CAPITOLO

11

Il secondo principio: macchine termiche ed entropia

«Nessuno ignora che il calore può essere causa del movimento, e che possiede anzi una grande potenza motrice: le macchine a vapore, oggi così diffuse, ne sono una prova evidente agli occhi di tutti.» — Sadi Carnot, Réflexions sur la puissance motrice du feu (1824) (traduzione della redazione)

OBIETTIVI

1. Riconoscere i processi spontanei e irreversibili e spiegare perché il primo principio non basta a descriverli.
2. Descrivere una macchina termica con le sue due sorgenti e calcolarne lavoro e rendimento.
3. Enunciare il secondo principio nelle forme di Kelvin–Planck e di Clausius e argomentarne l'equivalenza.
4. Descrivere il ciclo di Carnot e usare il rendimento di Carnot, con le temperature in kelvin, come limite delle macchine reali.
5. Calcolare il coefficiente di prestazione di frigoriferi e pompe di calore.
6. Calcolare variazioni di entropia in casi semplici e collegare l'entropia alla probabilità e alla freccia del tempo.

INDICE DEL CAPITOLO

11.1 Il verso dei processi naturali 2
11.2 Le macchine termiche 3
11.3 Il secondo principio della termodinamica 6
11.4 Il ciclo di Carnot e il limite del rendimento 8
11.5 Frigoriferi e pompe di calore 12
11.6 L'entropia 14

Fisica 4 · Parte IV · La termodinamica · versione 1.0
Capitolo 11: Il secondo principio: macchine termiche ed entropia · pagine 291–316 del volume completo · estratto per lo studio

Versa del tè bollente in una tazza e lasciala sul tavolo. Dopo mezz'ora il tè è tiepido, e il tavolo, l'aria e la tazza si sono scaldati un poco. Nessuno ha mai visto il contrario: un tè tiepido che, da solo, torna a bollire raffreddando il tavolo e l'aria intorno. Eppure questo secondo film non violerebbe il primo principio della termodinamica: basterebbe che l'energia ceduta dall'ambiente fosse esattamente quella guadagnata dal tè. Lo stesso vale per una palla che rimbalza sempre più in basso e alla fine si ferma, scaldando appena il pavimento: la palla ferma che, raffreddando il pavimento, riprende a saltare non è mai stata osservata.

Il primo principio (capitolo 10) fa i conti dell'energia, ma non dice in quale *verso* vanno le cose. Serve un'altra legge, che le *Indicazioni nazionali* descrivono come la scoperta dei «limiti intrinseci alle trasformazioni tra forme di energia»: il secondo principio della termodinamica. È nato da una domanda pratica dell'età industriale: quanto lavoro si può ricavare, al massimo, dal calore del carbone che brucia in una caldaia? La seguiremo da Sadi Carnot (1824) fino a una grandezza nuova, l'entropia.

11.1 Il verso dei processi naturali

Guardiamo alcuni fenomeni che conosci. Due corpi a temperature diverse, messi a contatto, raggiungono una temperatura comune, e il calore passa sempre dal più caldo al più freddo (capitolo 7). Un'auto che frena si ferma e i freni si scaldano: l'energia cinetica è diventata energia interna. Una goccia d'inchiostro in un bicchiere d'acqua si allarga fino a colorarlo tutto. Un gas chiuso in metà di un recipiente, se si toglie la parete divisoria, riempie anche l'altra metà. Sono tutti **processi spontanei**: avvengono da soli, senza che dall'esterno si debba fare nulla, e sempre nello stesso verso.

Il processo inverso, in ciascuno di questi casi, rispetterebbe la conservazione dell'energia, ma non accade mai da solo. Per riportare il sistema allo stato iniziale bisogna intervenire dall'esterno (con un frigorifero, con un pistone), e l'intervento lascia una traccia nell'ambiente. Per questo i processi spontanei sono irreversibili, nel senso del capitolo 10: non si possono ripercorrere all'indietro riportando allo stato iniziale *sia* il sistema *sia* l'ambiente.

Fra questi fenomeni c'è un'asimmetria che riguarda proprio il calore e il lavoro. Trasformare lavoro in energia interna è facilissimo: basta strofinarsi le mani, o far girare le pale nell'acqua come nell'esperimento di Joule (capitolo 7), e *tutto* il lavoro diventa energia interna. Il contrario è difficile: per ricavare lavoro dal calore serve una macchina, la macchina ha bisogno di una differenza di temperatura, e anche la macchina migliore trasforma in lavoro soltanto una parte del calore che riceve. Capire perché, e quanto vale quella parte, è il programma del capitolo.

11.2 Le macchine termiche

11.2.1 Dal calore al lavoro

L'idea che il vapore possa produrre movimento è antica. Erone di Alessandria (I secolo d.C.), negli *Pneumatica*, descrive una sfera cava girevole, montata sopra un recipiente d'acqua posto sul fuoco: il vapore entra nella sfera ed esce da due tubicini piegati in versi opposti, e la sfera si mette a ruotare. È l'*eolipila*, una curiosità che non fu mai usata per lavorare. Le prime macchine a vapore utili arrivarono molti secoli dopo, in Inghilterra, per pompare l'acqua dalle miniere di carbone: quella di Thomas Newcomen (1712) e quella, molto più economica, che James Watt rese possibile con il condensatore separato (brevetto del 1769). Ne hai studiato la storia e il funzionamento in *Storia 4*, capitolo 5.

Il vapore, la benzina di un'auto e il gas di una centrale si comportano allo stesso modo, se si guarda solo agli scambi di energia. Una **macchina termica** è un dispositivo che, funzionando in modo ciclico, assorbe calore da un corpo caldo, ne trasforma una parte in lavoro e cede il resto a un corpo più freddo. I due corpi si chiamano **sorgenti di calore** (o serbatoi): sono così grandi che la loro temperatura non cambia, anche quando cedono o ricevono calore. Nella macchina di Watt la sorgente calda è la caldaia e quella fredda è il condensatore, raffreddato con acqua; in un'auto la sorgente calda è il gas che brucia nei cilindri e quella fredda è l'aria esterna.

Dentro la macchina un *fluido di lavoro* (il vapore, una miscela di aria e benzina, un gas) compie un ciclo: alla fine di ogni giro torna allo stato iniziale, e la macchina può ripartire. Poiché l'energia interna è una funzione di stato, in un ciclo $\Delta U = 0$, e il primo principio $\Delta U = Q - W$ dà $W = Q$: il lavoro compiuto in un ciclo è uguale al calore netto assorbito. Chiamiamo Q_{ass} il calore assorbito dalla sorgente calda e Q_{ced} quello ceduto alla sorgente fredda, che per la convenzione dei segni del capitolo 10 è negativo; per evitare confusioni ne scriviamo il valore assoluto:

$$W = Q_{ass} - |Q_{ced}|$$

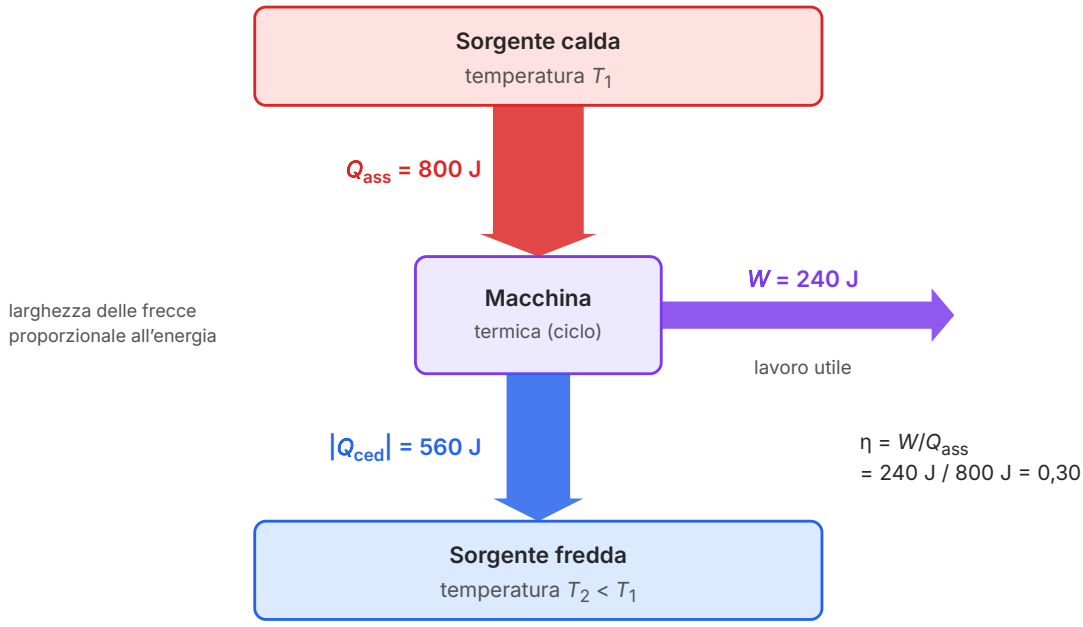


Figura 11.1 Schema degli scambi di energia di una macchina termica in un ciclo. La larghezza di ogni freccia è proporzionale all'energia che trasporta: degli 800 J assorbiti dalla sorgente calda, 240 J diventano lavoro e 560 J sono ceduti alla sorgente fredda. Il rendimento è 0,30.

