

- ⌘ Trasformazioni reversibili e trasformazioni irreversibili
- ⌘ Il motore termico
- ⌘ I contributi di Sadi Carnot
- ⌘ Il secondo principio della termodinamica
- ⌘ Il ciclo di Carnot e l'entropia
- ⌘ Variazioni di entropia per particolari trasformazioni
- ⌘ Il rendimento del motore termico reale
- ⌘ Frigoriferi e pompe di calore
- ⌘ Quesiti di fine capitolo
- ⌘ Quesiti dalle Olimpiadi della Fisica
- ⌘ Problemi di fine capitolo

III.5. Il secondo principio della termodinamica

5.1 Trasformazioni reversibili e trasformazioni irreversibili

5.1.1 LA TRASFORMAZIONE QUASI STATICA COME SUCCESSIONE DI STATI DI EQUILIBRIO

Nei capitoli precedenti, discutendo delle trasformazioni cui può essere sottoposto un gas ideale, abbiamo utilizzato grandezze fisiche quali temperatura, densità e pressione. Nel fare ciò abbiamo tacitamente assunto che queste grandezze avessero lo stesso valore in tutti i punti del sistema dato. Quando ci si trova in tali condizioni si parla di *variabili termodinamiche di stato*.

In realtà, la uniformità di tali grandezze in tutti i punti del sistema è possibile solamente in condizioni di equilibrio ed è continuamente violata nel corso di tutte le trasformazioni. Per esempio, se comprimiamo leggermente un pistone in un cilindro, il gas, nelle vicinanze del pistone, viene lievemente compresso e, pertanto, la pressione, la densità e la temperatura, in quella zona, cambiano. In quell'istante, le stesse grandezze, in altre zone del sistema non sono cambiate mentre, dopo un certo tempo τ , che sarà detto *tempo di rilassamento*, si ricrea l'equilibrio, cioè le variabili termodinamiche assumeranno valori nuovi e identici in tutti i punti del gas.

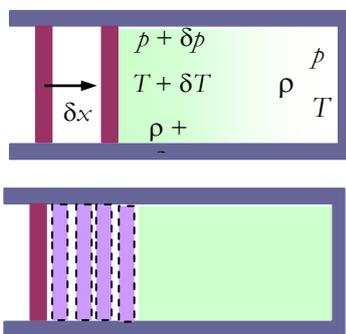
Supponiamo ora che la compressione avvenga così lentamente da garantire il ripristino continuo del processo di equilibrio. Allora il processo potrà essere pensato come sovrapposizione di un gran numero di compressioni elementari nelle quali il tempo di compressione sia molto più grande del tempo di rilassamento. Inoltre poiché, dopo ogni micro compressione, avverrà il ripristino dell'equilibrio, si potrà pensare all'intera trasformazione come ad una successione di stati di equilibrio.

Le trasformazioni, nel corso delle quali un sistema fisico passa attraverso una successione continua di stati di equilibrio, vengono chiamate *quasi statiche*.

5.1.2 COME SI FA A REALIZZARLA?

Poiché nulla impedisce di eseguire delle trasformazioni isobare, isocore o isoterme ad una velocità qualsiasi queste trasformazioni possono anche essere eseguite a velocità piccole a piacere e pertanto, in un cilindro con pareti ad elevata conducibilità termica, si possono eseguire trasformazioni termodinamiche quasi statiche con un grado di accuratezza predeterminato qualsiasi.

Realizzare un *processo adiabatico* quasi statico è molto più complicato. Per un verso bisogna operare in maniera sufficientemente veloce per evitare scambi di calore con l'ambiente e per l'altro bisogna garantire che la singola variazione duri molto di più del tempo di rilassamento. Poiché si tratta di esigenze contraddittorie è difficile soddisfarle contemporaneamente. Pertanto le trasformazioni adiabatiche reali se devono anche essere quasi statiche possono essere tali solo in prima approssimazione.



trasformazioni quasi statiche come successione di rotture e ripristini dello stato di equilibrio

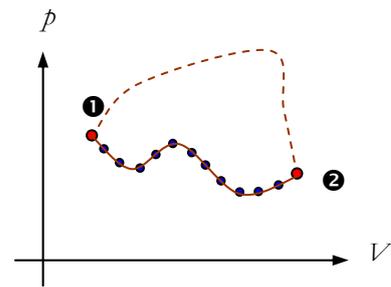


realizzare trasformazioni adiabatiche quasi statiche è quasi impossibile perché si devono conciliare esigenze tra loro contraddittorie: rapidità di esecuzione e passaggio attraverso configurazioni di equilibrio

5.1.3 LA RAPPRESENTAZIONE DELLE TRASFORMAZIONI

Osserviamo infine che si possono rappresentare mediante diagrammi solo le trasformazioni quasi statiche perché ogni punto del diagramma deve rappresentare uno stato di equilibrio. Nei diagrammi rappresentiamo le trasformazioni che non soddisfano tale requisito con linee tratteggiate per evidenziare la non conoscenza dei processi intermedi tra il punto di partenza e quello di arrivo. Assimileremo invece le *trasformazioni quasi statiche* che sono successioni di punti con una linea continua.

Non tratteremo in questa sede la rappresentazione di trasformazioni che non siano quasi statiche. Ma la termodinamica reale, quella che riguarda le reazioni chimiche, le macchine termiche o i processi biologici, salvo in casi molto particolari, è una termodinamica del non equilibrio. Dunque le leggi termodinamiche ci parlano di alcuni vincoli generali circa il modo in cui *va il mondo*, ma a questi vincoli, nell'analizzare i processi reali, se ne aggiungeranno di ulteriori connessi al fatto di operare in condizione di non equilibrio. Riprenderemo questo punto più avanti trattando delle macchine termiche.



la trasformazione quasi statica corrisponde a una successione di punti e sarà rappresentata da una linea continua; la trasformazione irreversibile sarà rappresentata in tratteggio per evidenziare il fatto che non sappiamo cosa accada realmente cioè attraverso quali punti del piano passi la trasformazione

5.1.4 LE TRASFORMAZIONI REVERSIBILI

Una *trasformazione reversibile* deve soddisfare alle seguenti condizioni:

- deve potersi realizzare in entrambi i versi
- deve avvenire, in entrambi i versi, passando attraverso gli stessi stati intermedi
- dopo che la trasformazione sia avvenuta in entrambi i versi il sistema e l'ambiente circostante devono trovarsi nelle condizioni di partenza.

Qualunque trasformazione che non soddisfi anche ad una sola delle condizioni indicate è detta *irreversibile*.

Tutti i processi che avvengono in sistemi soggetti solo all'azione di forze conservative sono reversibili. Supponiamo che una pallina perfettamente elastica cada nel vuoto e urti contro una piastra perfettamente elastica. Se applichiamo le leggi dell'urto perfettamente elastico potremo far vedere che la palla, dopo aver urtato la piastra, torna indietro al punto di partenza ripassando per gli stessi stati intermedi dell'andata. Al termine del processo la palla e tutti i corpi circostanti si trovano nelle condizioni iniziali e il processo potrà essere ripetuto a piacere.

Analogamente, è possibile osservare che sono reversibili anche processi quali le oscillazioni nel vuoto di un pendolo, oppure quelle di un corpo applicato ad una molla perfettamente elastica. È anche possibile far vedere senza grandi difficoltà che *tutti i processi termici quasi statici sono reversibili*.



trasformazione meccanica reversibile: dalla foto stroboscopica non si può risalire all'andamento nel tempo: il pallone va da sinistra a destra o da destra a sinistra?

5.1.5 PER LA PRESENZA DELLE FORZE D'ATTRITO I FENOMENI REALI SONO SEMPRE IRREVERSIBILI

Gli esempi dati in precedenza di trasformazioni reversibili costituiscono solo una idealizzazione di ciò che avviene realmente in natura. Poiché le forze d'attrito sono ineliminabili, non esistono sistemi soggetti esclusivamente a forze conservative. Inoltre non esistono trasformazioni reali che siano *pienamente* quasi statiche, perché qualsiasi trasformazione avviene a velocità finita e non infinitesima. È dunque chiaro che *tutti i processi reali sono irreversibili*.



trasformazione meccanica irreversibile; l'immagine stroboscopica evidenzia nettamente il verso della trasformazione tramite i fenomeni dissipativi

Non dobbiamo però commettere l'errore di pensare che il concetto di *processo quasi statico* sia vuoto di significato reale e dunque inutile. Così come accade per altre idealizzazioni della fisica quali punto materiale, carica puntiforme, sistema conservativo, etc., il concetto di processo reversibile può essere utilizzato come idealizzazione dei processi reali utile a semplificare la soluzione di problemi concreti. Nell'applicarlo bisogna però ricordarsi di controllare accuratamente sino a che punto la applicazione di una tale idealizzazione sia lecita, e in quale misura i risultati ottenuti dal modello ideale, rispecchino quelli osservabili sperimentalmente.

Consideriamo ora diversi esempi a sostegno della tesi della *irreversibilità* dei processi termici reali.

È ben noto che nei processi di diffusione, in assenza di influenze esterne, la concentrazione tende spontaneamente a divenire uniforme e che un tale processo non si inverte mai. Comunque si aspetti, una miscela di gas non si dividerà mai spontaneamente nei suoi componenti, e nemmeno accadrà che un soluto (sale, zucchero, vernice,...) si separi dal liquido in cui è stato sciolto.

Naturalmente, qualsiasi miscuglio può essere diviso nei suoi componenti. Ma in tale caso: il sistema non ripassa attraverso gli stessi stati intermedi; il sistema non può ritornare alle condizioni iniziali senza cambiare le proprietà dei corpi che lo circondano.

Così, per separare una miscela di gas, ottenuta per diffusione, nei suoi componenti iniziali, bisogna spendere energia per far funzionare delle pompe. Allo stesso modo, per separare il sale da una soluzione acquosa per distillazione, si spende l'energia necessaria alla evaporazione dell'acqua. Tutto ciò è poi accompagnato da un mutamento nello stato dell'ambiente circostante. La diffusione è un processo unidirezionale e, dunque, un processo irreversibile.

Come la diffusione, anche gli scambi di calore sono processi irreversibili: negli scambi di calore l'energia passa sempre spontaneamente dai corpi più caldi ai corpi più freddi. Di conseguenza gli scambi di calore sono sempre accompagnati da un livellamento termico. Il processo inverso, cioè il passaggio spontaneo di calore da un corpo freddo a uno caldo, non avviene mai.

Un altro processo monodirezionale è la trasformazione di energia meccanica in energia interna negli urti anelastici o in presenza di attrito. L'energia meccanica dei corpi che si urtano, o che strisciano, si converte in energia interna e, per effetto di ciò, la loro temperatura aumenta. Invece, per quanto si attenda, non si osserva mai il processo inverso: la conversione spontanea di energia interna in energia meccanica.

5.2 Il motore termico

5.2.1 LA STORIA DELLA TERMODINAMICA È LA STORIA DELLA CIVILTÀ INDUSTRIALE

La storia della civiltà umana si intreccia da sempre con lo sviluppo della tecnologia e questa, a partire da una certa epoca, ha incominciato a far uso, a tutto spiano, della *fonte energetica* più disponibile, quella dei combustibili.

Il legname, all'inizio è servito prevalentemente per realizzare abitazioni, carri e navi (soprattutto a partire dal XV secolo); ma con la costruzione delle macchine è incominciato un uso molto più intenso delle riserve energetiche di origine vegetale o fossile.

La siderurgia che fa da base alla produzione dei metalli ha un grande bisogno di energia termica e questa energia è venuta dapprima dalla deforestazione dell'Europa e successivamente dalla scoperta ed utilizzo dei giacimenti di carbone.

Esauriti i giacimenti superficiali, iniziata l'*estrazione in miniera* profonda, si è incontrato il problema di tutte le miniere: come combattere l'allagamento dei pozzi quando, scavando in profondità, si va al di sotto della falda acquifera.

All'inizio furono utilizzati i cavalli per far funzionare le pompe, ma ci si pose ben presto il problema di utilizzare una quota del materiale estratto per far funzionare le pompe di prosciugamento con un rendimento superiore a quello fornito dal cavallo.

La *macchina a vapore*, nelle sue forme primitive, è nata così: come motore per le pompe delle miniere. Ma, da cosa nasce cosa; la manifattura, grazie ad utensili più efficaci e alle prime macchine, ha consentito un allargamento dei consumi, ha creato il mercato, ha posto l'esigenza di un miglioramento delle comunicazioni; ciò ha determinato la nascita di nuove industrie, e così via.

In tutto questo quadro si è imposto sul finire del 700 il motore termico e, da allora, la nostra civiltà, pur in un quadro di mutate esigenze, di tecnologie più mature, di diversificazione delle fonti energetiche si è trovata alle prese con il funzionamento e il miglioramento *delle macchine termiche*.

Le *macchine termiche* hanno a che fare con il funzionamento di quasi tutte le centrali elettriche (a gas, a carbone, a olio combustibile, nucleari), di tutto il trasporto merci e passeggeri su gomma, di tutto il trasporto via acqua, di tutto il trasporto via aria (a reazione o a turboelica), di tutta la catena del freddo per la conservazione dei cibi (dal livello industriale a quello domestico).

Inoltre le macchine termiche fanno da supporto al funzionamento di macchinari ed impianti per le altre industrie chimiche ed elettroniche (gas liquefatti, atmosfere particolari, ...).

Tutto ciò, oltre che stimolare una interazione stretta tra scienza, tecnologia e società, ha ovviamente innescato una riflessione anche da parte degli *storici della scienza* e degli epistemologi e qualche *storico di scuola esternista* ha parlato della *termodinamica come di un prodotto del capitalismo applicato alla fisica*. La affermazione posta così è piuttosto forte ma è comunque certa ed assodata la influenza fortissima che la ricerca del miglioramento



Dal legno al carbone: nasce la necessità di una fonte energetica migliore del cavallo



Macchine termiche ovunque: dai trasporti alle centrali elettriche, a combustibile o nucleari



la macchina termica presenta due effetti negativi: consumo delle risorse e modifica del clima

delle prestazioni delle *macchine termiche* ha avuto nel determinare quali fossero i problemi interessanti della termodinamica.

Esistono infine due problemi interni alla scienza ed alla tecnologia che presentano una fortissima valenza politico culturale:

- il problema del **carattere non inesauribile delle fonti energetiche**: l'uomo sta consumando ad un ritmo forsennato riserve energetiche di origine fossile con un ritmo di consumo superiore di alcuni ordini di grandezza al ritmo di rigenerazione
- il problema della **modifica degli equilibri chimici e termodinamici del pianeta**: l'utilizzo a ritmi elevati di riserve energetiche modifica alcuni equilibri di grande scala (inquinamento termico, problematiche delle scorie, effetto serra, ...).

5.2.2 IL MOTORE TERMICO HA NATURA CICLICA

I motori termici, indipendentemente dalle loro caratteristiche costruttive, hanno un unico scopo: *convertire energia interna in energia meccanica*. A tale scopo, la energia prodotta da una combustione o da una reazione nucleare viene trasmessa per scambio termico a qualche gas che, espandendosi, compie un lavoro contro forze esterne e manovra qualche apparecchiatura.



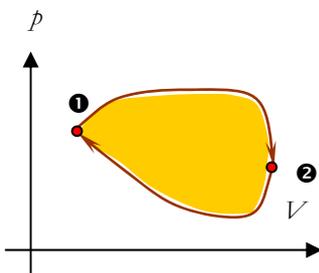
per avere dimensioni finite il motore termico deve essere ciclico

Ovviamente il gas non può espandersi all'infinito a causa delle dimensioni finite del motore. Ne consegue che, dopo la espansione, il gas debba essere ricompresso in modo che tutte le parti del motore tornino al loro stato iniziale e la espansione possa riprendere. Possiamo perciò concludere che *un motore termico debba essere ciclico* e che la espansione debba sempre essere seguita da una compressione che riporti il sistema nello stato iniziale.

I motori termici reali, solitamente, operano secondo *cicli semi aperti* in cui il gas esausto viene scaricato e, al suo posto viene compresso del nuovo gas. Questa scelta non influenza l'analisi termodinamica del processo e potremo pertanto supporre che si operi secondo cicli chiusi in cui il gas che si espande è lo stesso che viene poi ricompresso.

Affinché un motore compia del lavoro nel corso di un ciclo è necessario che il lavoro compiuto durante la fase di espansione sia maggiore di quello richiesto nel comprimere il gas.

Ma ciò è possibile solo se la temperatura del gas è maggiore durante l'espansione che durante la compressione. Lo stato iniziale e finale coincidono nella espansione e nella compressione, pertanto il lavoro di espansione sarà maggiore di quello di compressione solo se la pressione, durante la compressione, risulta inferiore a quella durante l'espansione per tutti gli stati intermedi; ma ciò è possibile solo se la temperatura durante la compressione risulta inferiore a quella durante l'espansione.



il lavoro di espansione deve essere maggiore di quello di compressione e perciò la compressione deve avvenire a temperatura inferiore della espansione

Il lavoro di espansione è pari all'area sottesa dalla curva di espansione, mentre quello di compressione corrisponde all'area della curva di compressione. Pertanto, come si è già osservato nel capitolo dedicato alle trasformazioni termodinamiche, l'area colorata corrisponderà al bilancio complessivo del lavoro utile.

Possiamo concludere, sempre osservando la figura che, in un ciclo chiuso, viene compiuto un lavoro positivo quando il ciclo viene percorso in

sensu orario e un lavoro negativo quando il ciclo è percorso in senso antiorario.

5.2.3 LO SCHEMA CONCETTUALE DI UN MOTORE TERMICO

Sulla base di quanto affermato in precedenza possiamo ora occuparci delle caratteristiche e dei principi di funzionamento di ogni *motore termico* indipendentemente dalle sue caratteristiche costruttive.

Qualunque motore è sempre formato da tre parti: *il fluido operativo*, *il riscaldatore* (sorgente del calore) e *il refrigeratore* (scarico del calore).

Il fluido operativo è un gas, o un vapore, che compie lavoro espandendosi. Nel caso più semplice il fluido operativo riceve una quantità di calore Q_1 dal riscaldatore, un corpo mantenuto alla temperatura costante T_1 da una combustione chimica o da una reazione nucleare. Una parte del calore ricevuto viene trasformato in lavoro utile e infine, durante la fase di compressione il fluido cede al refrigerante (un corpo mantenuto a temperatura T_2 inferiore a T_1) una quantità di calore Q_2 .

Il refrigerante può anche essere semplicemente l'ambiente esterno come avviene nei motori a combustione interna ed in quelli a reazione.

Salta subito all'occhio uno spreco: *perché gettare al vento il calore Q_2* ? Come vedremo tra breve si tratta di uno spreco ineliminabile che ha a che fare con il *secondo principio della termodinamica*.

Nei conti che seguiranno ci distacchiamo dalla convenzione adottata sui segni del calore per consentire una maggiore immediatezza nei calcoli sul rendimento; considereremo le quantità Q in valore assoluto il che comporta la esplicitazione dei segni nei calcoli corrispondenti (positivi i calori in entrata e negativi quelli in uscita).

Il bilancio energetico relativo ad un ciclo viene fornito dal primo principio della termodinamica: poiché, al termine di un ciclo, il fluido operativo ritorna nelle condizioni iniziali, la sua energia interna non cambia, pertanto:

$$\mathcal{L}_u = Q_1 - (Q_2 + Q_p) \tag{III.5.1}$$

Dove, oltre a Q_1 e Q_2 , compaiono Q_p che rappresenta l'energia perduta nel corso di un ciclo per le perdite di calore verso l'ambiente, l'attrito, etc. e \mathcal{L}_u che rappresenta il lavoro utile. Per effetto della presenza di Q_p si può affermare che:

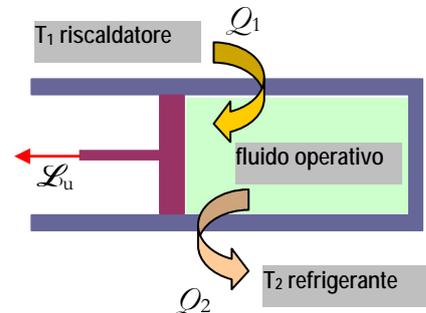
$$\mathcal{L}_u \leq Q_1 - Q_2$$

dove il segno = vale per le macchine ideali, che non hanno perdite, e il segno < vale per quelle reali.

