempio, al processo di riscaldamento dell'acqua prodotto in modo reversibile e in modo irreversibile.

Nel primo caso (descritto nel paragrafo 2.2) il calore passa sempre da una sorgente a temperatura  $T$  a un sistema la cui temperatura è inferiore a  $T$  solo in misura estremamente ridotta; il quantitativo di energia disponibile alle diverse temperature può perciò considerarsi immutato e sempre disponibile per la sua trasformazione in lavoro mediante un opportuno ciclo termodinamico.

Nel secondo caso (descritto nel paragrafo 2.4), invece, il calore passa da una sorgente a temperatura  $T$  a un sistema la cui temperatura è notevolmente inferiore a  $T$ . Al termine di questo secondo tipo di trasformazione, perciò, una certa quantità di *calore - energia* dell'Universo possiede una temperatura più bassa di quella che essa possedeva all'inizio e perciò sarà meno adatta ad essere trasformata in lavoro (ricordare la formula che esprime il rendimento del ciclo di Carnot).

In conclusione: *una trasformazione irreversibile che comporta aumento di entropia dell'Universo determina una diminuzione della possibilità di trasformare energia - calore in lavoro meccanico.*

## Mappa concettuale



## I.1 Deduzione della formula per la variazione di entropia

In questa Integrazione ci proponiamo di dimostrare che la variazione di entropia che si realizza quando un sistema passa dallo stato A allo stato B mediante una qualunque sequenza di scambi di calore  $\Delta Q_i$ , realizzati ad una corrispondente temperatura  $T_i$ , è espressa dalla formula:

$$S_B - S_A = \left( \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{AB}$$

Per questa dimostrazione partiamo considerando che, per un ciclo di Carnot:

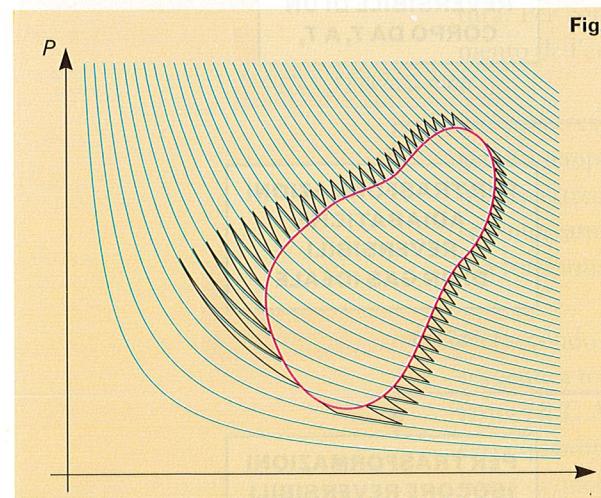
$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{ovvero che:} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Soffermiamoci ora su quest'ultima relazione. In parole essa si traduce nel modo seguente:

*in un ciclo di Carnot la somma algebrica (che tiene conto cioè dei segni del calore scambiato fra il sistema e le sorgenti) dei rapporti ottenuti dividendo le quantità di calore ( $Q_1$  o  $Q_2$ ) scambiate dal sistema per le rispettive temperature ( $T_1$  o  $T_2$ ) delle sorgenti è uguale a zero.*

Questa conclusione, raggiunta nel caso particolarissimo di un unico ciclo che utilizza solo due sorgenti di calore, può essere estesa ad ogni altro ciclo nel senso che:

*dato un sistema termodinamico che esegue un ciclo reversibile di forma qualunque, scambiando le quantità di calore  $\Delta Q_i$  con le sorgenti di temperatura  $T_i$ , la sommatoria dei rapporti  $\Delta Q_i/T_i$  relativi all'intero ciclo ha valore nullo.*



[Fig. 1]  
Rappresentazione dei cicli di Carnot che si approssimano al ciclo continuo indicato in colore.

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0 \quad [1]$$

Non ci interessa proporre qui i ragionamenti dettagliati che dimostrano in modo rigoroso il valore di questa proposizione; l'osservazione della figura 1 può però far intuire che un ciclo qualunque può essere sostituito, con ottima approssimazione, da N cicli di Carnot (purché N sia abbastanza elevato) e che, quindi, ciò che si è detto per un singolo ciclo di Carnot può essere probabilmente esteso a tutti gli N cicli, cioè al ciclo che essi sostituiscono.

Teniamo presente che la [1] si riferisce ad un ciclo chiuso. Se ora, perciò, si considerano due punti qualunque sul piano  $P, V$  (ovvero due stati qualunque del sistema) e si immagina che essi siano due punti di un ciclo generico (fig. 2), si potrà scrivere:

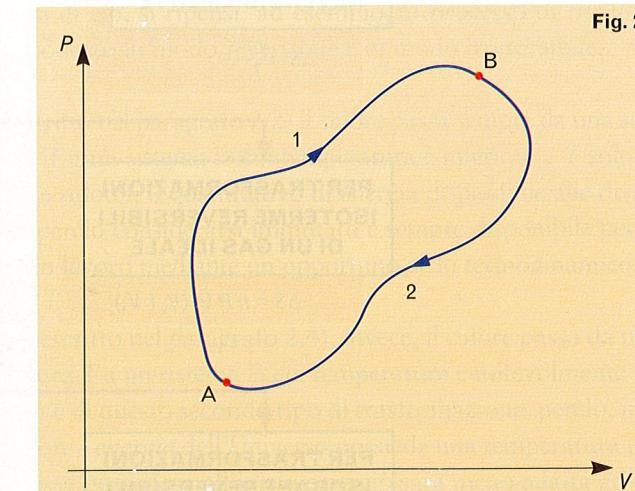
$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \text{ relativa al ciclo ABA} = 0 \quad [2]$$

La [2] può essere però letta nel modo seguente:

$$\begin{aligned} &\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \text{ relativa al percorso 1 che conduce da A a B} + \\ &+ \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \text{ relativa al percorso 2 che conduce da B ad A} = 0 \end{aligned}$$

ovvero, in simboli:

$$\left( \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{AB, \text{percorso 1}} + \left( \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{BA, \text{percorso 2}} = 0 \quad [3]$$



[Fig. 2]  
Rappresentazione di un generico ciclo che comprende i due stati termodinamici indicati dai punti A e B.