11.2.2 Il rendimento

Nel volume del terzo anno (Fisica 3, capitolo 15) hai definito il rendimento di una macchina come il rapporto fra il lavoro utile e l'energia fornita. Per una macchina termica l'energia «spesa» è il calore assorbito dalla sorgente calda, quello che si paga bruciando il combustibile; il calore ceduto alla sorgente fredda è energia che non si usa. Il rendimento è dunque

$$\eta = \frac{W}{Q_{ass}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}}$$

È un numero puro, spesso espresso in percentuale. La seconda forma, che si ottiene dividendo per Q_{ass} la formula del lavoro, dice una cosa importante: il rendimento sarebbe 1, cioè il 100%, solo se la macchina non cedesse calore alla sorgente fredda. La Figura 11.1 rappresenta questi scambi con frecce di larghezza proporzionale all'energia: è un modo di disegnare, usato dagli ingegneri, in cui si vede subito dove va a finire l'energia.

11.2.3 Il motore a scoppio

Nei motori delle automobili il combustibile brucia dentro il cilindro: sono **motori a combustione interna**. Il motore a quattro tempi, costruito da Nikolaus August Otto nel 1876, ripete in ogni cilindro quattro fasi: l'*aspirazione* della miscela di aria e benzina, mentre il pistone scende; la *compressione*, quasi adiabatica, con il pistone che sale; lo *scoppio*, cioè l'accensione della miscela con una scintilla, seguito dall'*espansione* dei gas caldissimi, l'unica fase in cui il gas compie lavoro utile sul pistone; lo *scarico* dei gas combusti nell'atmosfera. Anche qui c'è una sorgente calda (i gas che bruciano) e una fredda (l'aria esterna, che riceve i gas di scarico e il calore del radiatore). Il ciclo reale non lo studieremo in formule; ma anche qui una parte del calore deve per forza essere ceduta.

ESEMPIO SVOLTO

Il rendimento di un motore

Problema. Il motore di un piccolo generatore compie 20 cicli al secondo. In ogni ciclo il fluido di lavoro assorbe 800 J dai gas della combustione e cede 560 J all'ambiente. Calcola: a) il lavoro compiuto in un ciclo; b) il rendimento; c) la potenza meccanica del motore; d) il calore ceduto all'ambiente in un'ora.

Convenzione. W è il lavoro compiuto *dal* fluido; $Q_{ass} = 800$ J, $|Q_{ced}| = 560$ J; in un ciclo $\Delta U = 0$.

a) $W = Q_{ass} - |Q_{ced}| = 800\ \text{J} - 560\ \text{J} = 240\ \text{J}$.

b) $\eta = W/Q_{ass} = 240\ \text{J} / 800\ \text{J} = 0{,}30$, cioè il 30%. Controllo con l'altra forma: $1 - 560/800 = 1 - 0{,}70 = 0{,}30$.

c) In un secondo il motore compie 20 cicli, cioè $20 \cdot 240\ \text{J} = 4800\ \text{J}$: la potenza è $P = 4{,}8 \times 10^3\ \text{W} = 4{,}8\ \text{kW}$.

d) In un'ora (3600 s) i cicli sono 72 000, e il calore ceduto è $72\,000 \cdot 560\ \text{J} \approx 4{,}0 \times 10^7\ \text{J}$. È più del doppio del lavoro prodotto ($1{,}7 \times 10^7$ J): per questo i motori hanno un radiatore.

COLLEGAMENTI

Le parole della fisica

Macchina viene dal latino *machina*, che a sua volta riprende il greco μηχανή, «congegno, espediente». Nel teatro greco la μηχανή era la gru che calava in scena gli dèi: di qui l'espressione latina *deus ex machina*.

Termodinamica unisce il greco θέρμη, «calore», e δύναμις, «forza, potenza»: è la scienza della «potenza del calore», il titolo stesso del libro di Carnot.

Entropia è una parola costruita a tavolino. Rudolf Clausius la coniò nel 1865 con ἐν, «dentro», e τροπή, «trasformazione, rivolgimento» (la stessa radice dei *tropici*, dove il Sole «si volge»), e la scelse, spiegò, perché suonasse simile a *energia*: due grandezze strettamente legate dovevano avere nomi somiglianti.

11.3 Il secondo principio della termodinamica

11.3.1 Due enunciati

Intorno al 1850 William Thomson, il futuro lord Kelvin, e Rudolf Clausius, ripensando il lavoro di Carnot alla luce del primo principio, arrivarono a formulare la nuova legge. Ne diedero due enunciati, che sembrano parlare di cose diverse.

L'**enunciato di Kelvin–Planck** (nella forma precisata poi da Max Planck) dice: *è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia trasformare in lavoro il calore assorbito da una sola sorgente*. In altre parole, nessuna macchina termica che lavora in ciclo può avere $|Q_{ced}| = 0$: ogni macchina deve cedere una parte del calore a una sorgente più fredda, e il suo rendimento è sempre minore di 1. Una nave che si muovesse raffreddando l'acqua del mare, senza nessuna sorgente più fredda a cui cedere calore, non violerebbe la conservazione dell'energia, ma violerebbe il secondo principio: è un **moto perpetuo di seconda specie**, impossibile quanto quello «di prima specie», che crea energia dal nulla.

L'**enunciato di Clausius** dice: *è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia far passare calore da un corpo più freddo a un corpo più caldo*. È la legge del tè che non torna a bollire da solo.

In entrambi la parola decisiva è *unico*. Un frigorifero fa passare calore dal freddo al caldo, ma non come unico risultato: per farlo consuma lavoro, e l'energia elettrica usata dal compressore è un cambiamento che resta nell'ambiente.

ERRORE FREQUENTE

L'isoterma viola il secondo principio?

Nell'espansione isoterma di un gas perfetto $\Delta U = 0$, quindi $Q = W$: tutto il calore assorbito diventa lavoro. Molti studenti concludono che il secondo principio sia violato. Non è così: il secondo principio vieta che la trasformazione del calore in lavoro sia l'*unico* risultato. Qui il gas ha cambiato stato (si è espanso, la sua pressione è diminuita), e per riportarlo indietro e ripetere il processo bisogna ricomprimerlo, cedendo calore a una sorgente. Il divieto riguarda le macchine che lavorano *in ciclo*.

11.3.2 Gli enunciati sono equivalenti

I due enunciati sono in realtà la stessa legge: se uno fosse falso, sarebbe falso anche l'altro. Lo si dimostra con un ragionamento per assurdo, combinando delle macchine. Supponiamo che esista una macchina M* che viola l'enunciato di Kelvin–Planck: in ogni ciclo assorbe, per esempio, 300 J dalla sorgente calda e li trasforma tutti in lavoro (Figura 11.2a). Usiamo questo lavoro per far funzionare un normale frigorifero F, che con 300 J di lavoro estrae 100 J dalla sorgente fredda e cede 400 J a quella calda. Consideriamo ora M* e F insieme, come un'unica macchina: nessun lavoro entra o esce dall'esterno; la sorgente fredda perde 100 J e quella calda ne guadagna 400 J − 300 J = 100 J. L'unico risultato è il passaggio di 100 J dal corpo freddo a quello caldo (Figura 11.2b): proprio ciò che Clausius dichiara impossibile.