Il *rendimento* η di qualsiasi macchina si trova come rapporto tra effetto utile e costo e pertanto nel nostro caso è il rapporto tra il lavoro utile e l'energia che il fluido operativo riceve sotto forma di calore dalla sorgente calda, cioè Q_1 . Pertanto:

$$\eta = \frac{\mathcal{L}_u}{Q_1} \leq \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \tag{III.5.2}$$

La equazione (III.5.2) ci dice che una macchina ideale, che lavori senza dispersioni, ha un rendimento comunque inferiore al 100%. Esso potrebbe arrivare al 100% se si potesse ridurre a 0 la quantità di calore ceduta al refrigerante, cioè se fosse $Q_2 = 0$.



Nella macchina termica si sfrutta il salto termico tra due sorgenti e si converte una parte dell'energia interna della sorgente calda in lavoro ma non si può eliminare lo spreco di una parte di essa



$$\eta = \frac{\mathcal{L}_u}{Q_1} \leq \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Ma ciò è impossibile perché il gas si riscalda durante la fase di compressione (che serve al ripristino delle condizioni iniziali) e ciò significa che, comunque, una certa quantità di calore deve essere poi ceduta al refrigerante.

5.3 I contributi di Sadi Carnot

5.3.1 LE REFLEXIONS SUR LA PUISSANCE MOTRICE DU FEU

Nel 1824 un giovane ingegnere, allievo della *Ecole Polytechnique*, *Sadi Carnot* (1796-1832) figlio di un ministro della rivoluzione francese e scienziato illuminista Lazare Carnot, riprende gli studi del padre sulle *macchine ad acqua*, e ne applica il modello alle macchine termiche, pubblicando un'opera destinata a fare da riferimento per gli studi successivi della seconda metà dell'800 le *Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco e sulle macchine necessarie a sviluppare tale potenza*.⁽¹⁾

Il libro è interessante dal punto di vista storico per la testimonianza diretta che ci dà sulla *fiducia ottimistica della borghesia di inizio 800* nei confronti del progresso e sulla capacità del nascente capitalismo di risolvere i problemi della umanità. Vale la pena di riportare integralmente l'inizio dell'opera:

Come ognuno sa, il calore, in quanto causa del movimento, racchiude una enorme potenza motrice: le macchine a vapore, oggi così diffuse, ne sono una prova evidente agli occhi di tutti.

Dal calore dipendono tutti i grandi movimenti atmosferici su cui si appuntano i nostri sguardi: le turbolenze atmosferiche, l'ascensione delle nuvole, la caduta delle piogge e delle altre meteore, le correnti d'acqua che solcano la superficie del globo e di cui l'uomo è riuscito ad impiegare per il suo uso solo una parte esigua, le vibrazioni della Terra e le eruzioni vulcaniche.

Da questo immenso serbatoio noi possiamo attingere la forza motrice necessaria ai nostri bisogni; la natura, offrendoci da ogni parte il combustibile, ci ha dato la facoltà di generare, sempre ed ovunque il calore da cui deriva la potenza motrice. Lo scopo delle macchine a fuoco è quello di sviluppare questa potenza e di renderla disponibile per i nostri usi.

Lo studio di queste macchine è di estremo interesse, la loro importanza immensa, il loro impiego in crescita continua. Esse sembrano destinate a produrre una grande rivoluzione nel mondo civile. Già oggi permettono lo sfruttamento delle nostre miniere, fanno muovere le nostre navi, scavano i nostri porti e i nostri fiumi, forgianno il ferro, lavorano il legno, macinano il grano, filano e tessono le nostre stoffe, trasportano i carichi più pesanti, ecc.

Ma è plausibile che un giorno servano da motore universale e siano preferite alla forza degli animali, alle cadute d'acqua e alle correnti d'aria. Rispetto al primo di questi motori, esse hanno il vantaggio della economicità; rispetto agli altri due il vantaggio inestimabile di poter essere utilizzate in ogni momento e in ogni luogo e di non subire interruzioni nel corso del loro lavoro.

Dopo aver sottolineato il ruolo cruciale giocato dalla macchina a vapore nel determinare lo sviluppo dell'Inghilterra a cavallo tra 700 e 800 Carnot prosegue così:

La navigazione sicura e rapida dei bastimenti a vapore può essere considerata come un settore tecnologico interamente nuovo dovuto alle macchine a fuoco. Questa arte ha ormai permesso di stabilire comunicazioni veloci e regolari sui bracci di mare, sui grandi fiumi del vecchio e del nuovo continente. Ha permesso di percorrere regioni ancora selvagge, in cui testé si poteva appena penetrare; ha permesso di portare i frutti della civiltà in punti del globo in cui altrimenti sarebbero stati attesi per anni. Essa avvicina in certo qual modo le une alle altre le nazioni più lontane e tende a riunire tra loro i popoli della Terra, come se abitassero tutti una stessa contrada. Diminuire infatti i tempi, le fatiche, le incertezze e i pericoli dei viaggi non equivale forse ad abbreviare di molto le distanze?



padre e figlio: Lazare Carnot (1755-1825) e Sadi Carnot (1796-1832)



La macchina termica strumento per un futuro migliore



Una rivoluzione nelle comunicazioni

¹ Sadi Carnot, *riflessioni sulla potenza motrice del fuoco*, Bollati Boringhieri

5.3.2 UN PROGRAMMA DI RICERCA CORAGGIOSO E GENERALE

Abbiamo in questo brano e nella fiducia nel progresso una immagine esemplare dell'atteggiamento ottimistico della borghesia nella sua fase rivoluzionaria con la sottolineatura di aspetti universalistici del progresso: *la comunicazione e la globalizzazione risolveranno i problemi dell'umanità*, ci dice Carnot. Ed ecco il programma della sua ricerca:



serve una teoria generale indipendente dal tipo di macchina e dal tipo di fluido utilizzato

E' stata spesso sollevata la questione se la potenza motrice² del calore sia limitata, o infinita; se i possibili perfezionamenti delle macchine a fuoco abbiano un termine prevedibile, reso in qualche modo fisso dalla natura delle cose, o se al contrario siano suscettibili di indefinita estensione. Si è così cercato a lungo, e si cerca ancora oggi, se non esista un agente preferibile al vapore acqueo come mezzo per sviluppare il vapore motore del fuoco; se l'aria, per esempio, non presenti, a questo riguardo, grandi vantaggi. Ci proponiamo qui di sottoporre questo problema a un ponderato esame.

Il fenomeno della produzione del movimento per mezzo del calore non è stato considerato da un punto di vista sufficientemente generale. Lo si è trattato soltanto in relazione a macchine, la cui natura e funzionamento non permettevano di coglierne tutta l'importanza; sicché esso si presentava in forma per così dire tronca, incompleta, e diventava difficile riconoscere i suoi principi e studiare le sue leggi.

Per considerare il fenomeno nella sua generalità, bisogna concepirlo indipendentemente da ogni meccanismo e agente particolare; bisogna stabilire una teoria applicabile non soltanto alle macchine a vapore, ma a tutte le macchine a fuoco immaginabili, qualunque sia la sostanza impiegata e qualunque sia il modo in cui si agisce su di essa...

Il programma è ambizioso e generale e porterà a risultati generali e fondamentali (il *II principio della termodinamica*) anche se l'opera di Carnot rimarrà sostanzialmente ignorata per circa una quindicina d'anni e le sue implicazioni saranno riconosciute solo 50 anni dopo quando il fratello Hyppolite (ministro della repubblica) pubblicherà le note fisico matematiche a margine del manoscritto da cui si evince che Carnot si era progressivamente convinto della non indistruttibilità del *calorico*.

Così il II principio (la necessità della sorgente fredda nella costruzione dei motori) scoperto da Carnot prima del I rimarrà per sempre il secondo principio e sarà reinventato indipendentemente da altri scienziati (Clausius e Kelvin).

Carnot si muove entro un contesto culturale tipico della fisica francese entro cui il *calorico* rappresenta una *essenza del mondo*, una proprietà indistruttibile della materia e come tale si conserva. Nonostante parta da un assunto sbagliato, egli elaborerà una legge generale valida nel contesto corretto, quello della conservazione della energia e della non conservazione del calorico.

Nelle note egli osserva che l'ipotesi di un calorico indistruttibile è sbagliata, che il calore deve esser attribuito al movimento:

il primo enunciato esplicito del II principio della termodinamica

il calore è dunque il risultato del movimento. Sicché è del tutto naturale concludere che questo possa concludersi mediante il consumo di potenza motrice e che a sua volta possa produrre potenza motrice. Ne consegue che tutti gli altri fenomeni - la composizione e decomposizione dei corpi, il passaggio allo stato gassoso, il calore specifico, l'equilibrio del calore, la sua trasmissione più o meno facile, la sua costanza nelle esperienze con il calorimetro - potrebbero essere spiegati a partire da questa ipotesi. Ma sarebbe difficile dimostrare perché, nello sviluppo della potenza motrice mediante il calore, sia necessario un corpo freddo;

² Ci serviamo qui dell'espressione *potenza motrice* per designare l'effetto utile che un motore è capace di produrre. Come si sa, la misura di questo effetto, che è assimilabile al sollevamento di un peso a una certa altezza dal suolo, è data dal prodotto del peso per l'altezza a cui si suppone innalzato. (nota di Carnot)

in altre parole, perché non si possa produrre movimento utilizzando il calore proveniente da un unico corpo riscaldato.

Sembra che siano stati questi dubbi che non hanno assunto la forma di una teoria completa e la morte prematura a far sì che Carnot, dopo la pubblicazione delle *Reflexions*, non si sia fatto un propugnatore acceso della sua teoria che era stata poco considerata e trattata alla stregua di un libello migliorativo della tecnologia delle macchine a vapore.

5.3.3 LA SORGENTE FREDDA È INDISPENSABILE

Carnot, si muove entro una interpretazione materialistica (sbagliata) del calore come sostanza e, ispirandosi al modello energetico delle macchine ad acqua studiate dal padre, ne costruisce un modello teorico di funzionamento nel quale la temperatura gioca lo stesso ruolo che ha il livello (la quota) nelle macchine a caduta d'acqua. Si tratta di una inversione di prospettiva rispetto agli studi coevi in cui l'accento veniva posto non tanto sul salto di temperatura quanto sulla pressione del vapore. Carnot insiste inoltre sulla indispensabilità della sorgente fredda oltre che di quella calda.

La produzione di moto nelle macchine a vapore è sempre accompagnata da una circostanza sulla quale dobbiamo fissare l'attenzione: il ristabilimento di equilibrio nel calorico, cioè il suo passaggio da un corpo la cui temperatura è più o meno elevata a un altro in cui essa è più bassa. ...

La produzione della potenza motrice è dunque dovuta, nelle macchine a vapore, non a un consumo reale di calorico, *ma al suo trasferimento da un corpo più caldo a uno più freddo*, cioè al ristabilimento del suo equilibrio, equilibrio supposto rotto per una qualche causa, un'azione chimica, quale la combustione, o di tutt'altra natura. Vedremo tra breve che questo principio è applicabile a tutte le macchine il cui motore è costituito dal calore.

Segue da questo principio che, per generare la potenza motrice, non è sufficiente produrre il calore: bisogna anche disporre di un corpo freddo, senza il quale il calore sarebbe inutile. In effetti, se ci si trovasse in presenza solo di corpi caldi come i nostri focolari, come si potrebbe operare la condensazione del vapore? Dove andrebbe a finire il vapore, una volta prodotto? Sarebbe sbagliato credere di poterlo immettere nell'atmosfera, come si fa con certe macchine: l'atmosfera non lo accetterebbe. Allo stato attuale delle cose, essa lo accetta solo perché svolge nei suoi confronti la funzione di un vasto condensatore, perché si trova a una temperatura più bassa: altrimenti ne sarebbe presto riempita, o piuttosto ne sarebbe già prima saturata.

Ovunque esista una differenza di temperatura, ovunque si possa avere ristabilimento dell'equilibrio del calorico, si può avere anche produzione di potenza motrice. Il vapore acqueo è un mezzo per realizzare questa potenza, ma non è certo il solo: tutti i corpi della natura possono essere impiegati a questo scopo; tutti sono suscettibili di subire variazioni di volume, contrazioni e dilatazioni successive dovute all'alternanza di calore e freddo; tutti sono capaci di vincere, grazie alle loro variazioni di volume, certe resistenze e di sviluppare in tal modo potenza motrice....

È naturale porsi a questo punto una domanda al tempo stesso curiosa e importante: la potenza motrice del calore è quantitativamente immutabile, o varia con l'agente di cui si fa uso per realizzarla, con la sostanza scelta come tramite per l'azione del calore? ...

5.3.4 COME DEVE ESSERE FATTO IL MOTORE IDEALE?

Carnot a questo punto, pur mantenendo presente il meccanismo di funzionamento delle macchine a vapore, cioè delle macchine termiche concretamente esistenti, cerca di condurre l'argomentazione su di un piano generale.

Immaginiamo di avere due corpi, A e B, mantenuti ciascuno a una temperatura costante, e supponiamo che la temperatura di A sia più elevata di quella di B: i due corpi, ai quali si può somministrare o sottrarre calore senza far variare la loro temperatura, espleteranno la fun-



la sorgente fredda è indispensabile

Il vapore acqueo della macchina a vapore non è indispensabile





generare il vapore a temperatura costante per non sprecare cadute di temperatura



espandere il fluido adiabaticamente mentre questo si raffredda spontaneamente



far condensare il vapore a temperatura costante

zione di due serbatoi di calorico infinitamente estesi. Chiameremo il primo «focolare» e il secondo «refrigerante».

Se si vuole generare potenza motrice con il trasferimento di una certa quantità di calore da A a B, si potrà procedere nella maniera seguente:

1) sottrarre calorico ad A per formare il vapore, cioè far assolvere a questo corpo le funzioni del focolare, o piuttosto del metallo di cui è costituita la caldaia, nelle macchine ordinarie; supporremo qui che il vapore venga generato alla stessa temperatura di A;

2) una volta raccolto il vapore in un recipiente di volume variabile, per esempio un cilindro munito di pistone, aumentare il volume di questo recipiente e di conseguenza anche quello del vapore; così rarefatto, esso si porterà spontaneamente a una temperatura più bassa, come accade a tutti i fluidi elastici; ammettiamo che la rarefazione sia spinta fino al punto in cui la temperatura corrisponda a quella di B;

3) condensare il vapore mettendolo a contatto con B ed esercitando allo stesso tempo su di esso una pressione costante, finché non sia interamente liquefatto; B in questo caso svolge il ruolo dell'acqua di iniezione nelle macchine ordinarie, con la sola differenza che esso condensa il vapore senza mescolarsi e senza subire variazioni di temperatura.

Le operazioni appena descritte avrebbero potuto essere fatte in senso e ordine inverso. Nulla impediva di formare il vapore con il calorico e alla temperatura di B, di comprimerlo in modo da fargli acquisire la temperatura di A, infine di condensarlo a contatto con quest'ultimo, continuando la compressione fino a ottenere una completa liquefazione.

5.3.5 PERCHÉ LE MACCHINE REVERSIBILI DEVONO AVERE TUTTE LO STESSO RENDIMENTO



Con la nostra prima serie di operazioni, avevamo avuto contemporaneamente produzione di potenza motrice e passaggio di calorico da A a B; con la serie inversa, consumo di forza motrice e ritorno di calorico da B ad A. Ma se in entrambi i casi si è operato sulla stessa quantità di vapore e non si è avuta perdita alcuna di potenza motrice e di calorico, la quantità di potenza motrice prodotta nel primo caso sarà uguale a quella che verrà consumata nel secondo, e la quantità di calorico passata nel primo caso da A a B sarà uguale a quella che nel secondo passerà, in senso inverso, da B ad A. Si potrebbero allora ripetere indefinitamente coppie di operazioni successive di questo genere senza ottenere, nel complesso, né produzione di motrice, né passaggio di calorico da un corpo all'altro né potenza

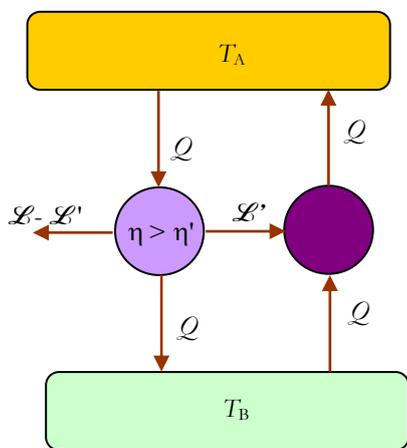
Ora, se esistessero mezzi per impiegare il calore in modo più vantaggioso, se cioè fosse possibile, con un qualche metodo a disposizione, far produrre al calorico una quantità di potenza motrice superiore a quella da noi *realizzata* con la prima serie di operazioni, basterebbe sottrarre una parte di questa potenza per far risalire, con il metodo appena indicato, il calorico dal corpo B (refrigerante) al corpo A (focolare), insomma per ristabilire lo stato di cose iniziale e porsi in tal modo nella condizione di ripetere una operazione del tutto simile alla prima e via di seguito.

Si otterrebbe così non soltanto il moto perpetuo, ma una creazione indefinita di forza motrice senza consumo né di calorico né di qualsivoglia altro agente. Ora, una tale creazione è assolutamente contraria alle nostre attuali concezioni e a tutte le leggi della meccanica e della buona fisica; è una ipotesi inammissibile.

Si deve dunque concludere che *il massimo di potenza motrice risultante dall'impiego del vapore è anche il massimo di potenza motrice realizzabile con qualsivoglia altro mezzo.*

Riguardo all'affermazione appena fatta, ci si potrebbe a buon diritto porre la seguente domanda: quale significato ha la parola «massimo»? da cosa si riconoscerà che questo massimo è stato raggiunto, e che il vapore è stato impiegato, per la produzione della potenza motrice, nel modo più vantaggioso possibile?

Poiché ogni ristabilimento di equilibrio nel calorico può essere fonte di potenza motrice, ogni ristabilimento di equilibrio che avrà luogo senza produzione di potenza motrice dovrà essere considerato come una vera e propria perdita. Ora, anche a una riflessione superficiale, ci si renderà conto che ogni variazione di temperatura che non sia dovuta a una variazione di volume dei corpi costituirà un inutile ristabilimento di equilibrio nel calorico. Dunque la condizione necessaria per raggiungere il massimo è che *non si produca, nei corpi impiegati per realizzare la potenza motrice del calore, alcuna variazione di temperatura che non sia dovuta a una variazione di volume.* Inversamente, ogniqualevolta questa condizione sarà soddisfatta, il massimo sarà raggiunto.



Il ragionamento di Carnot sul primato delle macchine reversibili

facciamo funzionare la macchina al contrario, se le macchine non avessero tutte lo stesso rendimento sarebbe possibile generare potenza motrice senza consumo di calorico e *una tale concezione è assolutamente contraria alla buona fisica; è una ipotesi inammissibile.*

Questo principio non deve mai essere perso di vista nella costruzione delle macchine a fuoco; esso ne costituisce la base fondamentale. Se non si può rispettarlo rigorosamente bisogna perlomeno scostarsene il meno possibile.

Ogni variazione di temperatura prodotta da cause diverse da una variazione di volume o da un'azione chimica (azione che, in via provvisoria, supponiamo non si verifichi qui) è necessariamente dovuta al passaggio diretto del calorico da un corpo più o meno caldo a uno più freddo. Questo passaggio ha luogo principalmente per contatto di corpi a temperature diverse: perciò un simile contatto deve essere per quanto possibile impedito. Certo non può essere evitato completamente; ma bisogna perlomeno fare in modo che la differenza di temperatura dei corpi posti a contatto sia trascurabile...

Mediante le nozioni stabilite finora, si può fare un confronto abbastanza preciso tra la potenza motrice del calore e quella di una caduta d'acqua. Tutte e due hanno un massimo che non si può oltrepassare, quali che siano, rispettivamente, la macchina che utilizza l'azione dell'acqua, e la sostanza tramite la quale si realizza l'azione del calore. La potenza motrice di una caduta d'acqua dipende dalla sua *altezza* e dalla quantità di liquido; quella del calore dalla quantità di calorico impiegata, e da ciò che si potrebbe chiamare, e noi chiameremo, l'altezza della sua caduta, cioè la differenza di temperatura dei corpi tra i quali avviene lo scambio di calorico. Nella caduta d'acqua, la potenza motrice è rigorosamente proporzionale alla differenza di *altezza* tra il serbatoio superiore e quello inferiore. Nella caduta del calorico, essa aumenta con la differenza di temperatura tra il corpo caldo e quello freddo, ma ignoriamo se sia proporzionale a questa differenza. ...