Supponiamo ora di eseguire tutte le trasformazioni che compongono la trasformazione  $B \rightarrow A$  indicata dal percorso 2, *in senso opposto*. Ciò sarà equivalente ad eseguire il percorso 2 ancora da A a B ma cambiando contemporaneamente il segno a tutti i rapporti  $\Delta Q_i/T_i$  (infatti ove, andando da B ad A, si cedeva o si assorbiva calore, ora, andando da A a B, si assorbe o si cede).

Con la simbologia sopra utilizzata si potrà allora scrivere:

$$\left( \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{AB, \text{percorso 2}} = - \left( \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{BA, \text{percorso 2}}$$

Tenendo conto della [3], potremo allora scrivere:

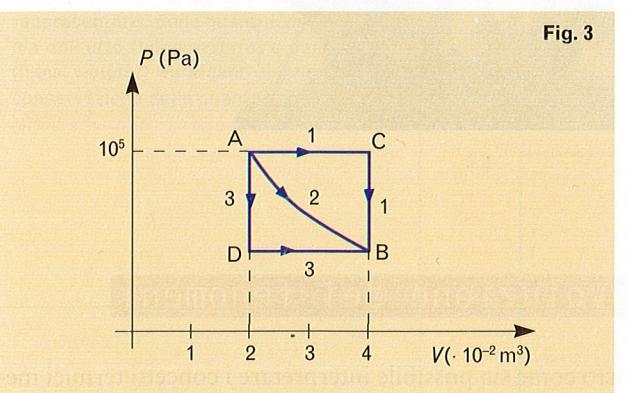
$$\left( \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{AB, \text{percorso 1}} - \left( \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{AB, \text{percorso 2}} = 0$$

dalla quale infine:

$$\left( \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{AB, \text{percorso 1}} = \left( \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{AB, \text{percorso 2}} \quad [4]$$

L'ultima relazione scritta mostra dunque che la  $\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i}$  relativa a due punti A e B del piano cartesiano  $P, V$  in cui si rappresenta il sistema, ovvero relativa a due stati del sistema, non dipende dal modo particolare con il quale si passa da A a B ma solo dalle caratteristiche dei punti A e B stessi. Possiamo allora introdurre una funzione  $S$  definita in modo univoco per ciascun stato del sistema e tale che la differenza tra i suoi valori  $S_A$  e  $S_B$  associati a due qualunque stati A e B del sistema soddisfi la relazione:

$$S_B - S_A = \left( \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{AB} \quad [5]$$



[Fig. 3]  
Rappresentazione di un generico ciclo che comprende i due stati termodinamici indicati dai punti A e B.

A conferma di quanto affermato in questa Integrazione valuteremo ora la differenza di entropia  $\Delta S_{AB}$  calcolando la lungo i tre cammini indicati nella figura 3.

Siano:  $V_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ ;  $V_B = 4 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ ;  $P_A = 10^5 \text{ Pa}$ ;  $n = 1 \text{ mol}$  e il cammino 2 corrisponda a una isoterna.

Applicando la legge generale dei gas si ottiene:

$$T_C = \frac{P_C V_C}{n R} = \frac{P_A V_B}{n R} = 481,1 \text{ K}$$

$$T_D = \frac{P_D V_D}{n R} = \frac{P_B V_A}{n R} = \frac{P_A V_A}{V_B} \cdot \frac{V_A}{n R} = 120,3 \text{ K}$$

$$T_A = T_B = \frac{P_A V_A}{n R} = 240,6 \text{ K}$$

Calcoliamo ora le variazioni di entropia relative ai tre cammini tenendo conto che:

- la trasformazione AB è una isoterna,
- le trasformazioni AC e DB sono isobare,
- le trasformazioni AD e CB sono isocore.

$$(\Delta S_{AB})_{\text{cammino 1}} = \Delta S_{AC} + \Delta S_{CB} =$$

$$= C_{mP} n \ln(T_C/T_A) + C_{mV} n \ln(T_B/T_C) =$$

$$= C_{mV} n \ln(T_C/T_A) + R n \ln(T_C/T_A) + C_{mV} n \ln(T_B/T_C) =$$

$$= C_{mV} n \ln\left(\frac{T_C}{T_A} \cdot \frac{T_B}{T_C}\right) + R n \ln(T_C/T_A) =$$

$$(\text{essendo } T_B = T_A) = R n \ln(T_C/T_A) = 5,76 \text{ J/K}$$

$$(\Delta S_{AB})_{\text{cammino 2}} = R n \ln(V_B/V_A) = 5,76 \text{ J/K}$$

$$(\Delta S_{AB})_{\text{cammino 3}} = \Delta S_{AD} + \Delta S_{DB} =$$

$$= C_{mV} n \ln(T_D/T_A) + C_{mP} n \ln(T_B/T_D) =$$

$$= C_{mV} n \ln(T_D/T_A) + C_{mV} n \ln(T_B/T_D) + R n \ln(T_B/T_D) =$$

$$= C_{mV} n \ln\left(\frac{T_D}{T_A} \cdot \frac{T_B}{T_D}\right) + R n \ln(T_B/T_D) =$$

$$(\text{essendo } T_A = T_B) = R n \ln(T_B/T_D) = 5,76 \text{ J/K}$$