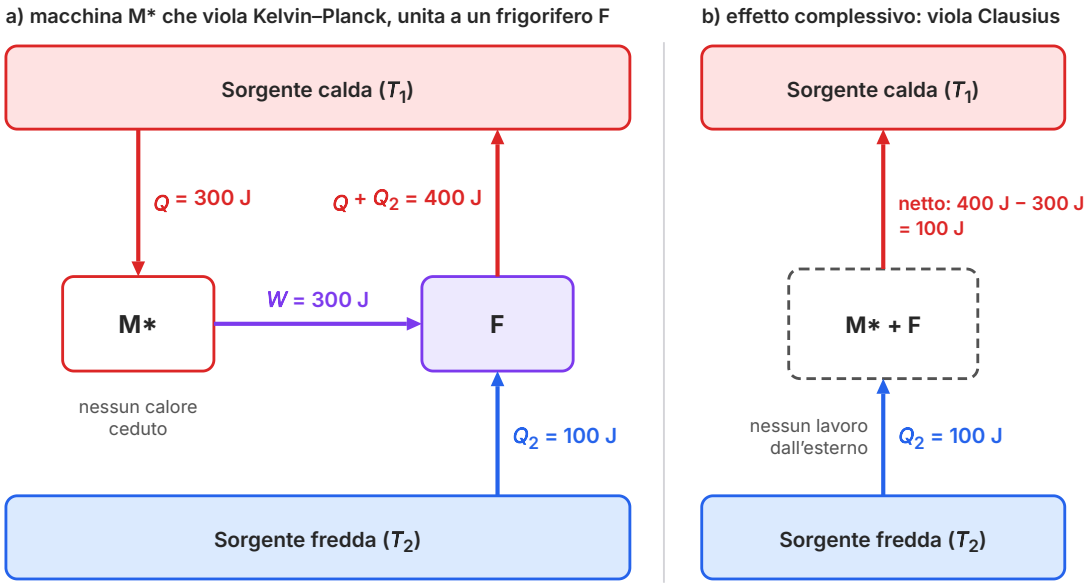


Figura 11.2 L'equivalenza degli enunciati del secondo principio, per assurdo. a) Una macchina ipotetica M* che trasforma in lavoro tutto il calore assorbito (300 J) aziona un frigorifero F, che estrae 100 J dalla sorgente fredda e ne cede 400 J alla sorgente calda. b) L'insieme delle due macchine, senza nessun lavoro dall'esterno, trasferisce 100 J dal corpo freddo a quello caldo: violerebbe l'enunciato di Clausius.

Anche il viceversa vale: un dispositivo che riportasse da solo alla sorgente calda il calore ceduto da una normale macchina termica farebbe dell'insieme una macchina che trasforma in lavoro il calore di una sola sorgente, contro Kelvin–Planck. Dunque i due enunciati stanno o cadono insieme, e si parla di un solo **secondo principio della termodinamica**.

11.4 Il ciclo di Carnot e il limite del rendimento

11.4.1 La macchina ideale di Sadi Carnot

Nel 1824 un giovane ingegnere francese, Sadi Carnot (1796–1832), pubblicò un piccolo libro, le *Réflexions sur la puissance motrice du feu* («Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco»). Le macchine a vapore si perfezionavano per tentativi, e Carnot si chiese se il lavoro ricavabile dal calore avesse un limite, e da che cosa dipendesse. Per rispondere immaginò una macchina ideale, la più semplice possibile: una **macchina reversibile**, che scambia calore con due sole sorgenti e lavora senza attriti, senza fughe di calore, e così lentamente che il fluido passa per stati di equilibrio. Una macchina così potrebbe funzionare anche all'indietro, come frigorifero, ripercorrendo gli stessi stati.

Il **ciclo di Carnot**, nella versione moderna con un gas perfetto chiuso in un cilindro, è formato da quattro trasformazioni reversibili (Figura 11.3):

1. **A → B, espansione isoterma** alla temperatura T_1: il cilindro è a contatto con la sorgente calda; il gas si espande e assorbe il calore Q_{ass}. Poiché la temperatura non cambia, $\Delta U = 0$ e il calore assorbito diventa tutto lavoro;
2. **B → C, espansione adiabatica**: il cilindro è isolato; il gas continua a espandersi compiendo lavoro a spese della sua energia interna, e si raffredda fino a T_2;
3. **C → D, compressione isoterma** alla temperatura T_2: il cilindro è a contatto con la sorgente fredda; il pistone comprime il gas, che cede il calore Q_{ced};
4. **D → A, compressione adiabatica**: di nuovo isolato, il gas viene compresso e si scalda fino a T_1, tornando allo stato iniziale.

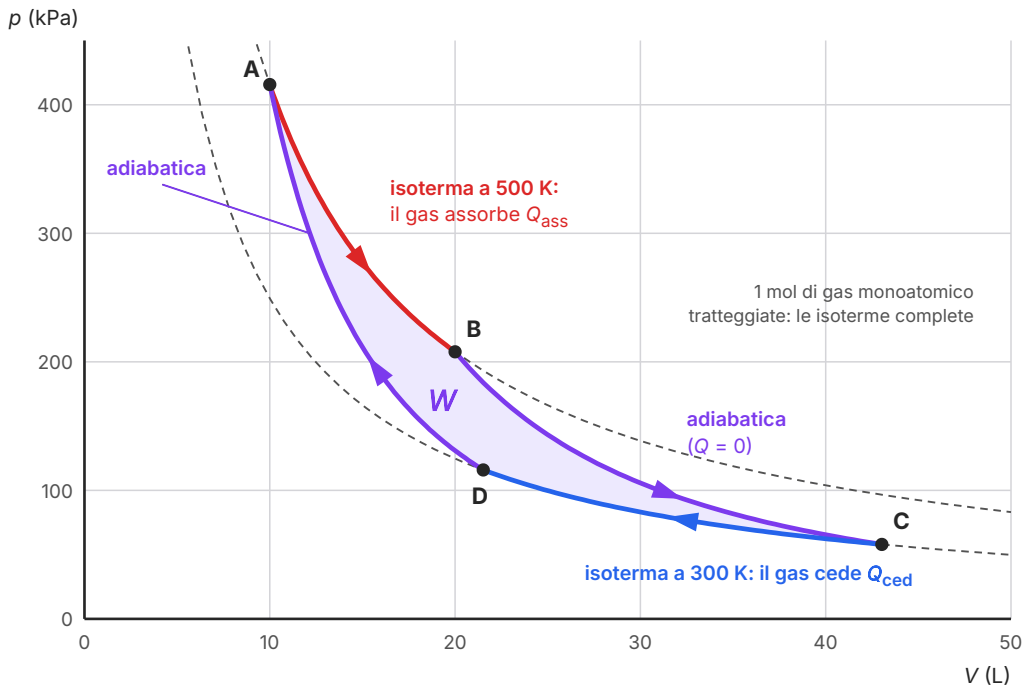


Figura 11.3 Il ciclo di Carnot di 1 mol di gas perfetto monoatomico (γ = 5/3) fra 500 K e 300 K, calcolato con $pV = nRT$ sulle isoterme e pV^γ = costante sulle adiabatiche. Stati: A (10,0 L; 416 kPa), B (20,0 L; 208 kPa), C (43,0 L; 58,0 kPa), D (21,5 L; 116 kPa). Il ciclo è percorso in senso orario; l'area racchiusa è il lavoro compiuto in un ciclo, circa 1,15 kJ, mentre il calore assorbito sull'isoterma AB è circa 2,88 kJ.

Le adiabatiche sono più ripide delle isoterme (capitolo 10), e per questo le quattro curve racchiudono una regione del piano p–V. Il ciclo è percorso in senso orario: come hai visto nel capitolo 10, il lavoro compiuto dal gas in un ciclo è l'area racchiusa, positiva. Carnot, che ragionava ancora con il calorico (capitolo 7), paragonava la macchina a una ruota idraulica, in cui il calore

«cade» da una temperatura alta a una bassa come l'acqua da un livello all'altro. L'immagine è imprecisa: l'acqua che esce dalla ruota è tanta quanta ne entra, mentre il calore ceduto è *minore* di quello assorbito, e la differenza è il lavoro.

11.4.2 Il teorema di Carnot

Carnot arrivò a una conclusione che, riformulata da Kelvin e Clausius alla luce del primo principio, si chiama **teorema di Carnot**: *nessuna macchina termica che lavora fra due sorgenti alle temperature T_1 e T_2 può avere un rendimento maggiore di quello di una macchina reversibile che lavora fra le stesse sorgenti; e tutte le macchine reversibili fra quelle due sorgenti hanno lo stesso rendimento*. La dimostrazione si fa per assurdo, combinando macchine come nella Figura 11.2, e la ometteremo. Il valore di quel rendimento comune, che si ricava studiando il ciclo di un gas perfetto, è

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{(temperature in kelvin)}$$

È il **rendimento di Carnot**. Per una macchina reversibile, confrontando con la formula generale del rendimento, si ha $|Q_{ced}|/Q_{ass} = T_2/T_1$: i calori scambiati con le due sorgenti stanno fra loro come le temperature assolute. Per il ciclo della Figura 11.3, fra 500 K e 300 K, $\eta_C = 1 - 300/500 = 0{,}40$.

La formula contiene tre lezioni. La prima: il rendimento massimo dipende *soltanto* dalle temperature delle sorgenti, non dal fluido (vapore, aria, elio) né dai dettagli costruttivi. La seconda: η_C è sempre minore di 1, perché la sorgente fredda ha sempre una temperatura assoluta maggiore di zero: è la traduzione quantitativa dell'enunciato di Kelvin–Planck. La terza: per avvicinarsi a 1 conviene aumentare la temperatura della sorgente calda o diminuire quella della sorgente fredda, che però di solito è l'ambiente, l'aria o l'acqua di un fiume (Figura 11.4). Le macchine reali, con attriti e scambi di calore irreversibili, restano sempre sotto il limite di Carnot.