La potenza motrice del calore è indipendente dagli agenti approntati per realizzarla; la sua quantità è unicamente determinata dalle temperature dei corpi tra i quali si ha in ultima analisi il passaggio del calorico.

Se la macchina non funziona in modo ideale non se ne può ribaltare il funzionamento; dunque le macchine che sprecano i salti di temperatura devono avere un rendimento inferiore alle macchine ideali che hanno invece tutte lo stesso rendimento.

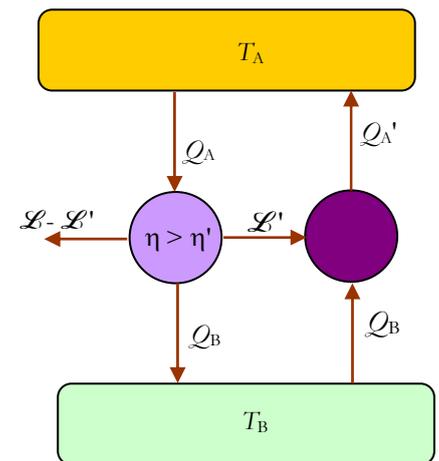
Carnot ipotizza una macchina che funzioni secondo il ciclo che porta il suo nome e che studieremo nei prossimi paragrafi (costituito da due isoterme e da due adiabatiche). La ragione della scelta sta tutta nel modello materialista della sua concezione del calore: il calorico non deve sfuggire dalla macchina per non essere disperso senza produrre effetto utile (pertanto saranno necessarie delle adiabatiche); il calorico deve passare dalla sorgente calda alla fase operativa senza cadere di livello per non perdere effetto utile (pertanto saranno necessarie delle isoterme).

Per passare dalla macchina a *calorico indistruttibile* alla macchina funzionante sulla conversione energia interna lavoro basta ripetere gli stessi ragionamenti utilizzando un motore del tipo indicato nella figura qui a lato. In essa viene rispettato il teorema di conservazione della energia e se si riproduce il ragionamento con Q_1 e Q_2 diversi ci si renderà conto che la dimostrazione del teorema di Carnot, basata su un presupposto errato, regge ugualmente a patto di ammettere che non si possa costruire una macchina che non *abbia bisogno anche della sorgente fredda* e questa indispensabilità viene esplicitamente richiamata da Carnot.

Nella parte finale del suo libretto Carnot esamina aspetti di natura tecnologica nel tentativo di vedere se sia possibile dopo aver puntato al rendimento teorico massimo realizzare macchine che permettano di minimizzare le perdite.

Vengono così scartate le macchine a solido o a liquido mentre viene compiuta una analisi dettagliata della possibilità di sostituire il vapor d'acqua con l'aria. E, a proposito di essa, Carnot sottolinea il vantaggio che si avrebbe utilizzando la combustione interna e prospetta la utilità di far comprimere il gas prima di immetterlo nel cilindro.

il motore termico astratto presenta forti analogie con il funzionamento delle macchine a caduta d'acqua



se anche si ammette un consumo di calore il ragionamento di Carnot continua a funzionare le macchine reversibili sono quelle di rendimento massimo

Infine si passa ad esaminare in dettaglio il rendimento delle macchine termiche reali attraverso il confronto tra l'effetto utile e l'effetto di riscaldamento prodotto dalla combustione del carbone. I risultati sono stupefacenti: se si prendono in esame i rendimenti delle macchine a fuoco migliori il loro rendimento non è superiore al 5%. Ma, dice Carnot, non si deve puntare solo al profitto immediato perché bisogna mettere in conto anche *la sicurezza, la solidità, la durevolezza della macchina, lo spazio disponibile, il basso costo di impianto.*

5.3.6 IL CONTESTO CULTURALE DEL CALORICO IN CUI OPERA CARNOT

Per comprendere come mai si presenti nella fisica il modello dei fluidi indistruttibili (il *calorico*, il fluido elettrico, l'etere luminifero, ...) bisogna partire dal fatto che nonostante il modello newtoniano sia di tipo corpuscolare e si tenti di applicarlo, per esempio, alla luce, i modelli a fluido si rivelano migliori per dar conto dei fenomeni.

La Fisica non si è ancora unificata intorno al concetto di energia e ogni disciplina fenomenica si crea il suo mondo.

Verso la fine del 700 *Joseph Black* sostiene che *il calore è un fluido privo di peso, invisibile, indistruttibile, che corpi diversi sono in grado di trattenere e "reggere" in modo diverso.* Black conduce esperimenti ed arriva ad elaborare i concetti di calore specifico e di calore latente che si prestano bene ad una interpretazione materialista.

Il calorico viene fuori per attrito come accade all'acqua quando si strizza un panno bagnato, la dilatazione dei corpi è legata all'allontanarsi reciproco delle particelle di calorico.

Lavoisier è un sostenitore delle teorie del calorico e pensa che per esso valga una sorta di legge di conservazione e quando in un corpo se ne accumula troppo (la temperatura come concentrazione del calorico) le sue particelle tendano ad allontanarsi e si abbiano così i processi di conduzione. La teoria del calorico viene utilizzata al posto del concetto di energia per spiegare i processi vitali e le trasformazioni.

All'inizio dell'800 *Benjamin Thompson*, conte di Rumford, tenta ripetutamente di demolire o consolidare la teoria del calorico attraverso una serie di esperimenti:

- tentativo di evidenziare, senza successo, differenze di peso in uno stesso corpo caldo o freddo
- tentativo di interpretare il calore sviluppato nella alesatura dei fusti di cannone in termini di asportazione del calorico: anche questo tentativo non riesce perché i trucioli di metallo risultano avere un calore specifico non dissimile dal blocco di metallo

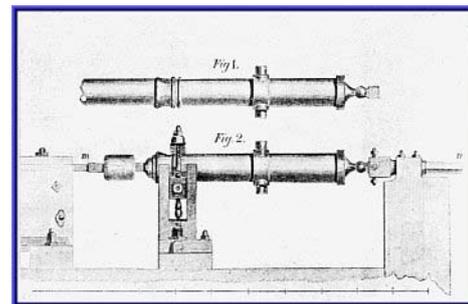
Gli esperimenti di *Benjamin Thompson* sono in contrasto con l'idea di conservazione del calorico ma non sono ritenuti sufficienti a demolire l'intera teoria anche se egli sostiene che qualcosa che sembra poter essere prodotto in maniera inesauribile mal si concilia con l'idea di sostanza materiale e sembra piuttosto doversi attribuire al movimento o alle vibrazioni.

Scrive Thompson: *“Trovandomi recentemente impegnato nel dirigere la foratura di cannoni nelle officine dell'arsenale di Monaco, fui sorpreso dal considerevolissimo grado di calore che in breve tempo un cannone di ottone acquista con la foratura, non-*



ché dall'ancora più intenso calore (assai superiore a quello dell'acqua bollente, come constatai sperimentalmente) dei trucioli metallici che il trapano separa dal cannone...

Donde proviene il calore effettivamente prodotto durante l'operazione meccanica suddetta? È esso fornito dai trucioli separati col trapano dalla massa solida del metallo? Se così fosse, allora secondo la moderna dottrina del calore latente e del calorico, la capacità termica dovrebbe risultare non soltanto modificata, ma la modificazione subita dai trucioli dovrebbe essere abbastanza grande per dare ragione di tutto il calore prodotto. Ma nessuna modificazione del genere erasi prodotta, poiché prendendo pesi uguali di questi trucioli e di sottili fettine dello stesso blocco di metallo separate per mezzo di una sega fine, e immergendo gli uni e le altre, alla stessa temperatura (quella dell'acqua bollente), in quantità eguali di acqua fredda, accertai che l'acqua nella quale erano immersi i trucioli non appariva né più né meno scaldata di quell'altra, nella quale erano immerse le fettine di metallo[...] mi pareva pertanto difficile, per non dire impossibile, formarmi l'idea di qualche cosa che non fosse il moto, che potesse essere generato e comunicato così come il calore era generato e comunicato nei miei esperimenti?'



5.4 Il secondo principio della termodinamica

5.4.1 IL II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

La *conservazione della energia* (primo principio della termodinamica) non pone alcun vincolo al corso delle trasformazioni purché il bilancio energetico non venga violato. Se questa fosse l'unica legge che pone vincoli al corso delle trasformazioni, il mondo sarebbe completamente diverso e *non esisterebbe la cosiddetta questione energetica* perché quando una qualche forma di energia viene utilizzata essa si trasforma in un'altra e basterebbe utilizzare quest'ultima come nuova risorsa energetica per non avere mai questioni di costo o di fonte.

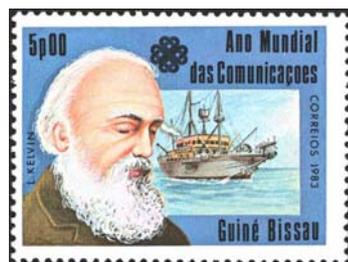
Come sappiamo le cose non vanno così: non possediamo automobili in grado di prelevare energia dall'aria che ci circonda, far funzionare il motore e cedere nuovamente l'energia prelevata attraverso gli attriti connessi al funzionamento dell'auto.

La genesi del II principio della termodinamica è tutta qui, nella presa d'atto che esistono trasformazioni spontanee e trasformazioni che, pur rispettando la conservazione dell'energia, non lo sono.



vietato dal II principio della termodinamica

non si può produrre lavoro con una macchina ciclica prelevando calore da una sola sorgente



William Thomson - Lord Kelvin per meriti scientifici (1824 - 1907)

Il II principio della termodinamica riferito alle macchine termiche



5.4.2 L'ENUNCIATO DI LORD KELVIN

La analisi dei meccanismi astratti che governano il funzionamento delle macchine termiche condusse *William Thomson* (più noto come Lord Kelvin) alla seguente conclusione:

Non è possibile realizzare un processo il cui unico risultato sia il raffreddamento di una sorgente calda e la completa conversione del calore ottenuto in lavoro.

La formulazione precisa del suo postulato che Kelvin utilizza per dimostrare il teorema di Carnot è la seguente:

*“È impossibile, ricorrendo ad operazioni materiali inanimate, derivare effetto meccanico da una qualsiasi porzione di materia, raffreddandola al di sotto della temperatura del più freddo tra gli oggetti circostanti?”.*³

Come si nota si tratta, una volta accettato il teorema di conservazione della energia, della stessa conclusione cui arriva Carnot nella citazione a proposito della *sana fisica*.

L'enunciato di Clausius del II principio riguarda i trasferimenti di calore e ne lasciamo la descrizione a Planck che ne diede una formulazione più precisa.

5.4.3 L'ENUNCIATO DI CLAUDIUS – PLANCK E I MECCANISMI DI COMPENSAZIONE

Vediamo come *Max Planck*, ricorda il suo approccio alla formulazione del secondo principio della termodinamica, in occasione del conferimento del premio Nobel nel 1920.

Ciò che sempre nella fisica mi ha interessato soprattutto, erano le grandi leggi generali, che hanno un significato per l'insieme dei processi naturali, indipendentemente dalle proprietà dei corpi che intervengono nei processi stessi... Per questo io rimasi affascinato in modo straordinario dai due principi della termodinamica.



³ Kelvin, *I principi della termodinamica*, in Opere a cura di E. Bellone, Utet

Ma, mentre il primo, cioè il principio di conservazione dell'energia, aveva un senso molto semplice e facilmente intelligibile e perciò non dava luogo a speciali spiegazioni, l'esatta intelligenza del secondo principio richiedeva uno studio accurato. Appresi questo principio nei miei ultimi anni di studio (1878) attraverso la lettura degli scritti di R. Clausius che mi avevano particolarmente colpito anche solo per la eccezionale chiarezza e per la forza di convinzione del linguaggio.

Clausius deduceva la prova del suo secondo principio dall'ipotesi che *"il calore non passa spontaneamente da un corpo più freddo ad uno più caldo"*. Questa ipotesi richiedeva una speciale spiegazione. Infatti, mediante essa non si esprime solamente che il calore non può passare direttamente da un corpo più freddo ad uno più caldo, ma anche che è assolutamente impossibile portare calore da un corpo più freddo ad uno più caldo anche attraverso un processo circolare convenientemente ideato, senza che sopravvenga nella natura un qualche altro cambiamento, che serve di compensazione e che ha la proprietà di non poter tornare indietro senza lasciare un altro cambiamento permanente. Solo se si prende come presupposto questo significato più ampio dell'ipotesi, è possibile ottenere la dimostrazione generale del II principio...

Nello sforzo di ottenere la massima chiarezza su questo punto, giunsi ad una formulazione dell'ipotesi che mi sembrò più semplice e più comoda, essa suona così: *"in nessuna maniera i processi di conduzione del calore possono tornare completamente allo stato iniziale"*. Con ciò si esprime lo stesso che nella espressione di Clausius senza che sia necessaria una speciale spiegazione; solo bisogna tenere il debito conto delle parole *in nessuna maniera e completamente*. Esse vogliono dire che, nel tentativo di far tornare il processo allo stato iniziale, si può usare qualsiasi mezzo, meccanico, termico, elettrico, chimico, solo alla condizione che dopo la fine dell'esperimento i mezzi usati si trovino esattamente nel medesimo stato in cui si trovavano all'inizio, quando sono stati presi per l'uso. È necessario che proprio dappertutto nella intera natura sia restituito lo stato iniziale del processo. Un processo che in nessuna maniera può essere completamente ricondotto indietro, io lo chiamai *naturale*, oggi viene detto *irreversibile*.

Tuttavia sembra che non sia stato definitivamente estirpato l'errore che si commette in una troppo stretta interpretazione della proposizione di Clausius e che io ho cercato di combattere indefessamente durante tutta la mia vita. Infatti, fino al giorno d'oggi, invece della precedente definizione della irreversibilità, incontro spesso la seguente: *"irreversibile è il processo che non può scorrere in direzione opposta"*. Questo non è sufficiente; giacché in principio si può molto bene pensare che un processo, il quale non può scorrere in direzione opposta, possa essere ricondotto, in qualche maniera, completamente allo stato iniziale, mediante un dispositivo convenientemente costruito. Su questo senso profondo della irreversibilità si fonda il fatto che il II principio della termodinamica possiede significato non solo per i fenomeni termici, ma anche per tutti i processi naturali di qualsivoglia specie.

In conformità alla precedente definizione, tutti i processi della natura si dividono in due classi: processi reversibili e irreversibili (io allora dicevo processi neutrali e naturali), sempre secondo che essi possano tornare completamente allo stato iniziale oppure no. Da ciò segue, e ciò è ora essenziale, che la decisione se un processo in natura è irreversibile o reversibile, dipende unicamente dalle condizioni dello stato iniziale e finale. Non è necessario saper nulla sulla specie e sul decorso del processo; giacché ciò che importa è solo se, partendo dallo stato finale, sia possibile oppure no ristabilire in qualsiasi maniera lo stato iniziale nella intera natura. Nel primo caso, quello dei *processi irreversibili* lo stato finale ha, in un certo senso, una distinzione rispetto a quello iniziale; la natura ha per esso una certa *predilezione*, per così dire. Nel secondo caso, quello dei processi reversibili, entrambi gli stati hanno uguali diritti.

Come misura della grandezza di questa preferenza risulta l'entropia di Clausius e come senso del II principio la legge che *in ogni processo della natura cresce la somma delle entropie di tutti i corpi partecipanti al processo, mentre nel caso limite, per un processo reversibile, rimane invariata.*⁽⁴⁾



Max Planck (1858-1947) il traghettatore della fisica dalle problematiche dell'800 alla fisica dei quanti



⁴ Max Planck, *Per la storia del quanto fisico d'azione*, in *Scienza, Filosofia e Religione*, Fabbri

5.4.4 LA TERMODINAMICA E IL MOTO PERPETUO

Il principio di Clausius (sul passaggio di calore dai corpi freddi a quelli caldi), l'enunciato di Kelvin e quello di Planck sono tutte formulazioni equivalenti del *II principio della termodinamica*.

La prima e la seconda legge vengono spesso enunciate in una forma che esclude la possibilità di realizzare la macchina del moto perpetuo:

il primo principio della termodinamica vieta il moto perpetuo di prima specie



il secondo principio della termodinamica vieta il moto perpetuo di seconda specie

- è impossibile realizzare una macchina in grado di produrre un moto perpetuo di I specie (*perpetuum mobile I*) cioè una macchina ciclica in grado di produrre lavoro senza ricevere energia da qualche altra sorgente.
- è impossibile realizzare una macchina in grado di produrre un moto perpetuo di II specie (*perpetuum mobile II*) cioè una macchina ciclica in grado di produrre lavoro attraverso il raffreddamento di una singola sorgente di calore (per esempio la terra o gli oceani, che sono enormi riserve di energia interna) senza trasmettere calore ad un corpo più freddo (per esempio, la atmosfera).

5.4.5 L'EQUIVALENZA DEI DIVERSI ENUNCIATI

I diversi enunciati del *II principio della termodinamica* sono apparentemente molto distanti: cosa c'entra la *spontaneità dei flussi termici* con la *necessità di una sorgente fredda* nel realizzare una macchina termica? Eppure la dimostrazione della equivalenza delle due leggi si ottiene in maniera molto semplice sfruttando la equivalenza logica secondo cui una proposizione diretta del tipo *se p allora q* è del tutto equivalente alla sua contronominale *se non q allora non p*.

Per la precisione si fa vedere che se non vale l'enunciato di Clausius non vale nemmeno quello di Kelvin e viceversa, se non vale quello di Kelvin non vale quello di Clausius; pertanto i due enunciati sono equivalenti.

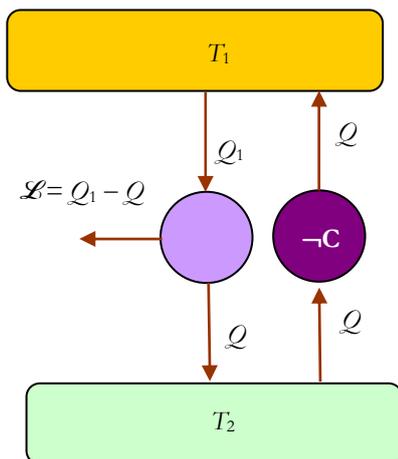
Incominciamo a far vedere che dall'enunciato di Kelvin segue quello di Clausius.

Supponiamo dunque che esista una *pompa di calore* in grado, senza produrre altri effetti e consumare energia, di far fluire del calore da una sorgente fredda ad una sorgente calda. Indicheremo questa macchina con $-C$ visto che essa viola l'enunciato di Clausius. Faremo vedere che se esiste $-C$ si può costruire $-K$ cioè una macchina ciclica in grado di trasformare integralmente il calore di una sola sorgente in lavoro.

Consideriamo due sorgenti a temperature T_1 e T_2 con $T_1 > T_2$ e ammettiamo che, per violazione dell'enunciato di Clausius il calore Q possa fluire spontaneamente da T_2 a T_1 .

Costruiamo una macchina termica (come in figura) basata sull'accoppiamento di due macchine. Una prima riceve la quantità di calore Q_1 e ceda una quantità di calore Q alla sorgente a temperatura T_2 . La seconda macchina, quella che viola l'enunciato di Clausius, pompa il calore Q dalla sorgente fredda a quella calda.

Si ottiene così un sistema che produce un lavoro $\mathcal{L} = Q_1 - Q$ convertendo integralmente il calore prelevato dalla sorgente T_1 e ciò equivale alla violazione dell'enunciato di Kelvin. Infatti la sorgente T_2 cede e riceve il calore Q e dunque è come se non ci fosse.



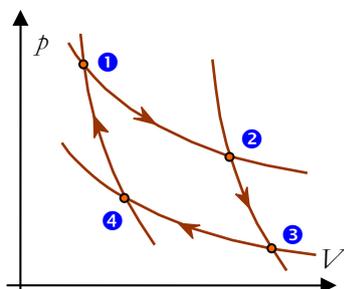
se si ammette l'esistenza di una macchina $-C$ si deve ammettere anche la esistenza di una macchina $-K$

La seconda parte della dimostrazione richiede di negare l'enunciato di Kelvin cioè ipotizzare l'esistenza di una macchina ciclica in grado di convertire integralmente il calore di una sola sorgente in lavoro. Anche in questo caso si deve costruire una macchina accoppiata. Provare.

5.5 Il ciclo di Carnot e l'entropia

5.5.1 LA DESCRIZIONE DEL CICLO DI CARNOT

Il ciclo noto come *ciclo di Carnot* è stato implicitamente proposto da Carnot nel suo modello di macchina ideale basata sul fatto che il processo di formazione del vapore *dovesse essere isotermico* per non sprecare salti di temperatura e che il processo di raffreddamento dovesse avvenire senza perdite di calorico e *fosse cioè adiabatico*.



Il ciclo di Carnot utilizza solo due sorgenti a temperatura diversa ed è composto da due isoterme e da due adiabatiche

In effetti il ciclo di Carnot è costituito da due espansioni isoterma e adiabatica e da due compressioni dello stesso tipo. Viene studiato perché si tratta di un ciclo relativamente semplice da analizzare il cui rendimento dipende esclusivamente dalle temperature T_1 e T_2 delle due sorgenti e, in virtù del teorema di Carnot sul rendimento delle macchine reversibili, si può poi affermare che qualsiasi altra macchina reversibile operante tra le stesse temperature debba avere lo stesso rendimento.

Il fluido operativo della macchina ideale di Carnot è un gas ideale. All'inizio del ciclo il fluido ha la stessa temperatura T_1 della sorgente calda e lo stato corrispondente è rappresentato dal punto 1 in figura. A contatto con la sorgente calda il gas si espande isotermicamente, riceve la quantità di calore Q_1 e raggiunge lo stato 2.

Di qui si espande adiabaticamente sino allo stato 3 e la sua temperatura diminuisce sino a T_2 , la temperatura del refrigerante. L'espansione è seguita da una compressione, ma essendo a contatto con il refrigerante, il gas viene compresso isotermicamente dalle forze esterne e si porta dallo stato 3 allo stato 4, cedendo la quantità di calore Q_2 . A questo punto, attraverso una compressione adiabatica la temperatura viene riportata al valore T_1 di partenza. il ciclo si chiude e il fluido di lavoro si riporta allo stato iniziale.

5.5.2 UNA PROPRIETÀ IMPORTANTE DEL CICLO DI CARNOT APRE LA STRADA ALLA DEFINIZIONE DELL'ENTROPIA

Se si analizza alla luce del primo principio della termodinamica il *ciclo di Carnot* si arriva a dimostrare che per esso vale una relazione di proporzionalità tra calore scambiato e temperatura assoluta delle due sorgenti:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \text{(III.5.3)}$$

Il rendimento teorico massimo è calcolabile attraverso il ciclo di Carnot

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{reversibile}}$$

La dimostrazione di questa importante relazione corrisponde ad un esercizio⁵ nel quale viene richiesto di saper calcolare il lavoro nelle isoterme e nelle adiabatiche oltre che conoscere le equazioni delle due trasformazioni.

Da questa proprietà, applicando il teorema di Carnot, ne seguono immediatamente altre due relative al rendimento delle macchine termiche:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\text{reversibile}} \quad \text{(III.5.5)}$$

Questo è un risultato estremamente importante perché corrisponde esattamente a quel limite superiore di rendimento di una macchina termica astratta che si era proposto di trovare Carnot.

⁵ Si vedano gli esercizi a fine capitolo

Il valore trovato dipende esclusivamente dal rapporto delle due temperature assolute e, come si vede dalla (III.5.5) fissata la differenza di temperatura tra sorgente e refrigerante si ottengono rendimenti diversi a seconda del valore di T_1 .

Tenendo conto del fatto che, solitamente, il valore di T_2 è fissato dalle limitazioni poste dalla temperatura ambiente vale la pena di esprimere il rendimento in funzione di T_2 e di ΔT ; così facendo si ottiene:

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{\Delta T}{T_2 + \Delta T} = \frac{1}{1 + \frac{T_2}{\Delta T}}$$



Dall'esame della relazione trovata si vede che per rendere prossimo a 1 il rendimento bisogna far tendere a 0 il rapporto $\frac{T_2}{\Delta T}$ e ciò si ottiene o facendo tendere T_2 a zero (ma ciò si scontra con la irraggiungibilità dello zero assoluto) o aumentando di molto la differenza di temperatura.

Per avere un ordine di grandezza dei vincoli posti dalla (III.5.5) prendiamo in esame il caso delle prime macchine a vapore: ipotizzando una temperatura del vapore di circa 120 °C e una temperatura di scarico determinata dall'ambiente (20° C) si ottiene come rendimento non superabile:

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{100}{120 + 273} \approx 0.25$$

I rendimenti reali erano nettamente più bassi ma, nonostante ciò, grazie a queste macchine si è realizzata la prima grande rivoluzione industriale perché, per la prima volta, si è potuto disporre di grandi energie localizzate e a costi di produzione relativamente bassi (soprattutto se confrontati con la energia di origine animale).

Se si considera una macchina irreversibile che operi tra le stesse temperature si avrà invece:

$$\eta_{\text{irr}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq \eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \text{ e da qui passando ai rapporti tra calore e temperatura:}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Se si ripristina la convenzione sui segni la relazione trovata diventa:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \tag{III.5.6}$$

5.5.3 LA DISUGUAGLIANZA DI CLAUSIUS E LA DEFINIZIONE DI ENTROPIA

Così come l'energia interna fornisce il bilancio delle trasformazioni con riferimento allo stato energetico, deve esistere una nuova funzione di stato in grado di informarci sul *grado di reversibilità* della connessione tra due stati diversi di un sistema termodinamico.

Il programma di ricerca di Rudolph Clausius culmina intorno al 1860 quando sono ormai state ben stabilite sia la conservazione dell'energia, sia la tendenza della energia stessa ad una sorta di disgregazione spontanea, disgregazione che si esplica particolarmente tutte le volte che si dà

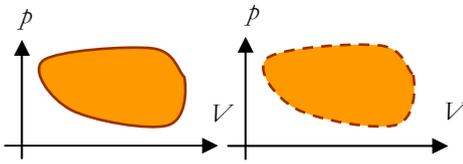


Rudolph Clausius (1822-1888)

luogo a scambi termici che non si accompagnino alla produzione di lavoro meccanico.

Clausius è convinto che il calore tenda a disgregare le strutture più o meno regolari che si stabiliscono su scala molecolare e pensa che sia questa la spiegazione della tendenza dei fenomeni naturali ad avvenire sempre secondo una stessa direzione.

È da considerazioni di questa natura che lo stesso Clausius arriva, ragionando astrattamente, a stabilire una importante disuguaglianza relativa al comportamento di un corpo che scambi calore con l'ambiente. Per la precisione Clausius dimostra che, *quando un corpo, attraverso un processo ciclico, ritorna nella configurazione di partenza la somma algebrica di tutti i calori scambiati divisi per le temperature a cui avvengono tali scambi è sempre uguale a zero per le trasformazioni reversibili e minore di zero per quelle irreversibili.*



La disuguaglianza di Clausius fa il bilancio degli scambi termici rapportati alla temperatura a cui avvengono e costituisce la premessa alle definizioni dell'entropia

$$\text{reversibile } \sum \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{irreversibile } \sum \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\sum \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \tag{III.5.7}$$

Ciò gli consente di introdurre, con un ragionamento analogo a quello con cui si definisce l'energia potenziale di definire una nuova grandezza, che egli chiamerà *entropia* con caratteristiche di *funzione di stato*.

Considerati due stati A e B di un sistema termodinamico uniti da due trasformazioni reversibili lungo due cammini diversi ① e ② si ha sempre:

$$\sum_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} + \sum_{B \rightarrow A} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

e pertanto:

$$\sum_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} = - \sum_{B \rightarrow A} \frac{\delta Q}{T} = \sum_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T}$$

ovvero la quantità $\sum_{A \rightarrow B}^{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T}$ non dipende dalla particolare trasformazione seguita ma solo dagli stati iniziale e finale.

Si può definire univocamente una nuova grandezza fisica (l'entropia di Clausius) ponendo per definizione:

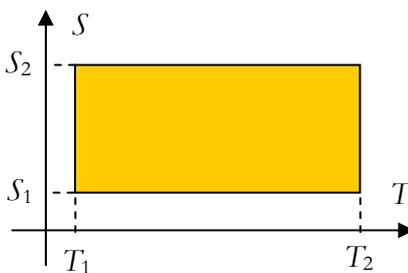
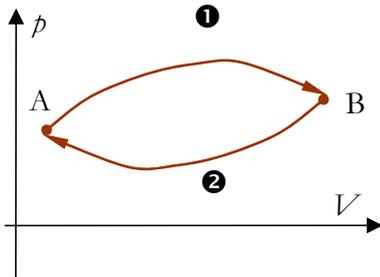
$$\Delta S = \sum_{A \rightarrow B}^{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T} \tag{III.5.8}$$

L'entropia aumenta quando un corpo riceve calore e diminuisce quando un corpo cede calore; ma la cosa interessante non è tanto questa, quanto piuttosto il fatto che nei sistemi isolati, cioè nei sistemi che non scambiano energia con un ambiente, le variazioni di entropia si compensano reciprocamente quando le trasformazioni sono reversibili, mentre danno luogo ad un bilancio positivo (crescita dell'entropia) quando le trasformazioni sono irreversibili.

Applicando la disuguaglianza precedente Clausius riesce a costruire una specie di scala del *grado di irreversibilità* di una trasformazione qualsiasi.

Il suo articolo del 1865 si conclude così:

“Cerchiamo ora di dare un nome appropriato ad S. Possiamo dire che S indica *il contenuto di trasformazione* del corpo, così come diciamo che la quantità U indica *il contenuto di calore e lavoro* del corpo stesso. Tuttavia, poiché sono dell'opinione che i nomi di quantità di questo



il ciclo di Carnot nel diagramma $S = f(T)$ è un rettangolo perché nel corso delle adiabatiche si ha $S = \text{cost}$ e nelle isoterme si ha $T = \text{cost}$

tipo, che sono così importanti per la scienza, debbano essere ricavati dai linguaggi antichi, al fine di introdurli senza modificazione nei linguaggi moderni, propongo di chiamare la grandezza S con il nome di *entropia* del corpo, partendo dalla parola greca $\eta\tau\rho\omicron\pi\eta$ che significa trasformazione. Intenzionalmente ho formato il termine *entropia* in modo da renderlo il più possibile simile ad *energia*; infatti entrambe queste quantità sono così strettamente connesse l'una all'altra dal punto di vista del loro significato fisico che mi pare utile una certa analogia anche nei loro nomi".⁽⁶⁾



5.5.4 L'ENTROPIA È UNA FUNZIONE DI STATO

Se si assume come punto di riferimento per la entropia un particolare stato del sistema che indichiamo per comodità con \bullet si potrà scrivere la entropia di un generico stato A come:

$$S_A = \sum_{\bullet \rightarrow A}^{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{III.5.9})$$

L'entropia di un sistema fisico è completamente determinata dallo stato del sistema e non dipende dal modo con cui il sistema ha raggiunto quello stato. Da questo punto di vista l'entropia assomiglia all'energia interna, e differisce dal calore e dal lavoro. Si dice anche che l'entropia è una *funzione di stato*.

Inoltre l'entropia di un sistema formato da due o più parti è uguale alla somma delle entropie delle parti componenti. Anche da questo punto di vista l'entropia assomiglia alla energia interna perché, in assenza di una interazione tra le parti costituenti il sistema, anche l'energia risulta essere una funzione di stato additiva.

Trattandosi di una funzione di stato, data una trasformazione qualsiasi (reversibile o irreversibile) che va da A a B per determinarne la variazione basterà applicare la definizione ad una opportuna e comoda trasformazione reversibile tra gli stessi stati.

5.5.5 L'ENTROPIA DI UN SISTEMA ISOLATO NON DIMINUISCE MAI

Consideriamo un sistema termodinamico che compia una trasformazione irreversibile che lo porti da uno stato A ad uno stato B. In virtù della disuguaglianza di Clausius:

$$\sum_{A \rightarrow B}^{\text{irr}} \frac{\delta Q}{T} + \sum_{B \rightarrow A}^{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T} < 0 \Leftrightarrow \sum_{A \rightarrow B}^{\text{irr}} \frac{\delta Q}{T} - \sum_{A \rightarrow B}^{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T} < 0 \Leftrightarrow \sum_{A \rightarrow B}^{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T} > \sum_{A \rightarrow B}^{\text{irr}} \frac{\delta Q}{T}$$

ma se teniamo conto della definizione di entropia otteniamo che:

$$\Delta S > \sum_{A \rightarrow B}^{\text{irr}} \frac{\delta Q}{T}$$

Poiché se la trasformazione è reversibile $\Delta S = \sum_{A \rightarrow B}^{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T}$ e si può scrivere,

in generale, che:

⁶ Ripreso dalla antologia a cura di E. Bellone, *Le leggi della termodinamica*, Loescher

La parola *energia* deriva da tardo latino *energia*, a sua volta dal greco *energeia*, usata da Aristotile nel senso di *azione efficace*, composta da *en*, particella intensiva, ed *ergon*, capacità di agire.

La parola *entropia* venne introdotta per la prima volta da Rudolph Clausius nel suo *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie (Trattato sulla teoria meccanica del calore)*, pubblicato nel 1864. In tedesco, *Entropie*, deriva dal greco *εν*, "dentro", e da *τροπή*, "cambiamento", "punto di svolta", "rivolgimento".

definizione di entropia alla Clausius

$$S_A = \sum_{\bullet \rightarrow A}^{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S \geq \sum_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T}$$

La relazione trovata va letta ed interpretata con attenzione; essa ci dice che la *variazione di entropia* di un sistema termodinamico durante una trasformazione qualsiasi è sempre maggiore o eguale della somma dei contributi *calore su temperatura* durante tale trasformazione.

Ma se adesso consideriamo un sistema isolato, cioè un sistema che non scambi calore con un ambiente esterno per esso si ha sempre $\delta Q = 0$ e pertanto si ottiene:



$$\Delta S_{\text{isolato}} \geq 0 \quad (\text{III.5.10})$$

e la disuguaglianza va interpretata con il segno = per le trasformazioni reversibili e con il segno > per quelle irreversibili.

La relazione trovata corrisponde ad una ennesima formulazione del II principio della termodinamica.

5.6 Variazioni di entropia per particolari trasformazioni

5.6.1 UN TERMOSTATO CEDE O RICEVE CALORE

In questo caso il conteggio è molto semplice; quando un *termostato a temperatura* T *scambia calore* (ricevendo o cedendo) una quantità di calore Q la sua entropia aumenta o diminuisce (a seconda della positività o negatività del calore) di una quantità $\frac{\Delta Q}{T}$

5.6.2 ESPANSIONE LIBERA DEL GAS PERFETTO

Si tratta della espansione di un gas perfetto che avviene nel vuoto (per esempio per diffusione) e in ambiente adiabatico. In quel caso sono nulli sia il lavoro compiuto, sia il calore e pertanto non si hanno nemmeno variazioni di energia interna.

Basta riferirsi al modello cinetico per rendersene conto, ma questo esperimento, compiuto da Joule ha costituito, agli albori della termodinamica, la prova della dipendenza di U esclusivamente dalla temperatura.

La trasformazione è chiaramente irreversibile (non si è mai visto un gas le cui molecole, da sole, si addensino improvvisamente in uno spazio più ridotto) e pertanto per calcolare la variazione di entropia ci riferiremo ad una espansione isoterma che realizzi lo stesso stato finale cioè in cui il volume passa da V_A a V_B , la temperatura non cambia e la pressione passi

$$\text{da } p_A \text{ a } p_B = p_A \frac{V_A}{V_B}.$$

$$\Delta S = \sum_{A \rightarrow B}^{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \sum \delta Q = \frac{1}{T} Q = \frac{1}{T} \mathcal{L} = n R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (\text{III.5.11})$$

Poiché $\frac{V_B}{V_A} > 1$ il logaritmo è positivo e dunque possiamo concludere che si ha un aumento di entropia del gas.

Se torniamo ora alla espansione libera, che è adiabatica, potremo dire che la variazione di entropia dell'ambiente è nulla e dunque la variazione di entropia totale del sistema (gas e ambiente) è positiva.

5.6.3 IL CASO DELLO SCAMBIO TERMICO

Consideriamo due blocchi A e B di massa m , fatti dello stesso materiale con calore specifico c e che si trovino a temperature T_1 e T_2 con $T_1 > T_2$. La scelta di usare corpi omogenei e della stessa massa ha solo una valenza semplificatoria per i conti.

Se li poniamo a contatto in un ambiente adiabatico il sistema si porterà ad una temperatura di equilibrio $T_e = \frac{1}{2} (T_1 + T_2)$ con una trasformazione irreversibile.

Per calcolare la variazione di entropia dobbiamo pensare ad una trasformazione reversibile mediata da infiniti termostati intermedi di temperature $T_1 - \delta t, T_1 - 2\delta t, T_1 - 3\delta t, \dots, T_e + \delta t, T_e$ durante i quali il corpo caldo ceda al termostato una quantità di calore $\delta Q = m c \delta T$.

$$\Delta S_A = \sum \frac{\delta Q}{T} = m c \sum \frac{\delta T}{T} = mc \ln \frac{T_e}{T_1} < 0$$

Il corpo B sarà posto a contatto con altri termostati di temperatura crescente da $T_2 + \delta T$ sino a T_e e si avrà

$$\Delta S_B = \sum \frac{\delta Q}{T} = m c \sum \frac{\delta T}{T} = mc \ln \frac{T_e}{T_2} > 0$$

La variazione di entropia dei due corpi risulta pari alla somma delle due variazioni: ⁷

$$\Delta S = mc \ln \frac{T_e^2}{T_1 T_2} = mc \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \quad (\text{III.5.12})$$

$$\text{Ma } \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} = \frac{(T_1 - T_2)^2 + 4 T_1 T_2}{4 T_1 T_2} = 1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4 T_1 T_2} > 1$$

Si conclude che anche in questo caso la variazione di entropia del sistema è positiva.

Si poteva pervenire ad un risultato analogo, in maniera *un po' ardita* in questo modo esposto dallo stesso Clausius in qualche scritto di natura divulgativa: ⁸

Possiamo scrivere che:

$$\Delta S = \Delta S^{(A)} + \Delta S^{(B)}$$

In accordo con la convenzione sui segni, avremo che $Q^{(A)} = -Q$ e che $Q^{(B)} = Q$, poiché il primo corpo cede calore e il secondo lo riceve.

Dopo il contatto la temperatura dei due corpi cambia e si stabilisce l'equilibrio ad una temperatura intermedia T_e con $T_2 < T_e < T_1$.

Se indichiamo con $T^{(A)}$ e $T^{(B)}$ i valori medi delle temperature dei due corpi nel corso della trasformazione avremo:

$$T^{(A)} = T_1 - \Delta T_1 \text{ e } T^{(B)} = T_2 + \Delta T_2.^9$$

Pertanto la variazione di entropia del sistema vale:

$$\Delta S = \frac{Q^{(A)}}{T^{(A)}} + \frac{Q^{(B)}}{T^{(B)}} = \frac{-Q}{T^{(A)}} + \frac{Q}{T^{(B)}} = \frac{Q(T^{(A)} - T^{(B)})}{T^{(A)} T^{(B)}}$$

Ma $T^{(A)} - T^{(B)} > 0$ e $Q > 0$, pertanto anche $\Delta S > 0$.

⁷ Ricordare che la somma dei logaritmi è pari al logaritmo del prodotto (i logaritmi sono degli esponenti)

⁸ Soprattutto se non si fa riferimento alle temperature medie delle due trasformazioni come si faceva anche nella versione 4 del testo.

⁹ Si indica con $T^{(A)}$ e con $T^{(B)}$ la temperatura media a cui avviene lo scambio termico in modo di poter applicare la definizione di entropia (trasferimento isotermico). Si osservi che, anche se la temperatura finale del sistema è la stessa non si può dire lo stesso dei due valori medi di temperatura.

Il rendimento del motore termico reale

5.6.4 IL MOTORE REALE È DISSIPATIVO E IRREVERSIBILE

Qualunque motore reale presenta delle perdite e, inoltre, le trasformazioni termodinamiche che lo caratterizzano sono irreversibili. Di conseguenza, durante un ciclo:

$$\eta < 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Il rendimento di un motore termico reale è sempre minore di quello di una macchina di Carnot operante tra le stesse temperature, cioè:

$$\eta < \eta_{\text{Car}}$$

Esiste una differenza di fondo tra un motore elettrico e un motore termico o un altro tipo di motore meccanico. In sede progettuale, per questi ultimi, si cerca di avvicinarne il rendimento al limite del 100% e sebbene tale limite sia irraggiungibile possiamo avvicinarci ad esso riducendo le perdite.