Lo stesso Carnot aveva espresso così l'indipendenza dal fluido: «*La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agens mis en œuvre pour la réaliser; sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps entre lesquels se fait en dernier résultat le transport du calorique*», cioè «la potenza motrice del calore è indipendente dagli agenti messi in opera per realizzarla; la sua quantità è fissata unicamente dalle temperature dei corpi fra i quali avviene, in ultima analisi, il trasporto del calorico» (*Réflexions*, 1824; traduzione della redazione).

ESEMPIO SVOLTO

Leggere un ciclo di Carnot

Problema. Nella Figura 11.3: a) in quali tratti il gas assorbe calore, in quali lo cede, in quali non ne scambia? b) Calcola il rendimento. c) Sapendo che il gas assorbe $Q_{ass} = 2{,}88$ kJ, calcola il lavoro compiuto in un ciclo e il calore ceduto. d) Controlla che il lavoro sia compatibile con l'area racchiusa dal ciclo.

a) Il gas assorbe calore solo sull'isoterma AB, a 500 K; lo cede solo sull'isoterma CD, a 300 K; sulle adiabatiche BC e DA $Q = 0$ per definizione.

b) $\eta_C = 1 - 300\ \text{K}/500\ \text{K} = 0{,}40$.

c) $W = \eta\ Q_{ass} = 0{,}40 \cdot 2{,}88\ \text{kJ} \approx 1{,}15\ \text{kJ}$; $|Q_{ced}| = Q_{ass} - W = 2{,}88\ \text{kJ} - 1{,}15\ \text{kJ} \approx 1{,}73\ \text{kJ}$. Controllo: $|Q_{ced}|/Q_{ass} = 1{,}73/2{,}88 \approx 0{,}60 = 300/500$, come deve essere per una macchina reversibile.

d) Ogni quadretto della griglia vale $10\ \text{L} \cdot 100\ \text{kPa} = 0{,}010\ \text{m}^3 \cdot 1{,}00 \times 10^5\ \text{Pa} = 1{,}0\ \text{kJ}$. La regione colorata è una «lente» stretta e inclinata: contando i quadretti pieni e componendo le parti, si ottiene poco più di un quadretto, in accordo con 1,15 kJ.

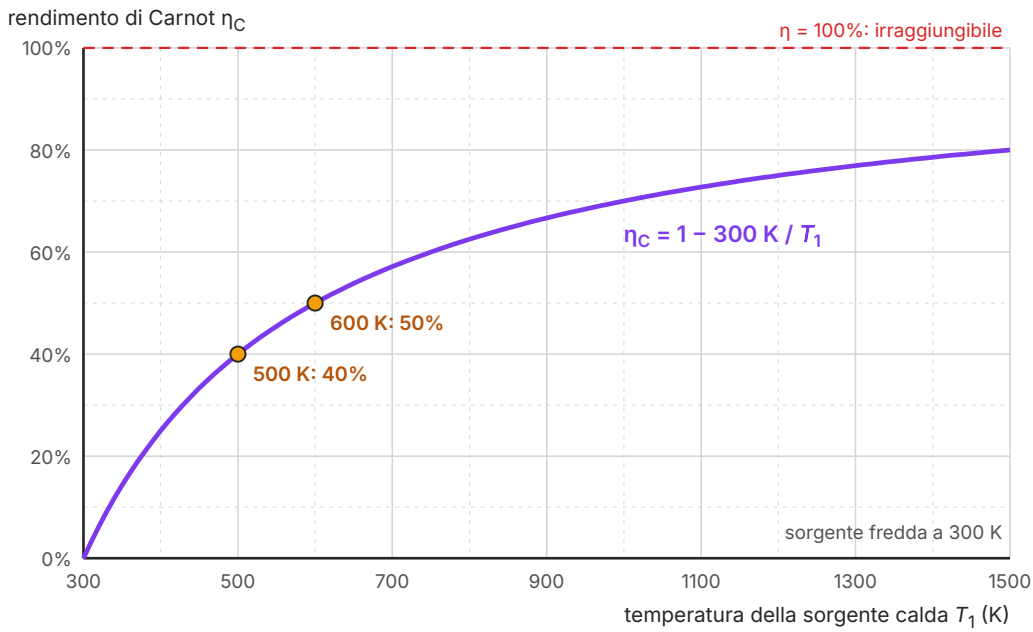


Figura 11.4 Il rendimento di Carnot di una macchina che cede calore a una sorgente fredda a 300 K, in funzione della temperatura della sorgente calda: $\eta_C = 1 - 300\ \text{K}/T_1$, calcolato. I punti indicano 500 K (40%, il ciclo della Figura 11.3) e 600 K (50%). La curva si avvicina al 100% senza raggiungerlo.

DA RICORDARE

Nel rendimento di Carnot, sempre i kelvin

La formula $\eta_C = 1 - T_2/T_1$ vale solo con le temperature assolute. Fra 100 °C e 20 °C il rendimento massimo non è $1 - 20/100 = 80\%$, ma $1 - 293{,}15\ \text{K}/373{,}15\ \text{K} \approx 0{,}21$, cioè il 21%. Con i gradi Celsius una sorgente fredda a 0 °C darebbe un rendimento del 100%, il che è assurdo.

COLLEGAMENTI

Società: perché le centrali sprecano calore

In una centrale termoelettrica il calore della combustione (o della fissione nucleare) produce vapore ad alta temperatura, il vapore fa girare una turbina collegata a un generatore, e poi si condensa in un condensatore raffreddato con l'acqua di un fiume, del mare o con grandi torri di raffreddamento. È una macchina termica, e il teorema di Carnot ne fissa il limite. Con vapore a circa 550 °C e un condensatore a circa 30 °C (valori indicativi) il limite è $1 - 303\ \text{K}/823\ \text{K} \approx 0{,}63$: anche una centrale perfetta cederebbe all'ambiente più di un terzo del calore prodotto. Le centrali reali, con le loro irreversibilità, restano sensibilmente sotto questo valore.

Il calore ceduto è imposto dal secondo principio, non da una cattiva costruzione; si può però usarlo invece di disperderlo, come negli impianti di *cogenerazione*, che con esso scaldano gli edifici di un quartiere. Anche il motore di un'auto è limitato da Carnot e lavora lontano dalla reversibilità: gran parte dell'energia della benzina finisce nei gas di scarico e nel radiatore.

11.5 Frigoriferi e pompe di calore

Una macchina termica fatta funzionare all'indietro diventa una **macchina frigorifera**: riceve un lavoro W dall'esterno, estrae il calore Q_{freddo} da un corpo freddo e cede il calore Q_{caldo} a un corpo caldo. Il calore va dal freddo al caldo, ma non come unico risultato, e il secondo principio è rispettato. Il primo principio, applicato a un ciclo, dà

$$Q_{\text{caldo}} = Q_{\text{freddo}} + W$$

In un frigorifero domestico il fluido di lavoro circola in un circuito chiuso: nei tubi interni evapora a bassa pressione, assorbendo il calore latente di vaporizzazione (capitolo 8); il compressore lo comprime e lo scalda; nella serpentina sul retro si condensa e cede calore alla cucina, che per questo è tiepida.

Per un frigorifero interessa quanto calore si toglie dall'interno per ogni joule di energia elettrica consumata. Questo rapporto si chiama **coefficiente di prestazione**, COP (dall'inglese *coefficient of performance*):

$$\text{COP}_{\text{frigo}} = \frac{Q_{\text{freddo}}}{W}$$

A differenza del rendimento, il COP può essere maggiore di 1, e di solito lo è: nella Figura 11.5a il frigorifero estrae 300 J con 100 J di lavoro, e ha COP = 3,0.

La stessa macchina può servire a scaldare. Una **pompa di calore** estrae calore dall'aria esterna (o dal terreno, o da una falda d'acqua), anche quando fuori fa freddo, e lo cede all'interno della casa. Qui interessa il calore ceduto al corpo caldo, e il coefficiente di prestazione è

$$\mathrm{COP}_{\mathrm{pdc}} = \frac{Q_{\mathrm{caldo}}}{W} = \mathrm{COP}_{\mathrm{frigo}} + 1$$

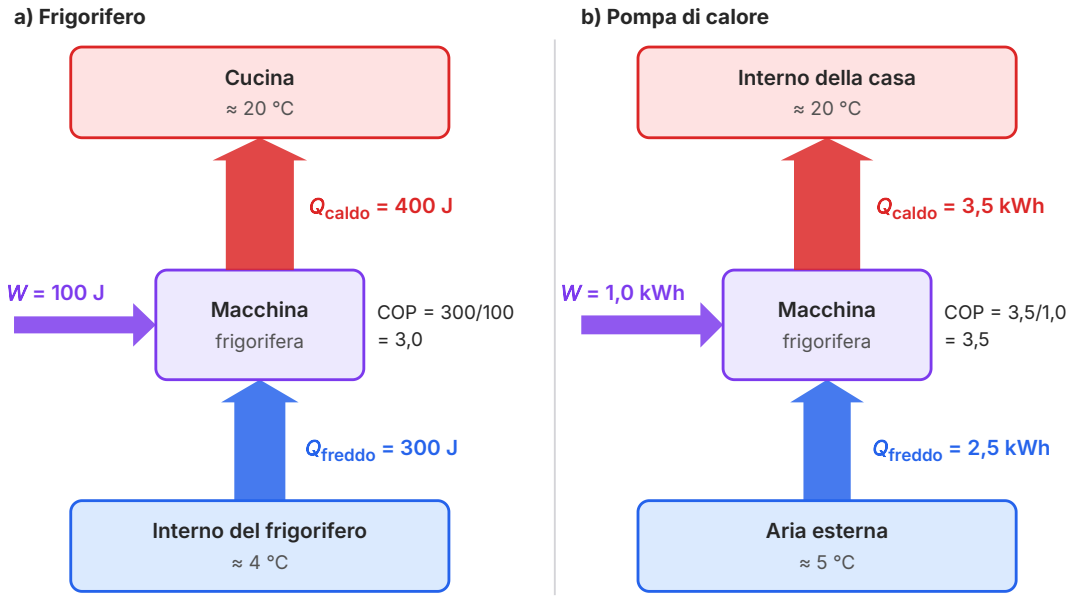


Figura 11.5 Schema degli scambi di energia di una macchina frigorifera, con frecce di larghezza proporzionale all'energia. a) Un frigorifero estrae 300 J dall'interno con 100 J di lavoro del compressore e cede 400 J alla cucina. b) Una pompa di calore, con 1,0 kWh di energia elettrica, preleva 2,5 kWh dall'aria esterna e fornisce 3,5 kWh alla casa. Le temperature sono indicative.

Una pompa di calore con COP = 3,5 fornisce alla casa 3,5 kWh di calore per ogni kWh di energia elettrica consumata (Figura 11.5b). Sembra che dia più energia di quanta ne riceve, ma il conto torna: i 2,5 kWh in più non sono creati, sono presi dall'aria esterna. Una stufa elettrica, invece, dà 1 kWh di calore per 1 kWh di energia elettrica.

ESEMPIO SVOLTO

Stufa elettrica o pompa di calore?

Problema. In una giornata invernale una casa ha bisogno di 42 kWh di calore. a) Quanta energia elettrica consuma una stufa elettrica? b) E una pompa di calore con COP = 3,5? c) Quanto calore preleva dall'aria esterna la pompa di calore? d) Esprimi in joule l'energia risparmiata.

a) La stufa trasforma tutta l'energia elettrica in calore: 42 kWh.

b) Da COP = Q_{caldo}/W: $W = 42\ \text{kWh} / 3{,}5 = 12\ \text{kWh}$.

c) $Q_{\text{freddo}} = Q_{\text{caldo}} - W = 42\ \text{kWh} - 12\ \text{kWh} = 30\ \text{kWh}$.

d) Si risparmiano $42 - 12 = 30$ kWh; poiché $1\ \text{kWh} = 3{,}6 \times 10^6$ J, sono $30 \cdot 3{,}6 \times 10^6\ \text{J} \approx 1{,}1 \times 10^8$ J.

Osservazione. Il COP di una pompa di calore diminuisce quando fuori fa più freddo: la macchina deve portare il calore attraverso una differenza di temperatura maggiore. Lo spiega il limite che segue.

DA RICORDARE

Il COP massimo

Anche frigoriferi e pompe di calore hanno un limite, che si ricava dal ciclo di Carnot percorso all'indietro, per il quale $Q_{\text{freddo}}/Q_{\text{caldo}} = T_2/T_1$. Ne segue che i valori massimi, raggiunti solo da una macchina reversibile, sono

$$\text{COP}_{\text{frigo, max}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \qquad \text{COP}_{\text{pdc, max}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

con le temperature in kelvin. Più vicine sono le due temperature, maggiore è il COP: una pompa di calore che porta calore da 0 °C a 35 °C ha $\text{COP}_{\text{pdc, max}} = 308\ \text{K}/35\ \text{K} \approx 8{,}8$; i valori reali sono minori.

11.6 L'entropia

11.6.1 Una nuova grandezza di stato

Gli enunciati del secondo principio dicono che cosa è impossibile, ma non danno un numero che misuri «quanto» un processo è irreversibile. Clausius lo trovò nel 1865, e lo chiamò **entropia**, simbolo S. Come l'energia interna, l'entropia è una funzione di stato: ogni stato di equilibrio di un sistema ha un suo valore di S, e ciò che conta è la variazione fra due stati. Nel caso più semplice, quando un sistema scambia in modo reversibile un calore Q restando alla temperatura assoluta costante T, la variazione della sua entropia è

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (Q \text{ scambiato reversibilmente, } T \text{ costante in kelvin})$$

L'entropia si misura in joule al kelvin (J/K). Il segno segue quello di Q: un corpo che assorbe calore aumenta la sua entropia, uno che ne cede la diminuisce. Due esempi in cui la temperatura resta davvero costante sono quelli che conosci: i passaggi di stato (capitolo 8) e l'espansione isoterma di un gas. Quando 1,0 kg di ghiaccio fonde lentamente a 0 °C, assorbe $Q = m\,L_f = 3{,}34 \times 10^5$ J alla temperatura di 273,15 K, e la sua entropia aumenta di

$$\Delta S = \frac{3{,}34 \times 10^5 \text{ J}}{273{,}15 \text{ K}} \approx 1{,}22 \times 10^3 \text{ J/K}$$

Quando la stessa acqua torna a gelare, cede lo stesso calore e la sua entropia *diminuisce* di altrettanto. L'entropia di un sistema, dunque, può anche diminuire: succede ogni volta che il sistema cede calore.

11.6.2 L'entropia dell'universo non diminuisce

Il vero contenuto della nuova grandezza si vede considerando insieme il sistema e l'ambiente, cioè tutto ciò che partecipa al processo: i fisici lo chiamano, con una parola impegnativa, «universo». Prendiamo il processo irreversibile per eccellenza: un calore $Q = 1000$ J passa spontaneamente da una sorgente a 400 K a una sorgente a 300 K, tanto grandi che le loro temperature non cambiano. La sorgente calda perde entropia, la fredda ne guadagna:

$$\Delta S_{\text{universo}} = -\frac{1000 \text{ J}}{400 \text{ K}} + \frac{1000 \text{ J}}{300 \text{ K}} = -2{,}50 \text{ J/K} + 3{,}33 \text{ J/K} \approx +0{,}83 \text{ J/K}$$

Il risultato è positivo, e lo sarebbe per qualunque coppia di temperature: lo stesso calore, diviso per una temperatura più bassa, dà un numero più grande. Se il calore passasse dal freddo al caldo, l'entropia dell'universo diminuirebbe: è proprio il processo vietato da Clausius. Generalizzando, il secondo principio si può enunciare così: *in ogni processo l'entropia dell'universo aumenta, se il processo è irreversibile, o resta costante, se è reversibile; non diminuisce mai*. In una macchina di Carnot, per esempio, la sorgente calda perde Q_{ass}/T_1 e la fredda guadagna $|Q_{\text{ced}}|/T_2$, che è uguale: $\Delta S_{\text{universo}} = 0$. Nel frigorifero l'interno perde entropia, ma la cucina, che riceve più calore, ne guadagna di più.

ESEMPIO SVOLTO

Acqua calda e acqua fredda

Problema. In un recipiente isolato si mescolano 1,00 kg d'acqua a 80 °C e 1,00 kg d'acqua a 20 °C. a) Qual è la temperatura finale? b) Quanto calore passa dall'acqua calda a quella fredda? c) Stima la variazione di entropia del sistema.

a) Masse uguali della stessa sostanza: la temperatura finale è la media, 50 °C (capitolo 7).

b) $Q = m\,c\,\Delta T = 1{,}00\ \text{kg} \cdot 4186\ \text{J/(kg·K)} \cdot 30\ \text{K} \approx 1{,}26 \times 10^5\ \text{J}$.

c) La temperatura delle due masse cambia, quindi la formula $\Delta S = Q/T$ non si applica direttamente. Possiamo però stimare: l'acqua calda cede il calore a temperature fra 80 °C e 50 °C, in media 65 °C = 338,15 K; l'acqua fredda lo riceve fra 20 °C e 50 °C, in media 35 °C = 308,15 K. Allora

$$\Delta S \approx -\frac{1{,}256 \times 10^5\ \text{J}}{338{,}15\ \text{K}} + \frac{1{,}256 \times 10^5\ \text{J}}{308{,}15\ \text{K}} \approx -371{,}4\ \text{J/K} + 407{,}5\ \text{J/K} \approx +36\ \text{J/K}$$

Osservazione. L'approssimazione con la temperatura media è buona perché le variazioni di temperatura (30 K) sono piccole rispetto alle temperature assolute (circa 300 K); un calcolo esatto, che richiede strumenti matematici del prossimo anno, dà lo stesso valore, +36 J/K. Il sistema è isolato, quindi la sua entropia è quella dell'universo: è aumentata, come deve accadere in un processo spontaneo.