In sede di *progetto di una macchina termica* invece, il modello di riferimento non è il rendimento del 100% ma una macchina di Carnot operante tra le stesse temperature. Ne segue che il fattore decisivo è l'innalzamento della temperatura della sorgente calda e l'abbassamento della temperatura della sorgente fredda. Naturalmente anche la riduzione delle perdite ha la sua importanza, ma il fattore decisivo è l'innalzamento della differenza di temperatura tra riscaldatore e refrigerante.

5.6.5 LE PRIME MACCHINE TERMICHE

I primi motori termici, dopo gli esperimenti di Papin in Francia nel corso del 600, si sviluppano in Inghilterra tra la fine del 600 e il primo 700.

Come si è già detto la prima esigenza che si tenta di risolvere è quella del sollevamento dell'acqua (per svuotare le miniere di carbone o per far funzionare i mulini ad acqua) e la prima macchina, quella inventata da *Thomas Savery* (1650-175) sarà chiamata *l'amica del minatore*.

Si tratta di una macchina collocata sul fondo della miniera senza parti mobili formata da un cilindro metallico collegato ad una caldaia a vapore e da un tubo che pesca nell'acqua da pompare e che termina al livello del terreno in superficie.

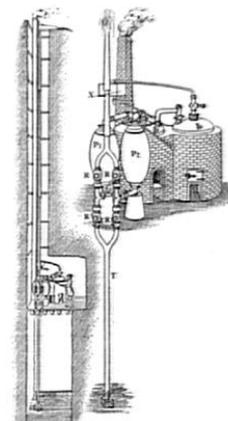
Grazie all'apertura di una valvola (C) il cilindro, originariamente pieno di vapore viene raffreddato: ciò determina la condensazione del vapore che fa bruscamente scendere la pressione all'interno.

Se si apre la valvola (D) di comunicazione con il tubo di pescaggio l'acqua viene risucchiata nel cilindro dalla pressione atmosferica.

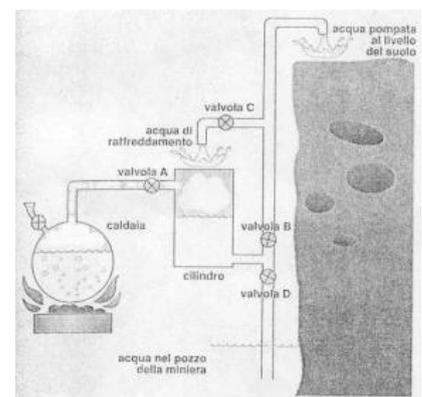
A questo punto si chiude (D) e si aprono le valvole (A) di comunicazione con la caldaia e (B) di comunicazione con il tubo di risalita. Il vapore ad alta pressione entra nel cilindro espellendone l'acqua che viene spinta dalla pressione elevata sino alla superficie. Quando il vapore ha riempito il cilindro si ricomincia.

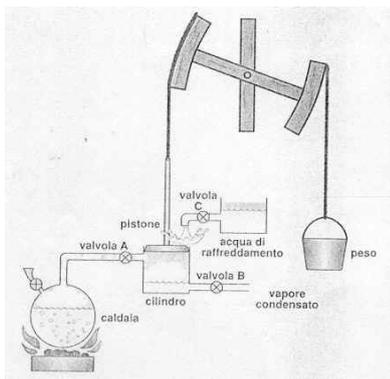
Per poter sollevare molto in alto l'acqua occorre pressioni elevate e ciò comportava il rischio di esplosioni.

La *macchina di Newcomen* fu la prima macchina termica di grande impiego nel corso del 700 e rispetto a quella di Savery aveva le seguenti innova-

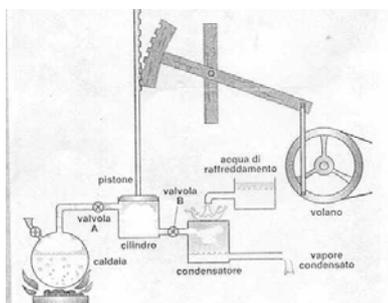


l'amica del minatore di Savery era una pompa aspirante premente basata sull'uso del vapore

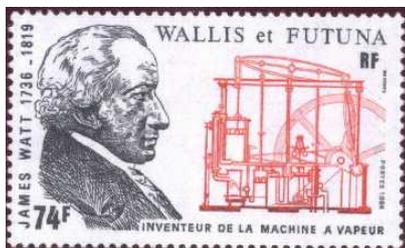




macchina di Newcomen: la pressione atmosferica premeva un pistone in un cilindro svuotato dalla condensazione del vapore



nella **macchina di Watt** il condensatore si separa dal cilindro per aumentare il rendimento e si produce moto circolare attraverso un ingranaggio a manovella



isolare il cilindro

separare il condensatore

zioni: possedeva un pistone e la fase operativa era appunto data dai movimenti del pistone, lavorava a bassa pressione perché la fase attiva corrispondeva alla discesa del pistone ed essa veniva compiuta dalla pressione atmosferica che spingeva il pistone a causa del vuoto prodotto nel cilindro dalla condensazione del vapore.

La *macchina a vapore di Watt* nasce da un perfezionamento di quella di Newcomen e l'elemento di grande novità che determina un netto aumento di rendimento consiste nella scelta di separare la fase di condensazione del vapore facendola avvenire fuori dal cilindro in modo che non ci sia più l'enorme spreco energetico connesso ai continui riscaldamenti e raffreddamenti del cilindro. Il cilindro viene addirittura mantenuto costantemente caldo da una camicia di vapore mentre la condensazione del vapore avviene in una camera separata mantenuta costantemente fredda.

5.6.6 IL BREVETTO DELLA MACCHINA A VAPORE

A. D. 1769. N. 913. *Macchine a vapore ecc.* Descrizione del brevetto di Watt. A tutti coloro, alla vista dei quali questo scritto perverrà, io, James Watt, di Glasgow in Iscozia, commerciante, invio il mio saluto.

Conciossiacosachè Sua Altissima Maestà Re Giorgio III, con sua lettera di brevetto recante il sigillo di Gran Bretagna, in data 5 gennaio dell'anno nono del regno di Sua Maestà, a me, il nominato James Watt, diede permissione, potestà, privilegio ed autorizzazione, che io, il nominato James Watt, i miei esecutori, amministratori ed incaricati, siamo autorizzati, per un determinato numero di anni, ad utilizzare, esercire e vendere il mio "*Metodo nuovamente trovato per la riduzione del consumo di vapore e di combustibile nelle macchine a fuoco,*" e ciò dovunque in quella parte del regno di Gran Bretagna che vien nominata Inghilterra, nel territorio del Galles, nella città di Berwick sul Tweed ed inoltre nei possedimenti e nelle colonie di Sua Maestà; ed io, il nominato James Watt, vengo obbligato, nella suddetta lettera di brevetto, a fornire, con firma e sigillo, un'accurata descrizione dell'essenza della mia invenzione, che deve venir registrata presso la Cancelleria Superiore di Sua Maestà, entro quattro mesi dalla data della lettera di brevetto sopra nominata;

si sappia dunque che, in adempimento all'obbligo ed alla deliberazione anzidetti, io, il nominato James Watt, dichiaro che quanto segue costituisce un'accurata descrizione della mia scoperta di cui è questione, e del modo e della maniera nei quali la stessa fu eseguita.

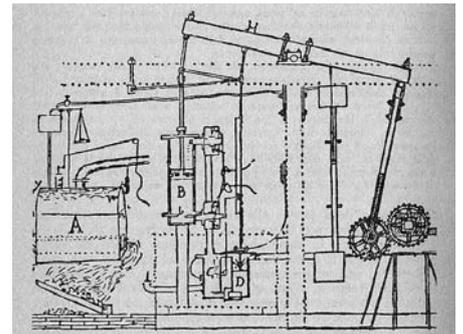
Il mio procedimento per la riduzione del consumo di vapore e, di conseguenza a ciò, del combustibile nelle macchine a fuoco, si basa sui seguenti principi.

- Anzitutto, il recipiente nel quale devono trovare applicazione le forze del vapore per azionare la macchina, e che nelle usuali macchine a fuoco viene detto cilindro del vapore, ma che io chiamo invece cassa di vapore, deve venir mantenuto, per tutto il tempo che la macchina lavora, ad una temperatura tanto alta quant'è quella del vapore all'ingresso, e ciò si otterrà in primo luogo con il circondare la cassa con un mantello di legno o di qualche altra sostanza che conduca male il calore, in modo che, in secondo luogo, si possa mettere attorno ad essa vapore o qualche altro corpo riscaldante, ed in terzo luogo che né acqua né altro corpo a temperatura più bassa del vapore abbia ad entrare nella cassa o venir in contatto con essa.
- Secondariamente, in queste macchine, che lavorano con condensazione parziale o totale, il vapore dev'essere addotto nei recipienti adibiti alla condensazione, che sono separati dalla cassa o dal cilindro del vapore e vengono collegati a questi solo per qualche istante. Indico questi recipienti con il nome di condensatori, e questi, mentre la macchina lavora, devono essere mantenuti, mediante acqua o altri corpi freddi, almeno tanto freddi quanto l'aria che circonda la macchina.
- In terzo luogo, non appena l'aria, o altri vapori elastici non condensati dal freddo dei condensatori, abbiano a disturbare l'andamento della macchina, questi devono essere allontanati, con l'impiego di pompe trascinate dalla macchina stessa, o in altro modo, dalla cassa di vapore o dai condensatori.

- In quarto luogo, io mi propongo di impiegare la forza di espansione del vapore per azionare gli stantuffi o quanto altro venga adoperato in luogo di questi, nello stesso modo nel quale si utilizza ora nelle macchine a fuoco usuali la pressione atmosferica. Nei casi in cui non sia disponibile l'acqua fredda nella quantità necessaria, le macchine possono venir azionate da questa sola forza a vapore, lasciando uscire all'aria libera il vapore, dopo che questo ha compiuto il suo lavoro.
- In quinto luogo, nei casi in cui si desidera ottenere un moto di rotazione attorno ad un asse, dò alla cassa di vapore la forma di un anello cavo ovvero di canali circolari, con entrate ed uscite apposite per il vapore, e monto gli stessi sopra un asse orizzontale, come le ruote dei mulini ad acqua. Negli stessi è prevista una serie di valvole, che consentono ad un corpo di scorrere entro i canali in una sola direzione. In queste casse di vapore sono posti dei pesi, che riempiono in parte i canali, e che vengono mossi dentro a questi nel modo ancora da indicare. Quando il vapore viene immesso in questa macchina fra quei pesi e le valvole, esso esercita su entrambi una uguale pressione, così che esso solleva il peso da una parte della ruota e, in seguito alla reazione operante contro le valvole, pone in rotazione la ruota, poiché le valvole si aprono in quella direzione secondo la quale è stato spinto il peso, e non nell'opposta. Mentre la cassa del vapore ruota, essa viene alimentata con vapore dalla caldaia, e quel vapore, che già ha fornito il suo lavoro, può venir condensato oppure scaricato nell'aria libera.
- In sesto luogo, intendo adoperare in taluni casi un certo grado di freddo, che possa comunque non trasformare il vapore in acqua, ma soltanto addensarlo notevolmente, così che la macchina funzioni per le espansioni e contrazioni alternative del vapore. Infine, per la tenuta dei cilindri o di altre parti della macchina all'acqua ed al vapore, adopero, anziché l'acqua, l'olio, le sostanze resinose, il grasso animale, il mercurio ed altri metalli allo stato fuso.

ruolo attivo del vapore

produzione di moto circolare per far funzionare le macchine e non solo le pompe



Macchina di Watt in uno schizzo del 1791 con sulla destra il meccanismo di produzione del moto circolare dal moto alternativo

La macchina a vapore segna un deciso salto di qualità sul piano del rendimento i vantaggi sono così sensibili che Watt e il suo socio Boulton fondano una società che offre gratuitamente le proprie macchine. Gli industriali dovranno solo pagare il 30% di quanto risparmiarono rispetto alle spese con le macchine di Newcomen. Watt e Boulton diventeranno ricchissimi e dovranno spendere una parte della vita a rincorrere le cause intentate da chi cercherà di dichiarare illegittimi i contratti o di imitare la macchina.

5.6.7 LE TURBINE DEI GRANDI IMPIANTI DI ENERGIA

Negli aerei a reazione e nei grandi impianti di produzione della energia elettrica si utilizzano le *turbine a gas* e le *turbine a vapore*: nelle prime la combustione avviene all'interno mentre nelle seconde la produzione del vapore è separata.

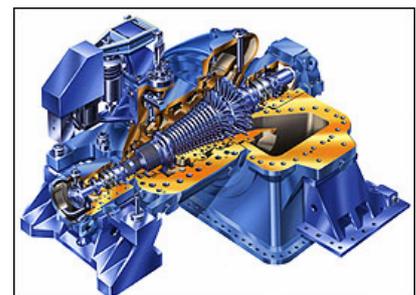
Nelle turbine a vapore il vapore si espande e acquista una elevata velocità che consente di mettere in moto delle pale rotanti sagomate in modo di sfruttare il movimento a reazione. Si raggiungono potenze dell'ordine delle decine e centinaia di MW lavorando a pressioni intorno alle 100 atm e con vapore tra i 200 e i 400 °C. Il rendimento è molto elevato e oscilla tra il 40 e il 50%.

La temperatura di uscita prescelta è ancora abbastanza alta perché facendo scendere molto la temperatura calerebbero anche pressione e densità e ciò determinerebbe la necessità di operare con impianti di enormi proporzioni.

Si preferisce pertanto operare con vapore in uscita ancora a qualche atmosfera ed utilizzarlo poi per altri scopi in forma di energia termica (acqua calda).

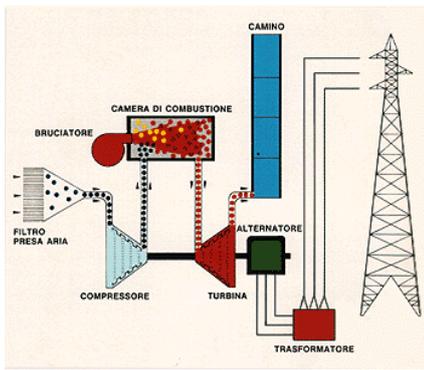


caldaia di una centrale a vapore



spaccato di una turbina a vapore

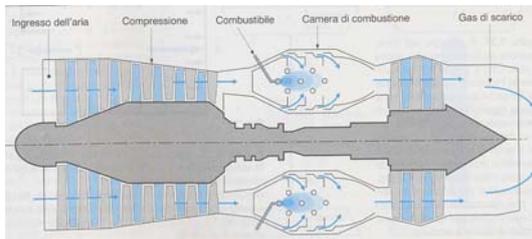
5.6.8 MOTORE A SCOPPIO



schema di una centrale a gas

Il motore a scoppio è un motore a combustione interna ed è stato inventato per la necessità di disporre di motori più piccoli e mobili. Quindi mentre la macchina a vapore ha prodotto dapprima le centrali di produzione di energia meccanica annesse alle fabbriche e poi i grandi motori per navi e treni, il motore a combustione interna è stato il protagonista dello spostamento veloce e più libero sulle piccole distanze (automobile e poi aereo).

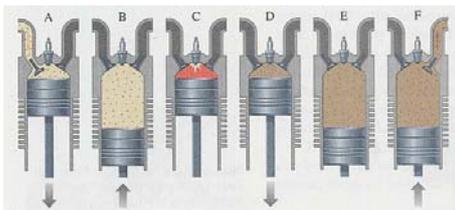
Il motore a scoppio è stato inventato poco più di un secolo fa nel 1876 dall'ingegnere tedesco Otto. Funziona secondo un ciclo a 4 tempi (aspirazione, compressione, scoppio e fase di lavoro, espulsione dei gas di scarico) la fase operativa è solo la terza (e ciò ci spiega la preferenza per il 4 cilindri e la presenza di un volano per rendere armonico il funzionamento).



spaccato di una turbina per aereo: la turbina mette in rotazione il compressore e l'aria compressa si unisce al combustibile producendo gas ad alta pressione e velocità che fa ruotare la turbina; questa a sua volta espelle i gas ad alta velocità producendo il moto a reazione

Il motore è formato da un cilindro in cui può scorrere un pistone la cui tenuta è assicurata da anelli in acciaio (*fasce elastiche*). In corrispondenza della testata del cilindro si trovano due valvole con sede conica la cui apertura e chiusura sono comandate meccanicamente dal movimento del pistone. Sempre in corrispondenza della testata si trova un dispositivo (candela) che, al momento opportuno, cioè quando il pistone si trova nella condizione di massima compressione, fa scoccare una scintilla che a sua volta fa esplodere la miscela di combustibile e comburente già altamente compressa e calda.

Per quanto riguarda le caratteristiche del ciclo esso può essere schematizzato così:



- A. la valvola di aspirazione si apre, il pistone scende e aspira la miscela di aria e benzina che è stata miscelata e miniaturizzata nel carburatore. La temperatura è quella ambiente (300 K)
- B. Il pistone ha raggiunto il punto inferiore, la valvola di aspirazione si chiude e la miscela viene compressa adiabaticamente. La condizione di adiabaticità è garantita dalla rapidità del processo. Al termine di questa fase è stato raggiunto il punto morto superiore. La pressione è dell'ordine di 1 MPa, il rapporto di compressione è tra 6 e 8 mentre la temperatura è arrivata intorno ai 900 K.
- C. e D. Scocca la scintilla; la miscela esplosa, la pressione sale a 5 MPa e la temperatura sui porta a 2500 K Il pistone inizia a scendere mentre i gas si espandono adiabaticamente. In questa fase il motore fornisce energia meccanica.
- E. e F. Raggiunto il punto morto inferiore si apre la valvola di scarico la pressione scende a valori di poco superiori a quella atmosferica e il pistone risale espellendo i gas combusti la cui temperatura è intorno ai 1100 K

Dai dati che sono stati forniti si vede subito la presenza di un numero molto elevato di sprechi (in particolare la temperatura dei gas di scarico). Si tratta di un limite non eliminabile e ad esso si aggiunge la necessità di raffreddare, per esigenze meccaniche e di lubrificazione il cilindro e ciò comporta grosso modo la asportazione di 1 J per ogni J di energia meccanica prodotta.

In sintesi la situazione, in termini di rendimento è la seguente: il rendimento massimo relativo al ciclo teorico ¹⁰ dipende essenzialmente dal rapporto di compressione; esso viene poi decurtato per tener conto del fatto che il ciclo reale si discosta quanto a forma da quello ideale (le due adiabatiche tali non sono) e per tener conto della forma e delle caratteristiche geometriche della camera di scoppio.

Si arriva così a valori compresi tra 0.35 e 0.45. Questo valore si abbassa ulteriormente per le perdite di origine meccanica (attrito degli organi ausiliari, pompaggio del lubrificante e dei liquidi di raffreddamento) e si arriva a valori compresi tra 0.27 e 0.40.

Il ciclo ideale presenta l'andamento qui a lato: da 1 a 2 si ha l'aspirazione, da 2 a 3 la compressione adiabatica, da 3 a 4 l'esplosione, da 4 a 5 l'espansione adiabatica, da 5 a 6 l'apertura della valvola di scarico e da 6 a 7 la espulsione dei gas. Dopo di che il ciclo ricomincia.

Il ciclo reale del motore Otto è invece del tipo indicato qui a lato dove si tiene conto che i gas in fase di espulsione hanno una pressione maggiore che in aspirazione, del fatto che la esplosione non è una isocora e che le due adiabatiche non sono adiabatiche reversibili.

5.6.9 MOTORE DIESEL

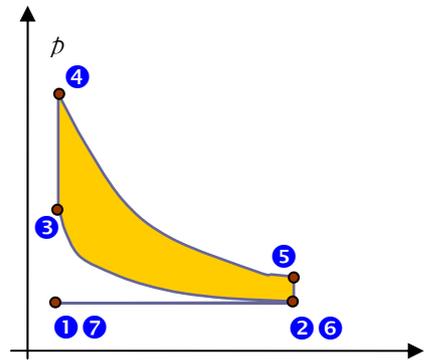
E' un motore progettato cercando di avvicinarsi al ciclo di Carnot attraverso reazioni non esplosive che si avvicinino di più alla idea di reversibilità.

Rudolph Diesel proveniva da studi approfonditi di termodinamica ed aveva lavorato particolarmente sulle macchine frigorifere. Si pose l'obiettivo di realizzare una macchina termica che si basasse sui principi generali enunciati da Carnot (indipendenza dal fluido, ricerca della reversibilità, ciclo con due isoterme e due adiabatiche).