11.6.3 Disordine e probabilità

Perché l'entropia aumenta? La risposta, trovata nella seconda metà dell'Ottocento da Ludwig Boltzmann, passa per il conteggio delle possibilità. Immagina una scatola divisa idealmente in due metà, con 4 molecole che si muovono a caso. Ogni molecola può trovarsi a sinistra o a destra, quindi ci sono $2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 = 16$ modi di distribuirle: ognuno è uno **stato microscopico**, in cui si sa dove si trova ogni singola molecola. Se però guardiamo solo *quante* molecole sono a sinistra, cioè lo **stato macroscopico**, i casi sono cinque: 0, 1, 2, 3 o 4 a sinistra. Ad essi corrispondono 1, 4, 6, 4 e 1 stati microscopici (Figura 11.6a). Tutte e quattro a sinistra si possono trovare in un solo modo; due e due, in sei modi.

Con 10 molecole i modi sono $2^{10} = 1024$, e lo stato «tutte a sinistra» ne ha ancora uno solo, contro i 252 dello stato «cinque e cinque» (Figura 11.6b). Se le molecole si muovono a caso, ogni stato microscopico è ugualmente probabile, e la probabilità di trovarle tutte a sinistra è 1/1024, circa un millesimo. Con 100 molecole è $1/2^{100} \approx 8 \times 10^{-31}$; con le circa 10^{22} molecole dell'aria di una bottiglia è un numero così piccolo che non si riesce neppure a scriverlo. Ecco perché un gas riempie tutto il recipiente e non si raccoglie mai da solo in un angolo: non è vietato da una forza, è enormemente improbabile.

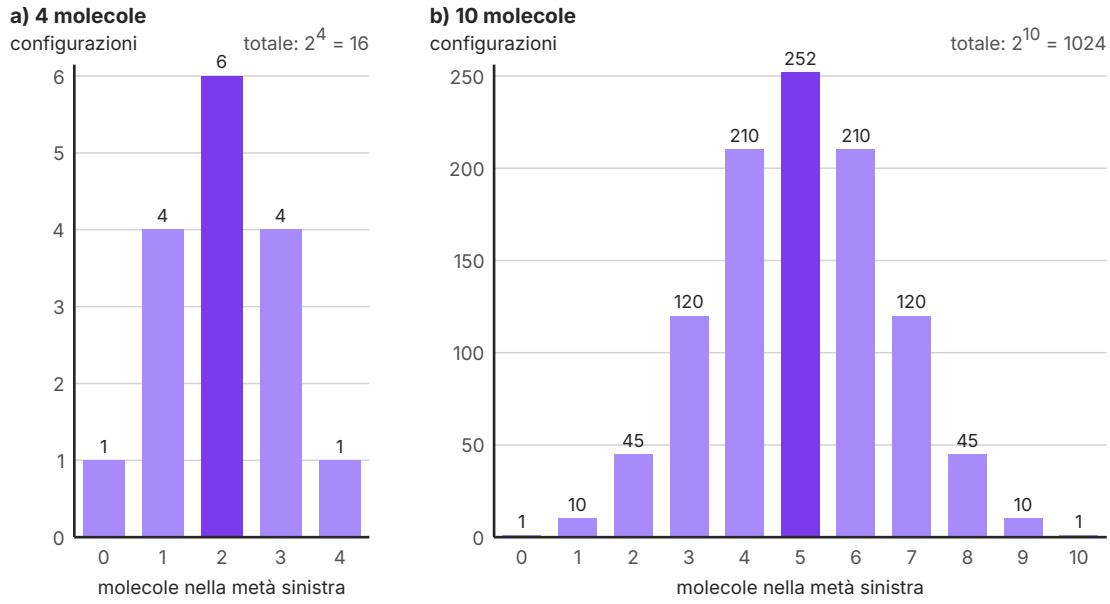


Figura 11.6 Il numero di stati microscopici (configurazioni) che corrispondono a ciascuno stato macroscopico, per *N* molecole distribuite fra le due metà di una scatola: a) *N* = 4; b) *N* = 10. I valori sono calcolati contando le combinazioni. Lo stato con le molecole divise a metà (in viola) è il più probabile; quelli con tutte le molecole da una parte corrispondono a un solo stato microscopico.

Gli stati macroscopici «ordinati», come le molecole tutte da una parte o le molecole veloci tutte nel corpo caldo e le lente in quello freddo, corrispondono a pochi stati microscopici; quelli «disordinati», a moltissimi. Un sistema isolato evolve verso gli stati macroscopici più probabili, e l'entropia misura proprio questo: più stati microscopici corrispondono a uno stato macroscopico, maggiore è la sua entropia. Per questo si dice che l'entropia misura il «disordine», purché si ricordi che il disordine, qui, è un numero di possibilità.

11.6.4 La freccia del tempo

Il film di un pendolo senza attrito sembra plausibile anche proiettato all'indietro: le leggi della meccanica non distinguono il passato dal futuro. Il film di una tazza che cade e si rompe, invece, rivela subito se è proiettato al contrario. Il secondo principio è la legge fisica che distingue i due versi: il futuro è la direzione in cui l'entropia dell'universo aumenta. Per questo l'astrofisico inglese Arthur Eddington parlò di **freccia del tempo**.

Clausius chiuse la memoria del 1865 con due frasi diventate celebri: «*Die Energie der Welt ist constant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu*», cioè «L'energia del mondo è costante. L'entropia del mondo tende a un massimo» (traduzione della redazione). Nel secondo Ottocento se ne trasse l'idea di una **morte termica** dell'universo: un futuro lontanissimo in cui tutte le

temperature si sarebbero uguagliate e nessun processo avrebbe più potuto produrre lavoro. La cosmologia di oggi discute la questione in termini diversi; ma nessuna esperienza ha mai trovato un'eccezione ai due principi.

APPROFONDIMENTO

Boltzmann e la formula sulla tomba

L'austriaco Ludwig Boltzmann (1844–1906) fu il fisico che più di ogni altro legò l'entropia al mondo invisibile delle molecole. La sua idea, sviluppata negli anni Settanta dell'Ottocento, è quella del paragrafo precedente: l'entropia di uno stato macroscopico dipende dal numero W di stati microscopici che lo realizzano. Nella forma data poi da Max Planck la relazione si scrive $S = k_B \ln W$, dove k_B è la costante di Boltzmann (capitolo 9) e «ln» è una funzione, il logaritmo naturale, che cresce molto lentamente: raddoppiare il numero delle molecole moltiplica W per un numero enorme, ma raddoppia soltanto S.

Le sue idee furono a lungo contestate da chi dubitava che gli atomi esistessero davvero; la conferma arrivò con lo studio del moto browniano (Einstein, 1905, e poi le misure di Jean Perrin). Sulla tomba di Boltzmann, nel cimitero centrale di Vienna, è incisa la formula $S = k \log W$.

COLLEGAMENTI

In laboratorio: il motore di Stirling su una tazza

Materiali. Un piccolo motore di Stirling «a bassa differenza di temperatura», di quelli che si appoggiano su una tazza (due piastre metalliche, un pistone e un volano); una tazza; acqua calda di rubinetto o di bollitore, intorno a 80 °C; due termometri digitali a contatto (sensibilità 0,1 °C, incertezza ± 0,5 °C); un cronometro per contare i giri del volano in 15 s.

Procedimento. Appoggia il motore sulla tazza piena d'acqua calda e aspetta un minuto che la piastra inferiore si scaldi; avvia il volano con un dito. Ogni 10 minuti misura la temperatura della piastra inferiore (calda) e di quella superiore (fredda, a contatto con l'aria) e la velocità di rotazione in giri al minuto. Continua finché il motore si ferma; poi prova ad appoggiarlo su un blocco di ghiaccio: ripartirà, girando nel verso opposto.