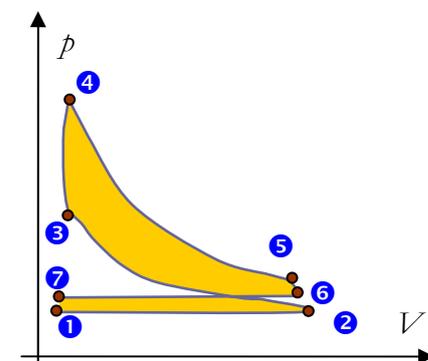
La difficoltà principale era quella di realizzare le isoterme perché durante la compressione i gas spontaneamente si riscaldano e durante l'espansione si raffreddano. Diesel pensò ad una soluzione basata sulla separazione di aria e combustibile. La compressione adiabatica doveva avvenire con molta aria e doveva essere caratterizzata da un rapporto di compressione molto elevato. In questo modo l'aria avrebbe raggiunto una temperatura molto elevata. A questo punto si sarebbe dovuto iniettare il combustibile in maniera graduale in modo di produrre una espansione caratterizzata da temperatura costante grazie alla combustione associata alla espansione.

Diesel brevettò la sua idea nel 1892 prescindendo da problemi di natura tecnologica e ipotizzando, per esempio di poter arrivare a 250 atm di pressione con temperature di 800°C e di poter realizzare la espulsione dei gas a temperatura ambiente. Ciò avrebbe determinato un rendimento teorico del 73%, ma una macchina del genere si rivelò presto non realizzabile: per esempio per realizzare un abbassamento di temperatura così forte servirebbero corse molto elevate del pistone (per questa ragione nel motore a scoppio i gas escono a 800°).

Si dovette rinunciare a molte delle ipotesi anche se l'idea base (quella di lavorare a pressioni elevate e di iniettare il combustibile gradualmente



Il ciclo di Otto ideale e quello reale in cui le due fasi di aspirazione ed espulsione avvengono necessariamente a temperature diverse



Il ciclo Diesel ideale

¹⁰ La sua determinazione viene eseguita come esercizio in uno dei prossimi paragrafi

dopo la compressione) rimase e consentì di realizzare una macchina di rendimento più elevato in grado di far funzionare particolarmente motori grandi.



Rudolph Diesel (1858-1913) nel suo laboratorio officina con il primo motore realizzato

Il prototipo venne realizzato nel 1897 e nel giro di poco tempo i *motori Diesel* furono utilizzati per la navigazione. Il ciclo del motore è indicato nella figura qui a lato: le pressioni di compressione sono di 40-50 MPa e durante la combustione crescono di altri 10 MPa il che significa che il tratto tra 3 e 4 non è orizzontale e dunque si può considerare isobaro solo in prima approssimazione. Le temperature di fine corsa raggiungono i 1300 K mentre la temperatura di combustione è leggermente più bassa di quanto non accada nel motore a scoppio. L'altro vantaggio del motore Diesel è la sua capacità di lavorare con combustibili meno nobili di quanto non serva per il motore a scoppio.

5.6.10 PROBLEMATICHE AMBIENTALI E QUESTIONE ENERGETICA

Da quando ha incominciato a farsi strada nel mondo la coscienza del carattere limitato delle riserve di combustibili fossili è cresciuta pian piano una cultura dell'*uso ottimale della energia*, dove per uso ottimale si intende quello che avviene tenendo conto del messaggio che ci invia il II principio della termodinamica.

L'*energia* si conserva, ma nelle sue trasformazioni degrada da forme più nobili (in grado di produrre trasformazioni di ogni tipo) a forme meno nobili (meno pregiate rispetto alla capacità di produrre trasformazioni).

Ci spieghiamo con un esempio elementare (ma molto chiaro) di *cattivo uso della energia*: *il riscaldamento domestico dell'acqua per via elettrica*.

L'energia elettrica distribuita nelle abitazioni proviene da una serie di processi con rendimento minore di 1 e, in alcuni casi, molto minori di 1.

Energia chimica \Rightarrow Energia meccanica: $\eta = 0.3$

Energia meccanica \Rightarrow Energia elettrica: $\eta = 0.9$

Trasporto dell'energia elettrica: $\eta = 0.95$

Conversione della energia elettrica in calore a bassa temperatura con perdite verso l'ambiente: $\eta = 0.9$

L'intero processo ha un rendimento pari a $0.3 \times 0.9 \times 0.95 \times 0.9 \approx 0.21$

Dunque, a fronte di 100 J di energia presenti in *forma nobile* nel combustibile fossile ci ritroviamo 21 J di energia interna nell'acqua calda. Il resto è stato disperso nell'ambiente. Alla fine i 100 J ci sono ancora, da qualche parte sulla terra, ma non sono più utilizzabili.

Tutta l'energia con cui veniamo in contatto deriva direttamente o indirettamente dal Sole. C'è un numero da tenere presente per discutere di questione energetica: *la costante solare*. La Terra, negli strati alti della atmosfera viene investita da un flusso di energia, sotto forma di *radiazione elettromagnetica*, di circa 1350 W/m^2 .

Questo numero è in grado di darci molte informazioni: se lo moltiplichiamo per l'area di una circonferenza di raggio pari al raggio terrestre otteniamo la quantità di energia al secondo che colpisce la Terra; se lo moltiplichiamo per la superficie di una sfera di raggio pari alla distanza Terra – Sole (150 milioni di km) otteniamo la potenza di emissione del Sole. Nel primo caso si ottiene $1.7 \times 10^{17} \text{ W}$, nel secondo $3.8 \times 10^{26} \text{ W}$.

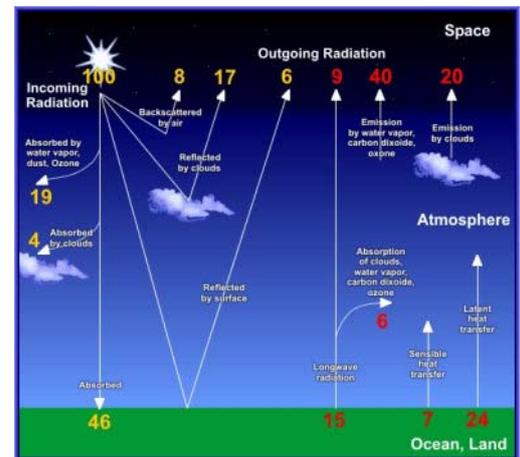
E' interessante confrontare questo dato con la *vita stimata del sistema solare* e calcolare quanta energia di massa ha sino ad ora consumato il Sole e confrontarla con la massa solare.

La *energia che ci arriva dal Sole* viene riflessa direttamente dalla atmosfera per il 31%, viene assorbita e poi riemessa come radiazione termica per il 14%. Il restante 55% arriva sulla Terra. Il 9% viene riflessa direttamente verso lo spazio (in particolare dagli oceani), il 16% viene assorbito, il 30% entra nei processi di evaporazione delle acque, lo 0.1 % entra nei processi di fotosintesi e lo 0.3% entra nella circolazione marina e atmosferica.

I consumi energetici attuali legati alla attività umana sono dell'ordine di 10^{13} W e dunque valgono solo per una parte su 20'000 di ciò che ci arriva dal Sole; ma tutto ciò non ci deve tranquillizzare eccessivamente per due ragioni:

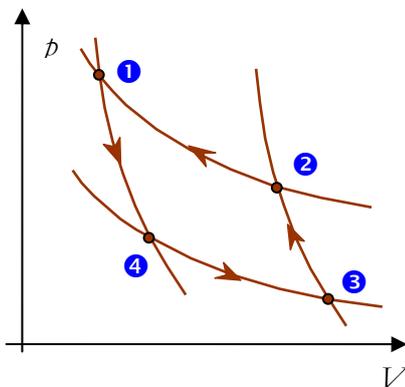
- il grado di consumo delle risorse energetiche fossili continua a crescere ad un ritmo esponenziale. Basti un dato: rispetto alla fase pre-industriale la presenza di CO₂ in atmosfera è aumentata del 30% e la CO₂ è la principale responsabile dell'effetto serra.
- piccole modifiche negli equilibri percentuali del bilancio energetico Sole Terra (legate essenzialmente all'effetto serra) sono in grado di determinare rotture negli equilibri, come si sta già osservando a livello climatico.

Chiudo il paragrafo con il planisfero dei consumi energetici affinché il lettore possa svolgere autonomamente qualche riflessione sugli squilibri nell'uso della energia guardando ai paesi in situazione di sottosviluppo e alle due bombe demografiche costituite dall'India e dalla Cina. Ognuno tragga le sue conclusioni.



5.7 Frigoriferi e pompe di calore

5.7.1 COSA SUCCEDDE SE SI PERCORRE IL CICLO IN SENSO ANTIORARIO?



Il ciclo di Carnot in senso inverso

Il *ciclo di Carnot* è reversibile e, pertanto, si può percorrerlo in senso inverso: vediamo cosa accade all'energia in questo caso.

Supponiamo che il fluido operativo nello stato 1 si espanda adiabaticamente sino allo stato 4. A questo punto la temperatura del fluido è pari a quella del refrigerante T_2 e il fluido operativo viene lasciato espandere isotermicamente sino allo stato 3. In questa fase si compie un lavoro di espansione e viene sottratta alla sorgente fredda la quantità di calore Q_2 .

Dallo stato 3 il gas viene portato allo stato 2 per compressione adiabatica e la sua temperatura cresce sino a raggiungere quella della sorgente calda. Infine, il fluido operativo viene portato dallo stato 2 allo stato 1 mediante una compressione isoterma mediante un lavoro compiuto da forze esterne. Durante questa fase viene ceduta alla sorgente calda una quantità di calore Q_1 .

5.7.2 IL BILANCIO ENERGETICO DEL CICLO

Il processo di conversione energetica è visualizzato in figura. Come abbiamo già osservato, quando un ciclo viene percorso in senso antiorario il lavoro è negativo, abbiamo a che fare cioè non con un motore ma con una macchina cui bisogna fornire energia meccanica.

In base al primo principio della termodinamica avremo:

$$Q_1 + Q_2 = \mathcal{L}$$

dove però $Q_1 < 0$, $Q_2 > 0$ e $\mathcal{L} < 0$

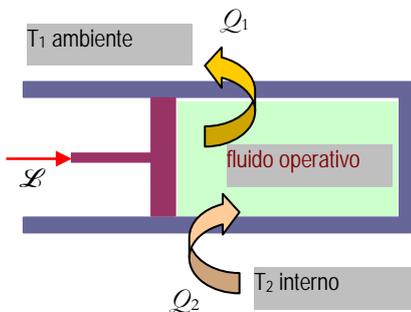
Nel corso del ciclo viene trasferita una certa quantità di calore dalla sorgente più fredda alla sorgente più calda e dunque il sistema si comporta come un *frigorifero*. Quanto visto non è in contrasto con la II legge della termodinamica. Infatti il trasferimento di energia sotto forma di calore da una sorgente fredda ad una sorgente calda porta ad una diminuzione di entropia, ma la II legge esclude che la diminuzione di entropia sia il solo fenomeno che avviene. Qui invece abbiamo anche la trasformazione di energia dei corpi circostanti in energia interna della sorgente calda e questo processo è caratterizzato da un aumento di entropia.

Si trova che l'aumento di entropia dovuto alla conversione di energia meccanica in energia interna compensa la riduzione di entropia dovuta al trasferimento di calore da una sorgente fredda ad una sorgente calda. Questo processo di compensazione ristabilisce l'accordo con la II legge della termodinamica e rende il ciclo inverso di Carnot possibile alla luce di tale legge.

Se si indicano i calori in valore assoluto e ci riferiamo al lavoro compiuto dall'esterno la relazione energetica può essere scritta in maniera più intuitiva:

$$Q_1 = Q_2 + \mathcal{L}_{est}$$

Come si nota il calore pompato verso la sorgente calda è sempre maggiore di quello estratto dalla sorgente fredda, e la differenza dei due è l'energia spesa per il funzionamento del sistema.



Nel frigorifero viene prelevata una quantità di calore Q_2 da una sorgente fredda e ceduta una quantità di calore Q_1 ad uno scambiatore a contatto con l'ambiente più caldo

5.7.3 IL FRIGORIFERO

Così come la macchina di Carnot è la idealizzazione di un motore termico reale, il *ciclo inverso di Carnot* è la idealizzazione di altri due dispositivi termodinamici: il frigorifero e la pompa di calore.

Il *frigorifero* è usato per mantenere fredda rispetto all'ambiente esterno la cella frigorifera e ciò è possibile se il fluido operativo viene costretto a percorrere un ciclo simile a quello inverso di Carnot.

Come fluido operativo si prende solitamente il *vapore di un liquido che bolle a bassa temperatura* come per esempio l'ammoniaca o il freon. L'energia esterna arriva dalla corrente elettrica ed è essa che *pompa il calore* dalla cella frigorifera ai corpi circostanti più caldi (solitamente l'ambiente esterno).

La resa di un frigorifero viene misurata attraverso il suo *coefficiente di prestazione* che è pari al rapporto tra la energia estratta da ogni ciclo e il lavoro compiuto dalle forze esterne:

$$k = \frac{Q_2}{\mathcal{L}_{\text{est}}} \quad (11)$$

Si lascia come semplice esercizio algebrico il compito di dimostrare che, applicando le equazioni del ciclo di Carnot si ottiene per il coefficiente di prestazione la seguente relazione:

$$k \leq \frac{T_2}{\Delta T}$$

dove il segno di < si riferisce ai cicli irreversibili e quello di = a quelli reversibili.

Quanto è minore la differenza di temperatura tra i due ambienti tanto maggiore è l'efficienza dell'apparato, nel senso che è necessaria meno energia per pompare la stessa quantità di calore dalla sorgente fredda verso quella calda.

Inoltre il *coefficiente di prestazione può essere maggiore del 100 %* a differenza di quanto accade al rendimento del motore termico.

5.7.4 LA POMPA DI CALORE

Un frigorifero può anche essere utilizzato per *pompare calore* a scopo di riscaldamento. Se una stanza viene riscaldata da una comune stufetta elettrica la quantità di calore prodotta dall'elemento riscaldante è esattamente uguale alla energia elettrica consumata.

Ma se la stessa energia elettrica viene utilizzata per pilotare un impianto refrigerante, in cui la sorgente calda sia l'ambiente da riscaldare e la sorgente fredda sia l'ambiente esterno, nella stanza *viene pompata una quantità di calore superiore a quella che si avrebbe nella conversione diretta di energia elettrica in calore*.

In effetti, se la pompa di calore non ha perdite, si ha:

$$Q_1 = \mathcal{L}_{\text{est}} + Q_2$$

Se ci sono perdite, sarà $Q_1 < \mathcal{L}_{\text{est}} + Q_2$, ma se la pompa è ben progettata, cioè se le perdite non sono troppo elevate, sarà ancora $Q_1 > \mathcal{L}_{\text{est}}$.

¹¹ Si osservi che il concetto di prestazione per qualsiasi dispositivo è sempre definito come rapporto tra ricavo e spesa

L'efficienza di una pompa di calore è misurata dal suo *coefficiente di prestazione* definito come:

$$K = \frac{Q_1}{L_{\text{est}}}$$

cioè il rapporto tra la quantità di calore che viene pompata nell'ambiente desiderato e l'energia necessaria per farlo. Nelle pompe di calore reali utilizzate in modo combinato per il riscaldamento dell'acqua e per la climatizzazione (sia estiva sia invernale) questo valore è intorno a 4

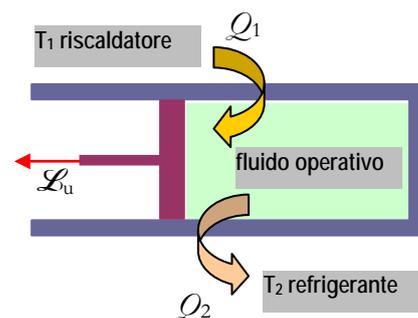
Si lascia per esercizio il compito di dimostrare che:

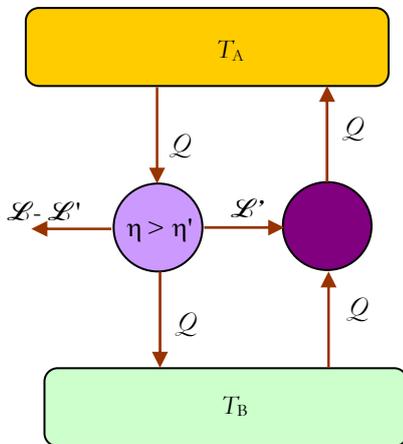
$$K \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

Si osservi che, in una pompa di calore reversibile il coefficiente di prestazione è sempre superiore al 100 %.

5.8 Quesiti di fine capitolo

1. Dai la definizione di tempo di rilassamento e di trasformazione quasi statica.
2. Ricerca di falso: a) la macchina a vapore è stata inventata per muovere le prime macchine agricole b) la nascente industria siderurgica spinge alla ricerca di combustibili fossili in profondità c) Le pompe nelle miniere venivano azionate tramite lavoro animale d) La macchina a vapore sostituisce i cavalli nel funzionamento delle pompe.
3. Per quanto riguarda l'utilizzo delle macchine termiche, quali sono i vincoli (due) di cui si deve e si dovrà tener conto?
4. Spiega per quale ragione il motore termico ha necessariamente natura ciclica.
5. Spiega perché nel motore termico ciclico è sempre necessario disporre di una sorgente fredda.
6. Spiega e commenta questa immagine.
7. In cosa differisce il rendimento di una macchina termica rispetto al rendimento di un qualsiasi altro motore non termico?
8. Illustra il contesto culturale in cui Sadi Carnot fonda i suoi ragionamenti sulla macchina termica astratta.
9. Con riferimento al modello delle macchine ad acqua spiega perché il ciclo ideale proposto da Carnot si basa su due isoterme e due adiabatiche.
10. Considera questa citazione dalle Reflexions di Carnot: *E' stata spesso sollevata la questione se la potenza motrice del calore sia limitata, o infinita; se i possibili perfezionamenti delle macchine a fuoco abbiano un termine prevedibile, reso in qualche modo fisso dalla natura delle cose, o se al contrario siano suscettibili di indefinita estensione. Si è così cercato a lungo, e si cerca ancora oggi, se non esista un agente preferibile al vapore acqueo come mezzo per sviluppare il vapore motore del fuoco; se l'aria, per esempio, non presenti, a questo riguardo, grandi vantaggi. Ci proponiamo qui di sottoporre questo problema a un ponderato esame. Cosa conclude in proposito Carnot?*
11. Qual è il limite principale nei ragionamenti di Carnot anche se questo limite non inficia il risultato ottenuto?
12. Commenta questo brano di Carnot: *La produzione della potenza motrice è dunque dovuta, nelle macchine a vapore, non a un consumo reale di calorico, ma al suo trasferimento da un corpo più caldo a uno più freddo, cioè al ristabilimento del suo equilibrio, equilibrio supposto rotto per una qualche causa, un'azione chimica, quale la combustione, o di tutt'altra natura. Vedremo tra breve che questo principio è applicabile a tutte le macchine il cui motore è costituito dal calore.*
13. Commenta questo brano di Carnot: *Segue da questo principio che, per generare la potenza motrice, non è sufficiente produrre il calore: bisogna anche disporre di un corpo freddo, senza il quale il calore sarebbe inutile. In effetti, se ci si trovasse in presenza solo di corpi caldi come i nostri focolari, come si potrebbe operare la condensazione del vapore? Dove andrebbe a finire il vapore, una volta prodotto? Sarebbe sbagliato credere di poterlo immettere nell'atmosfera, come si fa con certe macchine: l'atmosfera non lo accetterebbe.*



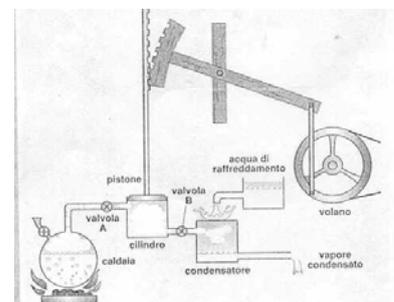
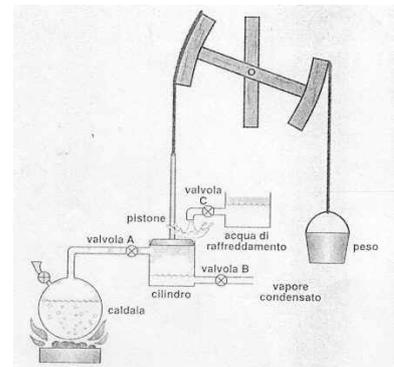
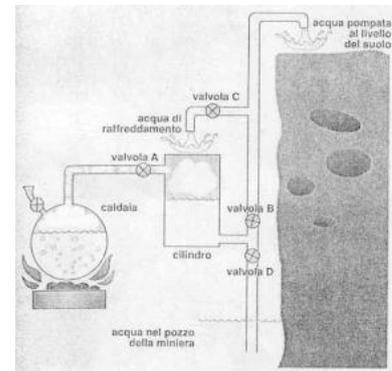


14. Spiega in base a quale ragionamento il rendimento massimo di una macchina termica è realizzato, fissate le temperature, dalla macchina reversibile.
15. Commenta questa immagine che schematizza uno dei ragionamenti di Carnot.
16. A cosa si riferisce Carnot in questa frase? *Ora, una tale creazione è assolutamente contraria alle nostre attuali concezioni e a tutte le leggi della meccanica e della buona fisica; è una ipotesi inammissibile.*
17. Anche se le conclusioni non furono accettate, in cosa consistono le argomentazioni di Thompson contro la teoria del calorico?
18. Perché non sarà mai costruibile una automobile che funzioni prelevando energia dall'ambiente e restituendo poi tale energia trasformata in calore ancora all'ambiente?
19. Dai l'enunciato di Kelvin del II principio della termodinamica.
20. Dai l'enunciato di Clausius del II principio della termodinamica.
21. Disegna lo schema della macchina non-Kelvin.
22. Disegna lo schema della macchina non-Clausius.
23. Quali precisazioni fa Planck agli enunciati del II principio?
24. Cosa sono i moti perpetui di I e II specie?
25. Aiutandoti con una figura fai vedere che dall'enunciato di Clausius segue quello di Kelvin.
26. Qual è la proprietà più importante calore-temperatura sancita dal ciclo di Carnot?
27. Come si arriva a questa relazione? Quali conseguenze se ne traggono?

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{1}{1 + \frac{T_2}{\Delta T}}$$

28. Cosa afferma e a cosa serve la disuguaglianza di Clausius?
29. Dai la definizione di entropia di un sistema termodinamico precisando gli assunti su cui si basa.
30. Da dove viene la parola *entropia* e cosa significa?
31. Commenta questo brano di Clausius: *Cerchiamo ora di dare un nome appropriato ad S. Possiamo dire che S indica il contenuto di trasformazione del corpo, così come diciamo che la quantità U indica il contenuto di calore e lavoro del corpo stesso. Tuttavia, poiché sono dell'opinione che i nomi di quantità di questo tipo, che sono così importanti per la scienza, debbano essere ricavati dai linguaggi antichi, al fine di introdurli senza modificazione nei linguaggi moderni, propongo di chiamare la grandezza S con il nome di entropia del corpo, partendo dalla parola greca η τροπή che significa trasformazione. Intenzionalmente ho formato il termine entropia in modo da renderlo il più possibile simile ad energia; infatti entrambe queste quantità sono così strettamente connesse l'una all'altra dal punto di vista del loro significato fisico che mi pare utile una certa analogia anche nei loro nomi*.
32. Quando ci si trova di fronte ad una trasformazione irreversibile come si effettua il calcolo della variazione di entropia?

33. Cosa afferma il II principio della termodinamica nella formulazione entropica?
34. Come è fatto il ciclo di Carnot nel diagramma entropia-temperatura?
35. Perché per analizzare la variazione di entropia durante uno scambio termico per contatto bisogna far intervenire infiniti termostati?
36. In questa relazione $\eta < 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$ si è rispettata la convenzione sui segni del calore? Spiega.
37. Aiutandoti con la figura qui a lato spiega come funzionava e a cosa serviva la macchina di Savery. Soffermati anche sui suoi difetti.
38. La *macchina di Newcomen* come è fatta e come funziona. Soffermati sui perfezionamenti rispetto a quella di Savery.
39. Come è fatta e come funziona una turbina a gas? In quali impianti sono utilizzate le turbine?
40. Disegna e commenta il ciclo teorico e quello reale del motore Otto spiegando le diverse fasi del ciclo.
41. Il motore Diesel in cosa differisce dal motore Otto? Quali sono le sue parentele con il ciclo di Carnot?
42. Perché il motore Diesel ha un rendimento superiore al motore Otto?
43. Quali sono le modifiche che Watt apporta alla macchina di Newcomen e perché ciò determina un netto incremento nel rendimento?
44. Nel suo brevetto a favore della macchina da lui inventata Watt fa riferimento a sei principi. Ne sapresti citare almeno quattro?
45. Supponi di far percorrere un ciclo di Carnot in senso inverso; cosa ottieni? Spiega?
46. Come viene definita l'efficienza di un frigorifero?
47. Qual è la funzione di una pompa di calore e come è definita la sua efficienza?
48. Sapresti dimostrare la relazione che consente di calcolare la variazione di entropia di un gas perfetto durante una generica trasformazione?



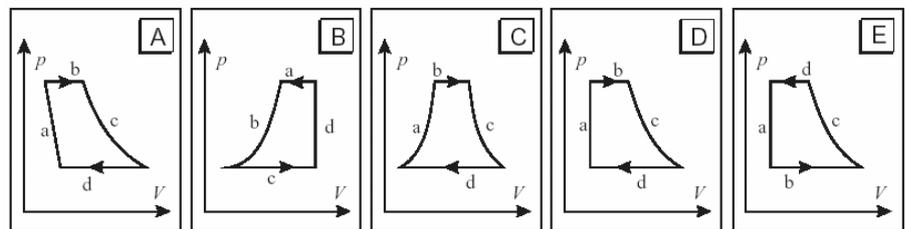
5.9 Quesiti dalle Olimpiadi della Fisica

1. Una macchina di Carnot funziona fra le temperature $T_1 = 800\text{K}$ e $T_2 = 200\text{K}$. In ogni ciclo assorbe 8 kJ di energia termica. L'energia meccanica fornita, E, è pari a... (I livello 2001)

- A ... 1kJ B ... 2kJ C ... 3kJ **D ... 6kJ**
 E ... 8kJ

2. Il funzionamento di una macchina a vapore è grosso modo il seguente: a) l'acqua sotto pressione viene riscaldata sino al punto di ebollizione. b) l'acqua vaporizza e il vapore si espande a pressione costante alla temperatura del punto di ebollizione. c) il vapore è iniettato nel cilindro e spinge il pistone provocando un'espansione adiabatica. d) il vapore si condensa a pressione costante. e) l'acqua liquida è pompata nella caldaia e il ciclo ricomincia. Tra i seguenti diagrammi, puramente indicativi, rappresentati nel piano "p,V" quale riproduce meglio il funzionamento descritto sopra? ... (I livello 2001)

- A B C **D** E



3. Un ingegnere afferma di aver inventato un motore termico che funziona fra le temperature di 200°C e 50°C con un rendimento di 0.35. Si può dire che: ... (I livello 2002)

- A ... l'ingegnere non ha niente di cui vantarsi
 B ... è proprio un rendimento medio
 C ... il rendimento è buono ma nient'altro di più
 D ... il rendimento ottenuto è eccellente
E ... un tale motore non può esistere

4. Un motore ideale assorbe calore da una sorgente termica a temperatura maggiore e cede calore ad una sorgente a temperatura minore. Se il calore ceduto alla sorgente a bassa temperatura è 3 volte più grande del lavoro fatto dal motore, il suo rendimento è: (I livello 2005)

- A ... 0.25** B ... 0.33 C ... 0.67
 D ... 0.9 E ... 1.33

5. In un motore Diesel, il pistone comprime la miscela aria gasolio e tale miscela si riscalda sino ad innescare la loro combustione. Qual è il processo che provoca questo riscaldamento. (I livello 2010)

- A ... entra calore dall'esterno
 B ... viene espulso del calore con i gas di scarico
 C ... i gas compiono lavoro sull'esterno
D ... il pistone compie lavoro sui gas all'interno
 E ... il riscaldamento è provocato dall'attrito tra pistone e cilindro.

6. Si consideri una trasformazione adiabatica reversibile di un sistema costituito da una certa quantità di gas perfetto. Quale delle seguenti affermazioni è falsa? (I livello 2011)

A ... Non c'è flusso di calore dall'esterno del sistema, nè verso l'esterno.

B ... L'entropia dello stato iniziale è uguale a quella dello stato finale.

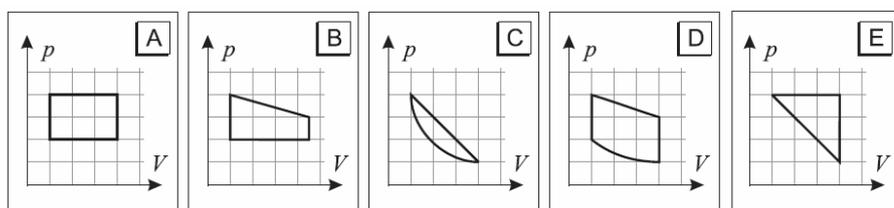
C ... La variazione di energia interna del gas è pari a $-\int p \, dV$

D ... Il lavoro meccanico fatto dal gas è dato da $\int p \, dV$

E ... La temperatura del gas rimane costante.

7. Si considerino i seguenti cicli termodinamici rappresentati in un piano V, p . In quale ciclo è maggiore la quantità di calore scambiato dalla sostanza termodinamica con l'ambiente? (I livello 2014)

A B C **D** E



8. Un motore di Carnot funziona tra le temperature $t_1 = 50^\circ\text{C}$ e $t_2 = 300^\circ\text{C}$. In ogni ciclo sviluppa 6.1 kJ di lavoro. Quanto calore assorbe? (I livello 2014)

A ... $Q = 0.44 \text{ kJ}$ B ... $Q = 0.84 \text{ kJ}$ C ... $Q = 7.2 \text{ kJ}$

D ... $Q = 14 \text{ kJ}$ E ... $Q = 99 \text{ kJ}$

5.10 Problemi di fine capitolo

1. Relazioni quantitative nel ciclo di Carnot

Esercizio: Dimostrare che nel ciclo di Carnot vale la relazione $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$



La dimostrazione si basa sull'utilizzo combinato della equazione di Poisson (adiabatica) e della legge di Boyle (isoterma).

In effetti dalla legge di Poisson si ha:

$$p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma \quad p_1 V_1^\gamma = p_4 V_4^\gamma$$

mentre dalla legge di Boyle:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad p_3 V_3 = p_4 V_4$$

Per ottenere una relazione sui soli volumi basta dividere tra loro le equazioni delle adiabatiche:

$$\frac{p_2}{p_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma = \frac{p_3}{p_4} \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^\gamma$$

e tener conto che il rapporto delle pressioni è ottenibile dalla legge di Boyle:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2} \frac{p_3}{p_4} = \frac{V_4}{V_3}$$

si ottiene pertanto:

$$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1}$$

che, eliminando gli esponenti si riduce a quanto richiesto.



2. Relazioni tra calore e temperatura nel ciclo di Carnot

Esercizio: Dimostrare che nel ciclo di Carnot vale la relazione:

$$\left| \frac{Q_2}{Q_1} \right| = \frac{T_2}{T_1}$$



Il rapporto dei calori (presi in valore assoluto) è pari al rapporto dei lavori compiuti nelle trasformazioni isoterme (visto che nelle adiabatiche non si ha scambio di calore).

Pertanto, basta tener conto della equazione (33.12) e si ha:

$$|Q_2| = \mathcal{L}_{4 \rightarrow 3} = n_m R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad |Q_1| = \mathcal{L}_{1 \rightarrow 2} = n_m R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Facendo il rapporto e, tenendo conto del risultato dell'esercizio precedente,

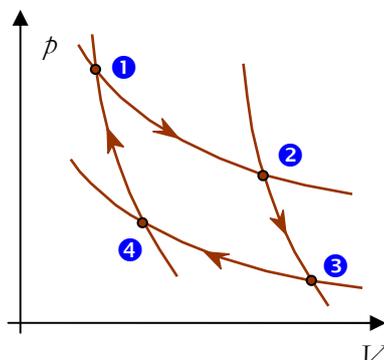
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

si ottiene quanto richiesto.



3. Il rendimento del motore a scoppio

Esercizio: In figura è indicato il ciclo ideale di un motore a scoppio. Il tratto 1-2 corrisponde ad una compressione adiabatica della miscela aria-benzina.



Il ciclo di Carnot: i 4 punti non possono essere scelti liberamente ma sono vincolati da relazioni

Il tratto 2-3 corrisponde alla combustione a volume costante (scoppio) nel corso della quale il fluido riceve una quantità di calore Q_1 ; il segmento 3-4 corrisponde alla espansione adiabatica ed infine il tratto 4-1 alla eliminazione a volume costante dei gas di scarico.

Determinare la relazione che esiste tra le 4 temperature che si hanno ai vertici del ciclo. Esprimere il rendimento di questo ciclo in funzione del solo rapporto di compressione $x = V_1 / V_2$

Supponendo di disporre di un motore a scoppio con rapporto di compressione di 1 : 8 si determini il rendimento massimo teorico corrispondente.



Per rispondere alla prima domanda osserviamo che le due trasformazioni adiabatiche si realizzano tra gli stessi volumi e pertanto sarà possibile attraverso l'equazione di Poisson, espressa in funzione di volume e temperatura, arrivare ad una relazione tra le sole temperature.

Dalla equazione di Poisson $p V^\gamma = \text{costante}$ e dal fatto che $p \sim T / V$ si ottiene:

$T V^{\gamma-1} = \text{costante}$ e pertanto, per le due adiabatiche si potrà scrivere:

$$T_3 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1} \quad T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

Se si esegue il rapporto si elimina la dipendenza dai volumi e si ottiene la relazione richiesta tra le temperature.

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1}$$

Passiamo ora al calcolo del rendimento che è dato dal rapporto tra il lavoro compiuto e il calore Q_1 ceduto dal combustibile.

Poiché durante le isocore non si compie lavoro $\mathcal{L} = \mathcal{L}_{12} + \mathcal{L}_{34}$

I lavori, durante le adiabatiche vengono calcolati attraverso le corrispondenti variazioni di energia interna cambiate di segno e dunque:

$$\mathcal{L} = n_m \mathcal{C}_V (T_1 - T_2) + n_m \mathcal{C}_V (T_3 - T_4)$$

Il calore Q_1 è relativo al tratto 2-3 e vale: $Q_1 = n_m \mathcal{C}_V (T_3 - T_2)$

Il rendimento si ottiene dal rapporto delle grandezze trovate dal quale si eliminano i fattori comuni $n_m \mathcal{C}_V$:

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2 + T_3 - T_4}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

Se teniamo presente che $\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1}$ ci rendiamo conto della utilità di fattorizzare T_1 al numeratore e T_2 al denominatore:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

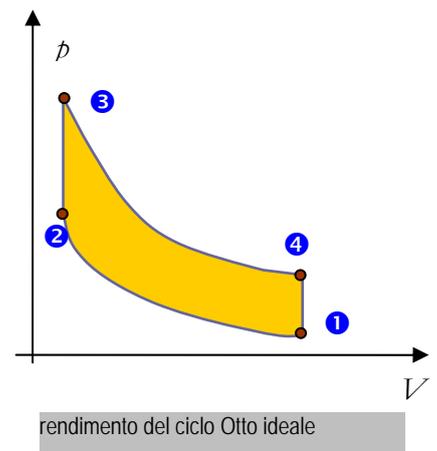
Ma $\frac{T_1}{T_2}$ può essere espresso attraverso il rapporto di compressione in base alla relazione derivata dalla equazione di Poisson già determinata all'inizio:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = x^{1-\gamma}$$

Dunque il rendimento del motore vale:

$$\eta = 1 - x^{1-\gamma}$$

Per $\gamma = 1.40$ e $x = 8$ si ottiene:



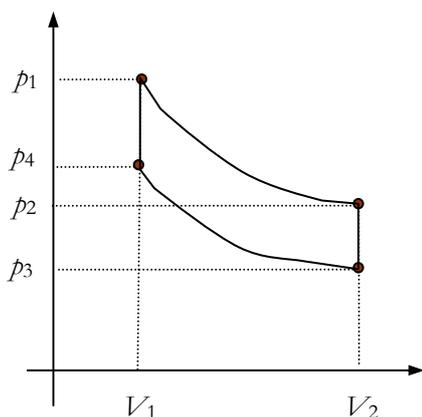
$$\eta = 1 - 8^{-0.40} = 0.56$$

Come si vede il valore teorico (tipico di una ipotetica macchina reversibile) è molto più alto del valore reale (di circa 0.30) che fa i conti con i problemi di irreversibilità e di dispersioni varie già descritti ai paragrafi precedenti.



4. Olimpiadi 2002 prova di II livello: il ciclo di Stirling

Esercizio: Una macchina termica esegue cicli di Stirling reversibili, ovvero cicli formati da due trasformazioni isoterme e due isocore; la sostanza termometrica è costituita da 2 moli di gas perfetto. Le trasformazioni isoterme avvengono alle temperature di due sorgenti esterne di calore: $T_1 = 500 \text{ K}$ e $T_2 = 350 \text{ K}$. Durante un ciclo, dalla sorgente a temperatura maggiore viene assorbita una quantità di calore pari a 4.0 kJ.



1. Mostrare che il calore assorbito durante la fase di riscaldamento è uguale a quello ceduto durante il raffreddamento.

Poiché, come si è detto, il calore assorbito durante la fase di riscaldamento è uguale a quello ceduto durante il raffreddamento, tra le stesse temperature, l'effettivo scambio di calore tra la macchina e l'esterno avviene solo durante le trasformazioni isoterme con le rispettive sorgenti di calore; ne segue che, dal punto di vista del rendimento, una macchina termica di Stirling è del tutto assimilabile a una di Carnot, che scambia calore con le stesse due sorgenti.

2. Dopo aver calcolato il rendimento della macchina di Stirling, trovare il lavoro eseguito in un ciclo.
3. Calcolare il rapporto tra valore iniziale e finale del volume durante ogni trasformazione isoterma.
4. Calcolare il rapporto tra valore iniziale e finale della pressione durante ciascuna trasformazione isocora.
5. Disegnare con accuratezza il ciclo termodinamico nel piano (p, V] tenendo conto delle relazioni trovate tra i volumi e le pressioni.



1. Le fasi di riscaldamento e raffreddamento sono le due trasformazioni isocore visto che durante le isoterme, per definizione, non cambia la temperatura.

Nelle trasformazioni isocore il lavoro è nullo perché non si ha variazione di volume e pertanto (per il I principio) la quantità di calore scambiata è pari alla variazione di energia interna; ma essa dipende solo dalla variazione di temperatura che è la stessa in entrambi i casi. Possiamo dunque concludere che durante il raffreddamento e il riscaldamento vengono scambiate le stesse quantità di calore (con segno contrario).

2. Il rendimento della macchina di Stirling è dunque identico a quello di una macchina di Carnot che funziona tra le stesse temperature (nella macchina di Carnot si hanno due adiabatiche senza singolo scambio di calore mentre nelle isocore è nullo il calore complessivamente scambiato.

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{350}{500} = 0.300$$

Poiché è stato fornito il valore della quantità di calore assorbito dalla sorgente calda si ha:

$$\mathcal{L} = \eta \cdot Q_1 = 0.300 \cdot 4.0 = 1.2 \text{ kJ}$$

3. Durante l'espansione isoterma si ha:

$$\mathcal{L}' = n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1 \text{ e pertanto}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \exp \frac{Q_1}{n R T_1} = \exp \frac{4.0 \cdot 10^3}{2.8 \cdot 31451 \cdot 500} = e^{0.481} = 1.62$$

durante la compressione isoterma si scambiano i valori dei volumi iniziale e finale e si ha:

$$\frac{V_1}{V_2} = 1/1.62 = 0.62$$

Le pressioni cambiano ovviamente secondo il rapporto inverso (equazione del gas perfetto)

4. Durante la trasformazione isocora la pressione è proporzionale alla temperatura e pertanto:

$$\frac{p_3}{p_2} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{350}{500} = 0.7$$

mentre $\frac{p_1}{p_4} = \frac{T_1}{T_2} = 1/0.7 = 1.43$

5. Il diagramma è costituito da due rami di iperbole e da due segmenti verticali e si tratta di rispettare i rapporti tra pressioni e volumi appena ritrovati. Il punto di partenza può essere scelto arbitrariamente, il che equivale a fissare la scala dei due assi. Il risultato finale viene rappresentato qui a lato.



5. Variazione di entropia di un gas perfetto

Esercizio: Dimostrare che per un gas perfetto la variazione di entropia quando si passa dallo stato ❶ allo stato ❷ è data dalla relazione:

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1} + n \mathcal{C}_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$



Poiché l'entropia è una funzione di stato scegliamo, per andare da ❶ a ❷ la trasformazione più semplice e cioè una isoterma che parta da ❶ e termini in corrispondenza del volume V_2 seguita da una isocora che porta sino a ❷.