Tabella 11.1 Velocità di rotazione di un motore di Stirling su una tazza d'acqua calda che si raffredda (dati tipici). ΔT è la differenza fra le temperature delle due piastre.

t (min)	piastra calda (°C) ± 0,5	piastra fredda (°C) ± 0,5	ΔT (K) ± 0,7	giri/min ± 5
0	78,0	24,0	54,0	150
10	64,0	23,5	40,5	110
20	54,0	23,0	31,0	75
30	46,5	22,5	24,0	55
40	40,0	22,0	18,0	35
50	35,0	22,0	13,0	20
60	31,0	21,5	9,5	10
70	28,0	21,5	6,5	0 (fermo)

Che cosa concludere. Il motore gira solo se c'è una differenza di temperatura fra le due piastre, e gira tanto più in fretta quanto più grande è ΔT (Tabella 11.1). Sul grafico dei giri al minuto in funzione di ΔT i punti stanno, entro le incertezze, vicino a una retta, che incontra l'asse orizzontale intorno a $\Delta T \approx 7$ K: sotto questo valore il poco lavoro prodotto in un ciclo non basta più a vincere gli attriti. Un motore ideale, senza attriti, si fermerebbe solo a $\Delta T = 0$: senza due sorgenti a temperature diverse nessuna macchina produce lavoro (Kelvin–Planck). Il limite di Carnot all'inizio, fra 351 K e 297 K, è $1 - 297/351 \approx 0{,}15$: anche un motore perfetto trasformerebbe in lavoro solo il 15% del calore che lo attraversa.

Sicurezza. L'acqua a 80 °C ustiona: versala con la tazza appoggiata sul tavolo, non in mano. Non mettere il motore su una fiamma o su un fornello: il pistone e le guarnizioni si danneggiano.

Per la relazione. Segui lo schema di Fisica 3, capitolo 4: la tabella con le incertezze, il grafico dei giri al minuto in funzione di ΔT con le barre d'errore, la retta di miglior accordo e la sua intersezione con l'asse ΔT, con la sua incertezza; nella discussione spiega perché il motore si ferma prima di $\Delta T = 0$ e perché, sul ghiaccio, gira al contrario.

IN SINTESI

Le formule del capitolo e il loro significato

Macchina termica in un ciclo: $W = Q_{ass} - |Q_{ced}|$: il lavoro è la differenza fra il calore assorbito dalla sorgente calda e quello ceduto alla fredda ($\Delta U = 0$). Tutto in joule.

Rendimento: $\eta = W/Q_{ass} = 1 - |Q_{ced}|/Q_{ass}$: la frazione del calore assorbito che diventa lavoro; numero puro, sempre minore di 1.

Secondo principio: nessuna macchina in ciclo trasforma in lavoro tutto il calore di una sola sorgente (Kelvin–Planck); il calore non passa da solo dal freddo al caldo (Clausius). I due enunciati sono equivalenti.

Rendimento di Carnot: $\eta_C = 1 - T_2/T_1$, con le temperature in kelvin: il rendimento massimo di una macchina fra due sorgenti, raggiunto solo da una macchina reversibile; per essa $|Q_{ced}|/Q_{ass} = T_2/T_1$.

Frigorifero e pompa di calore: $Q_{caldo} = Q_{freddo} + W$; $COP_{frigo} = Q_{freddo}/W$, $COP_{pdc} = Q_{caldo}/W = COP_{frigo} + 1$; può superare 1 senza violare nessun principio.

Entropia: $\Delta S = Q/T$ per un calore scambiato reversibilmente a temperatura costante; in J/K. L'entropia di un sistema può diminuire; quella dell'universo (sistema + ambiente) cresce nei processi irreversibili e resta costante in quelli reversibili.

Con questo capitolo si chiude la quarta parte. Hai visto come il calore, che nella terza parte era energia in transito fra corpi a temperature diverse, si possa trasformare in lavoro solo in parte, e come questo limite segni il verso di tutti i processi naturali. Nella prossima parte lascerai i gas e le macchine per un altro modo in cui l'energia si sposta senza che la materia viaggi con essa: le onde.

SINTESI

- Il primo principio non dice in quale verso avvengono i processi: i processi spontanei (il calore dal caldo al freddo, l'attrito, l'espansione di un gas) sono irreversibili.
- Una macchina termica lavora in ciclo fra una sorgente calda e una fredda: assorbe Q_{ass}, compie $W = Q_{ass} - |Q_{ced}|$ e cede il resto; il rendimento è $\eta = W/Q_{ass}$.
- Dall'eolipila di Erone alle macchine di Newcomen (1712) e Watt (1769) e al motore a quattro tempi, le macchine termiche hanno sempre una sorgente calda e una fredda.
- Enunciato di Kelvin–Planck: è impossibile che l'unico risultato di una trasformazione sia trasformare in lavoro il calore di una sola sorgente; il rendimento è sempre minore di 1.
- Enunciato di Clausius: è impossibile che l'unico risultato di una trasformazione sia il passaggio di calore da un corpo freddo a uno caldo. I due enunciati sono equivalenti.
- Il ciclo di Carnot è formato da due isoterme e due adiabatiche reversibili; il lavoro è l'area racchiusa nel piano p–V.
- Teorema di Carnot: nessuna macchina fra T_1 e T_2 supera il rendimento della macchina reversibile, $\eta_C = 1 - T_2/T_1$ (in kelvin), che dipende solo dalle temperature.
- Frigoriferi e pompe di calore usano lavoro per portare calore dal freddo al caldo: $Q_{caldo} = Q_{freddo} + W$; il loro COP è di solito maggiore di 1.
- L'entropia è una funzione di stato; per un calore scambiato reversibilmente a temperatura costante $\Delta S = Q/T$, in J/K.
- L'entropia dell'universo aumenta nei processi irreversibili e resta costante in quelli reversibili; quella di un singolo sistema può diminuire.
- Gli stati macroscopici «disordinati» corrispondono a moltissimi stati microscopici e sono i più probabili: l'aumento dell'entropia definisce la freccia del tempo.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● Il rendimento di una macchina termica è il rapporto fra:
   - **A.** il lavoro compiuto e il calore ceduto alla sorgente fredda
   - **B.** il lavoro compiuto e il calore assorbito dalla sorgente calda
   - **C.** il calore assorbito e il lavoro compiuto
   - **D.** il calore ceduto e il calore assorbito

2. ● Secondo l'enunciato di Clausius, è impossibile:
   - **A.** che il calore passi da un corpo caldo a uno freddo
   - **B.** trasformare completamente lavoro in calore
   - **C.** che l'unico risultato di una trasformazione sia il passaggio di calore da un corpo più freddo a uno più caldo
   - **D.** costruire un frigorifero che consumi meno di 1 J per ogni joule estratto

3. ● Una macchina di Carnot lavora fra 400 K e 300 K. Il suo rendimento è:
   - **A.** 25%
   - **B.** 75%
   - **C.** 33%
   - **D.** 100%, perché è reversibile

4. ● In un frigorifero domestico il calore:
   - **A.** passa spontaneamente dall'interno alla cucina
   - **B.** viene distrutto dal compressore
   - **C.** passa dalla cucina all'interno attraverso le pareti, ed è per questo che serve il motore
   - **D.** viene estratto dall'interno e ceduto alla cucina grazie al lavoro del compressore

5. ● Nel Sistema Internazionale l'entropia si misura in:
   - **A.** J/K
   - **B.** J
   - **C.** K/J
   - **D.** W/K

6. ● Il ciclo di Carnot è formato da:
   - **A.** due isobare e due isocore
   - **B.** due isoterme e due isobare
   - **C.** quattro adiabatiche
   - **D.** due isoterme e due adiabatiche

7. ●● Per aumentare il rendimento di Carnot di una macchina termica conviene:
   - **A.** diminuire la temperatura della sorgente calda
   - **B.** aumentare la temperatura della sorgente calda o diminuire quella della sorgente fredda
   - **C.** usare un fluido di lavoro con calore specifico maggiore
   - **D.** aumentare la quantità di fluido nel cilindro

8. ●● Una pompa di calore con COP = 4,0 consuma 1,0 kJ di energia elettrica. Alla casa fornisce:
   - **A.** 1,0 kJ
   - **B.** 3,0 kJ
   - **C.** 4,0 kJ
   - **D.** 5,0 kJ

Vero o falso

9. ● Una macchina termica ideale, senza attriti e senza dispersioni, potrebbe avere un rendimento del 100%. V / F

10. ● Il secondo principio vieta di costruire un frigorifero, perché il calore passerebbe dal freddo al caldo. V / F

11. ● Quando l'acqua gela a 0 °C la sua entropia diminuisce. V / F

12. ●● Nella formula del rendimento di Carnot si possono usare indifferentemente le temperature in gradi Celsius o in kelvin, perché un intervallo di 1 °C è uguale a un intervallo di 1 K. V / F

13. ●● Una pompa di calore che fornisce alla casa più energia di quella elettrica che consuma viola il primo principio della termodinamica. V / F

Applicare

14. ● Un motore assorbe 2,5 kJ per ciclo dalla sorgente calda e ne cede 1,8 kJ alla sorgente fredda. Calcola il lavoro compiuto in un ciclo e il rendimento.

15. ● Calcola il rendimento di Carnot di una macchina che lavora fra 227 °C e 27 °C.

16. ● Calcola la variazione di entropia di 0,50 kg di ghiaccio che fonde a 0 °C ($L_f = 3{,}34 \times 10^5$ J/kg).