Nella prima trasformazione non si ha variazione di temperatura e dunque.

$$\Delta S' = \sum \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \sum \delta Q = \frac{1}{T} Q = \frac{1}{T} \mathcal{L} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad 12$$

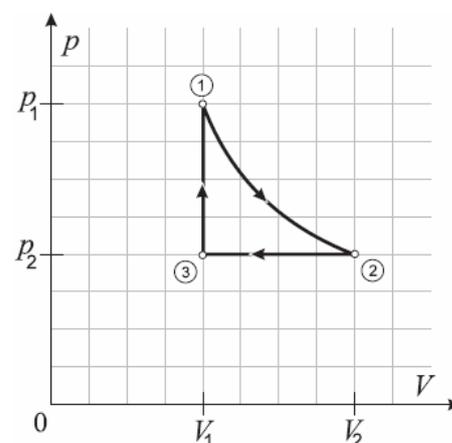
Nella seconda trasformazione il calore $\delta Q = n \mathcal{C}_V \delta T$ e dunque:

$$\Delta S' = \sum \frac{\delta Q}{T} = n \mathcal{C}_V \sum \frac{\delta T}{T} = n \mathcal{C}_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

E per somma si ottiene il risultato richiesto

6. Rendimento di una macchina termica che segua un ciclo preassegnato - Olimpiadi 2008 selezione nazionale

Esercizio: La figura qui a lato rappresenta un ciclo termodinamico cui è sottoposto un gas perfetto monoatomico costituito da n moli.



¹² Il lavoro dell'isoterma è stato calcolato nel capitolo delle trasformazioni termodinamiche.

Il volume del gas è inizialmente raddoppiato mediante una trasformazione isoterma quasi-statica 12, e successivamente viene riportato al valore iniziale con una compressione isobara quasi statica 23.

Infine con un riscaldamento durante il quale il volume rimane costante, il sistema viene riportato allo stato iniziale.

Calcolare il rendimento di una ipotetica macchina termica che segua questo ciclo termodinamico.¹³

⊗

7. Olimpiadi 2010 selezione nazionale: un ciclo con una adiabatica irreversibile – condizioni di realizzabilità e rendimento

Esercizio: Una mole di gas perfetto biatomico esegue un ciclo termodinamico composto da un riscaldamento isocoro reversibile, un'espansione adiabatica irreversibile e una compressione isobara, pure reversibile.

Nello stato iniziale A la temperatura del gas è $T_A = 290$ K. Per portarsi allo stato B il gas viene riscaldato sino alla temperatura $T_B > T_A$; il volume del gas viene mantenuto costante. Dallo stato B il gas viene fatto espandere rapidamente senza scambio di calore sino allo stato C in cui il volume del gas è $V_C = 2V_A$ e la pressione è $p_C = p_A$.

Il ciclo viene chiuso raffreddando il gas in modo di riportarlo alla temperatura iniziale T_A mentre la pressione rimane costante.

Mentre il volume nello stato B è fissato la sua temperatura può essere scelta a piacere purché più alta di T_A .

1. Calcolare la temperatura dello stato C e la quantità di calore che il gas cede alle sorgenti per realizzare la trasformazione $C \rightarrow A$.
2. Calcolare l'intervallo entro cui può essere scelto il valore della temperatura dello stato B, T_B , in modo tale che il ciclo possa essere realizzato fisicamente.

Al variare della temperatura T_B nell'intervallo trovato sopra, si osserva che l'energia scambiata sotto forma di lavoro tra il gas e l'ambiente, cambia segno. Si dirà che il ciclo ha carattere **termico** se il gas fa lavoro sull'ambiente mentre al contrario ha carattere **frigorifero**.

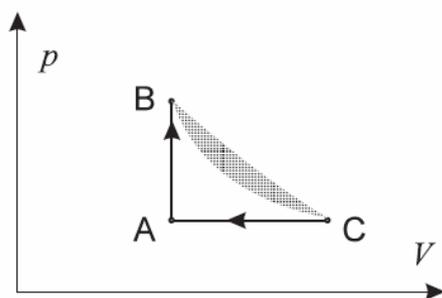
3. Determinare per quali valori della temperatura T_B il ciclo è di tipo frigorifero e per quali è di tipo termico.
4. Determinare come variano il rendimento del ciclo termico e l'efficienza frigorifera (definita come rapporto $Q_1/|L|$ dove Q_1 è il calore effettivamente assorbito ed L il lavoro utilizzato nel ciclo) nell'intervallo di temperature di B trovate. Tracciare i grafici che mostrano l'andamento delle funzioni così ottenute in funzione di T_B , dopo averne calcolati i valori estremi.

¹³ Si valutano le diverse trasformazioni e il lavoro lungo il ciclo risulta pari a:

$$\mathcal{L} = p_1 v_1 (\ln 2 - 1/2).$$

Si fa lo stesso per il calore assorbito e si trova $Q = p_1 v_1 (\ln 2 + 3/4)$

Il rendimento risulta pari al 13.4 % ed è indipendente dalla posizione del punto iniziale del ciclo.



Nota: con riferimento alla domanda 2 si richiamano le definizioni di energia interna e di entropia. ¹⁴

⊗

1. Durante l'isobara CA la temperatura è proporzionale al volume e dunque:

$$T_C = T_A \frac{V_C}{V_A} = 2 T_A = 580\text{K}$$

$$Q_{CA} = n C_p \Delta T = 1 \cdot \frac{7}{2} R \cdot (-290) = -8.43 \cdot 10^3 \text{J}$$

2. Si tratta di una domanda molto interessante perché stimola competenze nel lavorare sulle trasformazioni.

Intanto T_B ha un valore minimo legato al fatto che nelle adiabatiche si compie lavoro a spese della energia interna e dunque la temperatura si abbassa. Se consideriamo la isoterma passante per C e che parte dal medesimo volume individueremo un punto B' per cui passa la isoterma e per il quale $T_{B'} = T_C$

Dunque, dovendo essere $T_B > T_{B'}$ abbiamo $T_B > 2T_A = 580 \text{ K}$.

Ma per T_B esiste anche un limite superiore legato al fatto che in una trasformazione irreversibile l'entropia del sistema cresce mentre nella adiabatica reversibile resta costante.

In proposito si possono compiere due ragionamenti:

1. affermare che il punto B dovrà trovarsi al di sotto del punto B' individuato dalla adiabatica reversibile in modo di dar luogo ad una variazione di entropia positiva

Per tale adiabatica (nella forma T,V) si ha $TV^{\gamma-1} = \text{costante}$ con

$$\gamma = \frac{5/2 R + R}{5/2 R} = 7/5 \text{ e dunque: } T_{B'} = T_C \left(\frac{V_C}{V_{B'}} \right)^{\gamma-1} = T_C 2^{2/5} = 765 \text{ K}$$

2. calcolare la variazione di entropia nell'andare da B a C ed affermare che trattandosi di una trasformazione irreversibile essa dovrà essere positiva (visto che in quella reversibile la variazione è nulla)

Utilizzeremo per il calcolo la relazione generale valida per il gas perfetto secondo cui: $\Delta S = n R \ln \frac{V_C}{V_B} + n C_V \ln \frac{T_C}{T_B}$

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_C}{V_B} + n C_V \ln \frac{T_C}{T_B}$$

$$\text{Sarà dunque: } \Delta S = n R \ln 2 + n \cdot 5/2 R \ln \frac{T_C}{T_B} = n R \ln \left(2 \left(\frac{T_C}{T_B} \right)^{5/2} \right) > 0$$

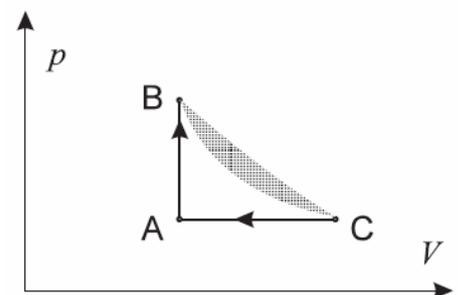
$$\text{Da cui } 2 \left(\frac{T_C}{T_B} \right)^{5/2} > 1 \Leftrightarrow T_B < 2^{2/5} T_C = 765 \text{ K}$$

3. Il passaggio dalla condizione di motore termico a quella di ciclo frigorifero è legato al bilancio calore lavoro. In un motore termico Q e L sono entrambi positivi mentre nel ciclo frigorifero accade il contrario.

Calcoleremo pertanto una delle due grandezze e il cambio di regime avverrà in corrispondenza del valore di annullamento (nella adiabatica è comunque $Q = 0$).

$$Q_{AB} = n C_V (T_B - T_A) \text{ mentre } Q_{CA} = n C_p (T_A - T_C) \text{ si ha pertanto, annullando la somma: } 5/2 (T_B - T_A) + 7/2 (290 - 2T_A) \text{ e dunque } T_B = \frac{12}{5} T_A = 696 \text{ K}$$

Per $T_B > 696 \text{ K}$ abbiamo un motore e per $T_B < 696 \text{ K}$ un frigorifero (fatte salve le limitazioni di costruibilità già determinate).

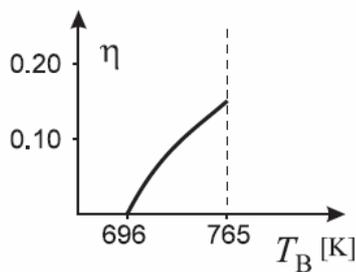


¹⁴ Vengono richiamati il I principio $\Delta U = Q - L$ e il calcolo svolto in uno dei problemi precedenti secondo cui $\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1} + n C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$

4. Il rendimento del motore termico (ampiamente discusso nel testo) è dato da:

$$\eta_m = 1 - \frac{|Q_{CA}|}{Q_{AB}} = 1 - \frac{nC_p(T_C - T_A)}{nC_V(T_B - T_A)} = 1 - \frac{7/2(T_A)}{5/2(T_B - T_A)} = 1 - 7/5 \frac{1}{\beta - 1}$$

dove si è posto: $\frac{T_B}{T_A} = \beta$. Si tratta di un ramo di una iperbole traslata. Nel tracciare il diagramma si ricordino le limitazioni valide per T_B e si calcolino in particolare i valori nei due estremi. Qui a fianco si riporta il relativo diagramma con il valore massimo pari a 0.15

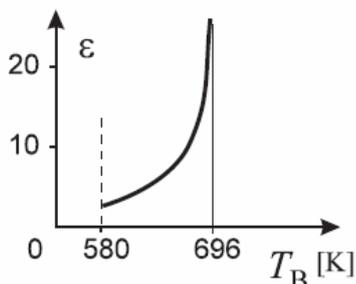


Il rendimento (efficienza) del frigorifero è dato dal rapporto tra l'effetto utile (il calore pompato dalla sorgente fredda verso quella calda) e il costo (il modulo del lavoro).

$$\text{Si ha così: } \eta_f = \frac{Q_{AB}}{L} = \frac{Q_{AB}}{|Q_{CA}| - Q_{AB}} = \frac{1}{\frac{|Q_{CA}|}{Q_{AB}} - 1} = \frac{1}{\frac{7/2(T_C - T_A)}{5/2(T_B - T_A)} - 1}$$

$$\frac{1}{5/7 \frac{(T_A)}{(T_B - T_A)} - 1} = \frac{1}{\frac{5}{7(\beta - 1)} - 1} = \frac{7(\beta - 1)}{12 - 7\beta}$$

Anche questa è una iperbole traslata che ha un asintoto verticale per $\beta = 12/7$ e cioè $T_B = 696$ K mentre per $T = 580$ si ha una efficienza pari a 2.5.



☺

8. Andamento dell'entropia nel ciclo di Carnot

Esercizio: Tracciare il diagramma entropia-temperatura per il ciclo di Carnot.

☺

Nella trasformazione adiabatica quasi statica l'entropia rimane costante (tratto orizzontale) mentre nella isoterma essendo costante la temperatura si ha un tratto verticale e dunque il diagramma è dato da un rettangolo che viene percorso in senso antiorario (durante l'espansione isoterma l'entropia aumenta perchè i calori sono assorbiti e il contrario avviene durante la compressione isoterma).

☺

9. Trasformazione in cui l'entropia cambia in maniera lineare

Esercizio: Determinare come cambia la capacità termica sapendo che nella trasformazione considerata l'entropia, rispetto alla temperatura, cambia con legge lineare.

☺

Per ipotesi si ha che $\delta S = h \delta T$ dove h rappresenta il coefficiente angolare della retta della dipendenza lineare.

Ma d'altra parte, per definizione $\delta S = \delta Q/T = C \delta T/T$ e quindi $C = \delta S/\delta T \cdot T = h \cdot T$

Dunque anche la capacità termica cambia con la temperatura con andamento lineare.

☺

10. Bilancio entropico di un motore che opera con due isobare e due isocore

Esercizio: Un motore termico compie un ciclo rettangolare formato da due isobare e due isocore. Si supponga che le capacità termiche delle sorgenti calda e fredda siano infinite. Dimostrare che l'entropia dell'intero sistema (gas più sorgenti) aumenta.

☹

La temperatura più alta della sorgente calda si realizza nel punto \odot e vale:

$$T_c = \frac{1}{nR} p_2 V_2$$

Si trova analogamente per il punto a temperatura più bassa (a) $T_a = \frac{1}{nR} p_1 V_1$

Mentre per gli altri due vertici del ciclo: $T_b = \frac{1}{nR} p_2 V_1$ e $T_d = \frac{1}{nR} p_1 V_2$.

Durante la trasformazione ab l'aumento di entropia della sorgente calda vale (tenuto conto che la sua temperatura non cambia per effetto della capacità termica infinita e che la sorgente cede calore al gas):

$$\Delta S_{ab} = -\frac{Q}{T_c} = -\frac{n C_V (T_b - T_a)}{T_c} = -\frac{n C_V (p_2 V_1 - p_1 V_1)}{p_2 V_2} = -\frac{n C_V V_1 (p_2 - p_1)}{p_2 V_2}$$

Mentre nel tratto bc: $\Delta S_{bc} = -\frac{n C_p p_2 (V_2 - V_1)}{p_2 V_2}$

Per quanto riguarda la sorgente fredda si ha analogamente:

$$\Delta S_{cd} = \frac{n C_V V_2 (p_2 - p_1)}{p_1 V_1} \quad \text{e} \quad \Delta S_{da} = \frac{n C_p p_1 (V_2 - V_1)}{p_1 V_1}$$

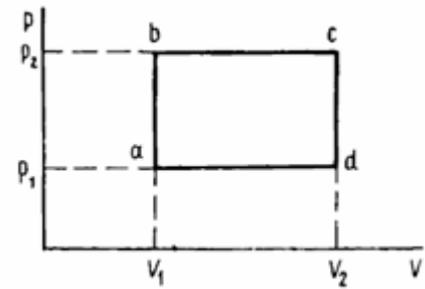
Se si sommano tutte queste variazioni si ottiene la variazione di entropia dell'intero sistema, visto che quella del gas è nulla, trattandosi di un processo ciclico:

$$\Delta S = -\frac{n C_V V_1 (p_2 - p_1)}{p_2 V_2} + \frac{n C_V V_2 (p_2 - p_1)}{p_1 V_1} - \frac{n C_p p_2 (V_2 - V_1)}{p_2 V_2} + \frac{n C_p p_1 (V_2 - V_1)}{p_1 V_1} = \dots$$

$$= n C_V (p_2 - p_1) \left(\frac{V_2}{p_1 V_1} - \frac{V_1}{p_2 V_2} \right) + n C_p (V_2 - V_1) \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

Si tratta di quantità tutte positive e dunque la variazione di entropia del sistema è positiva.

☺



Indice analitico

- Benjamin Thompson*: conte Rumford; alesatura dei cannoni - 13; critica del calorico - 13
- calorico*: origini e contesto di un modello sbagliato - 13
- cattivo uso della energia* - 31
- ciclo di Carnot*: genesi e caratteristiche - 19; invertito; pompa di calore - 33; proporzionalità tra calore e temperatura - 19; rendimento delle macchine termiche - 19
- ciclo inverso di Carnot*: frigorifero e pompa di calore - 34
- coefficiente di prestazione*: frigorifero - 34; pompa di calore - 35
- conservazione della energia*: se valesse solo il I principio - 15
- costante solare* - 31
- disuguaglianza di Clausius* - 21
- energheia* - 22; nota a piè di pagina - 22
- energia*: degradazione - 31
- energia che ci arriva dal Sole*: bilancio - 32
- entropia*: definizione - 21; funzione di stato - 22; grandezza addittiva - 22
- Entropia*: espansione libera del gas perfetto - 24; etimologia - 22; scambio termico tra corpi a contatto - 24; termostato - 24
- Entropie*: Clausius; nota a piè di pagina - 22
- Esercizio*: Bilancio antropico sull'ambiente di un motore che opera con due isobare e due isocore - 47; Da cosa dipende il rendimento del motore a scoppio? - 41; Diagramma dell'entropia nel ciclo di Carnot - 47; Olimpiadi 2010 selezione nazionale; un ciclo con una adiabatica irreversibile – condizioni di realizzabilità e rendimento - 45; Relazioni quantitative nel ciclo di Carnot - 41; Relazioni tra calore e temperatura nel ciclo di Carnot - 41; Rendimento di una macchina termica che segua un ciclo preassegnato – Olimpiadi 2008 selezione nazionale - 44; Studio del ciclo di Stirling – Olimpiadi 2002 II livello - 43; Trasformazioni in cui l'entropia cambia in maniera lineare - 47; Variazione di entropia in un gas perfetto - 44
- estrazione in miniera*: allagamento; pompe; macchina a vapore - 4
- fasce elastiche* - 29
- fonte energetica* - 4
- frigorifero* - 33
- Il principio*: enunciati di Clausius e di Planck - 15; enunciato di Kelvin - 15
- Il principio della termodinamica*: equivalenza degli enunciati - 17; formulazioni equivalenti - 17
- irreversibilità*: diffusione, miscugli, soluzioni, scambio termico, urti macroscopici - 3
- Joseph Black*: il calore è un fluido - 13
- Lavoisier*: sostiene il calorico - 13
- macchina a vapore*: motore per le pompe delle miniere - 4
- macchina a vapore di Watt*: citazione del brevetto - 27

macchina di Newcomen - 26, 38
macchine ad acqua: Lazare Carnot - 8
macchine termiche: fonti energetiche, inquinamento - 5; motore primario - 4
Max Planck: citazione - 15
motore a scoppio - 29; ciclo reale - 30; ciclo termodinamico - 29; Otto - 29; rendimento - 30
motore termico: fluido operativo, sorgente calda, sorgente fredda - 6; necessariamente ciclico - 5
motori Diesel: applicazioni - 31
perpetuum mobile: di I e II specie - 17
Problemi di fine capitolo - 41–48
processo adiabatico: quasi statico; difficoltà intrinseche - 1
processo quasi statico: idealizzazione - 3
progetto di una macchina termica: modello di riferimento è la macchina di Carnot - 26
Quesiti dalle Olimpiadi di Fisica - 39–40
Quesiti di fine capitolo - 36–38
questione energetica - 15
Reflexions: ampia citazione e commento - 8–10; critica del calorico - 9; esame generale delle macchine - 9, 36; il calore come sorgente di forza motrice - 8; *il faut chercher le froid*; bisogna cercare il freddo - 10; il motore ideale - 10, 37; il rendimento delle macchine reversibili è massimo - 11; navigazione - 8
rendimento - 6; motore termico reale - 26
rendimento delle macchine termiche: come alzarlo - 20
Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco e sulle macchine necessarie a sviluppare tale potenza: Sadi Carnot - 8
Rudolph Diesel - 30
Sadi Carnot: chi è - 8
secondo principio della termodinamica: perché si butta via Q_2 ? - 6
storici della scienza: scuola esternista - 4
tempo di rilassamento: tempo di andata all'equilibrio - 1
Thomas Savery: l'amica del minatore - 26
trasformazione reversibile: prerequisiti - 2
trasformazioni quasi statiche: definizione - 1; rappresentazione - 2
turbine a gas - 28
turbine a vapore - 28
tutti i processi reali sono irreversibili - 2
uso ottimale della energia - 31
variabili termodinamiche di stato - 1
variazione di entropia: sistema isolato; positiva o nulla - 23
vita stimata del sistema solare - 32
William Thomson: Lord Kelvin - 15