17. ●● Leggi la Figura 11.4: quale temperatura deve avere la sorgente calda perché il rendimento di Carnot sia il 50%? E perché sia il 75%? Controlla i due valori con la formula.

18. ●● Un frigorifero estrae dall'interno $1{,}2 \times 10^5$ J mentre il compressore compie un lavoro di $4{,}0 \times 10^4$ J. Calcola il COP e il calore ceduto alla cucina.

19. ●● Completa. Alla fine di ogni ciclo l'energia interna del fluido di lavoro torna al valore iniziale, cioè $\Delta U =$ _____ ; per il primo principio il lavoro compiuto in un ciclo è $W =$ _____ . Secondo l'enunciato di Kelvin–Planck il calore ceduto alla _____ non può mai essere nullo.

20. ●● Dieci molecole si muovono a caso in una scatola divisa in due metà (Figura 11.6b). Quanti stati microscopici corrispondono allo stato con 7 molecole a sinistra? Qual è la probabilità di trovarle tutte e dieci nella metà sinistra?

Problemi

21. ●● Una macchina termica compie 25 cicli al secondo; in ogni ciclo assorbe 900 J dalla sorgente calda e ha un rendimento del 32%. Calcola: a) il lavoro compiuto in un ciclo; b) la potenza della macchina; c) il calore ceduto alla sorgente fredda in un minuto.

22. ●●● Un inventore dichiara di aver costruito un motore che lavora fra 600 K e 300 K, assorbe 5,0 kJ per ciclo e compie un lavoro di 2,8 kJ per ciclo. a) Quale rendimento dichiara? b) Qual è il rendimento di Carnot fra quelle temperature? c) Qual è il lavoro massimo che si può ottenere per ciclo? d) Gli daresti fiducia? Un secondo prototipo, fra le stesse sorgenti, compie 1,5 kJ per ciclo con lo stesso calore assorbito: è possibile?

23. ●●● Un congelatore deve trasformare in ghiaccio 1,5 kg d'acqua che si trova già a 0 °C ($L_f = 3{,}34 \times 10^5$ J/kg, capitolo 8). Il suo COP è 3,5 e il compressore ha una potenza di 100 W. Calcola: a) il calore da estrarre; b) il lavoro del compressore; c) il calore ceduto alla cucina; d) il tempo necessario.

24. ●●● In un thermos si mescolano 2,0 kg d'acqua a 70 °C e 1,0 kg d'acqua a 10 °C ($c = 4186$ J/(kg·K)). a) Calcola la temperatura di equilibrio (capitolo 7). b) Calcola il calore scambiato. c) Stima la variazione di entropia di ciascuna massa d'acqua usando la temperatura media di ciascuna durante lo scambio, e la variazione totale. d) Che cosa dice il segno del risultato?

25. ●●● In una giornata di freddo intenso una casa ha bisogno di 50 kWh di calore; l'aria esterna è a 0 °C e i termosifoni lavorano a 35 °C. a) Quanta energia elettrica consumerebbe una stufa elettrica? b) Quanta una pompa di calore con COP = 3,5? c) Quanto calore preleverebbe la pompa dall'aria esterna? d) Calcola il COP massimo possibile fra quelle temperature e commenta il confronto.

26. ●●● Una macchina di Carnot lavora fra 527 °C e 27 °C e assorbe 3,2 kJ per ciclo dalla sorgente calda. a) Calcola il rendimento. b) Calcola il lavoro e il calore ceduto in un ciclo. c) Calcola la variazione di entropia della sorgente calda e di quella fredda in un ciclo, e la loro somma. d) Che cosa significa il risultato?

Ragionare e argomentare

27. ●● In una giornata torrida un ragazzo propone di rinfrescare la cucina chiusa tenendo aperta la porta del frigorifero. Funziona? Ragiona con il primo principio e con la Figura 11.5a.

28. ●●● Commenta la fonte. Nelle *Réflexions* (1824) Carnot scrive: «la potenza motrice del calore è indipendente dagli agenti messi in opera per realizzarla; la sua quantità è fissata unicamente dalle temperature dei corpi fra i quali avviene, in ultima analisi, il trasporto del calorico» (traduzione della redazione). Che cosa afferma? Che cosa è rimasto vero, e in quale forma, nella fisica di oggi? Che cosa invece è stato abbandonato? Come si potrebbe controllare l'affermazione con due motori che usano fluidi diversi?

29. ●● Trova l'errore. Uno studente calcola il rendimento massimo di una macchina che lavora fra 250 °C e 25 °C così: «$\eta = 1 - 25/250 = 0{,}90$, cioè il 90%». Individua l'errore e correggi il risultato.

30. ●● Un film mostra una goccia d'inchiostro che, in un bicchiere d'acqua già uniformemente colorato, si raccoglie da sola in una goccia sola. Spiega come capisci che il film è proiettato al contrario, usando il conteggio degli stati microscopici. Il processo mostrato è impossibile o soltanto improbabile?

PER APPROFONDIRE

- [CAR] Sadi Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu*: le prime pagine, con la domanda sul limite del lavoro ricavabile dal calore e l'idea di una macchina ideale fra due sorgenti.
- [FEY] R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, *La fisica di Feynman*, vol. I: i capitoli sulle leggi della termodinamica e sull'irreversibilità, con la macchina di Carnot spiegata attraverso i pesi sollevati.
- [EIN] A. Einstein, L. Infeld, *L'evoluzione della fisica*: il racconto della teoria cinetica e del legame fra calore, moto delle molecole e probabilità.
- [HRW] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fondamenti di fisica*: il capitolo sull'entropia e il secondo principio, con molti esercizi su macchine e frigoriferi.

Glossario del capitolo

Ciclo di Carnot
Ciclo reversibile formato da due isoterme, alle temperature delle sorgenti, e da due adiabatiche.

Coefficiente di prestazione (COP)
Per un frigorifero, il rapporto fra il calore estratto dal corpo freddo e il lavoro; per una pompa di calore, fra il calore ceduto al corpo caldo e il lavoro.

Entropia
Funzione di stato introdotta da Clausius (1865); per un calore scambiato reversibilmente a temperatura costante $\Delta S = Q/T$; si misura in J/K.

Enunciato di Clausius
È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia far passare calore da un corpo più freddo a uno più caldo.

Enunciato di Kelvin–Planck
È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia trasformare in lavoro il calore assorbito da una sola sorgente.

Freccia del tempo
La distinzione fra passato e futuro data dal secondo principio: il futuro è il verso in cui l'entropia dell'universo aumenta.

Macchina frigorifera
Macchina che, ricevendo lavoro, estrae calore da un corpo freddo e lo cede a un corpo caldo.

Macchina reversibile
Macchina ideale, senza attriti né dispersioni, il cui fluido passa per stati di equilibrio, e che può funzionare anche all'indietro.

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

Moto perpetuo di seconda specie
Macchina ipotetica che produrrebbe lavoro raffreddando una sola sorgente; vietata dal secondo principio.

Motore a combustione interna
Macchina termica in cui il combustibile brucia dentro il cilindro, come il motore a quattro tempi delle automobili.

Pompa di calore
Macchina frigorifera usata per scaldare: preleva calore dall'esterno e lo cede all'interno di un edificio.

Processo spontaneo
Processo che avviene da solo, senza interventi dall'esterno, e sempre nello stesso verso; è irreversibile.

Rendimento di Carnot
Il rendimento massimo di una macchina fra due sorgenti: $\eta_C = 1 - T_2/T_1$, con le temperature in kelvin.

Rendimento di una macchina termica
Rapporto fra il lavoro compiuto in un ciclo e il calore assorbito dalla sorgente calda: $\eta = W/Q_{ass}$; sempre minore di 1.

Secondo principio della termodinamica
La legge, espressa dagli enunciati equivalenti di Kelvin–Planck e di Clausius, che fissa il verso dei processi naturali e il limite della trasformazione del calore in lavoro.

Sorgente di calore
Corpo così grande da poter cedere o assorbire calore senza che la sua temperatura cambi; detta anche serbatoio.

Stato macroscopico
Descrizione di un sistema mediante poche grandezze d'insieme (per esempio quante molecole si trovano in ciascuna metà); corrisponde in genere a molti stati microscopici.

Stato microscopico
Descrizione di un sistema in cui si specifica la condizione di ogni singola molecola (per esempio in quale metà della scatola si trova).

Teorema di Carnot
Nessuna macchina fra due sorgenti supera il rendimento di una macchina reversibile fra le stesse sorgenti, e tutte le macchine reversibili hanno lo stesso rendimento.

Soluzioni

1. B. $\eta = W/Q_{ass}$: si confronta il lavoro con il calore «pagato», quello assorbito dalla sorgente calda.

2. C. Il divieto riguarda il passaggio dal freddo al caldo come *unico* risultato; A è il verso spontaneo; B è sempre possibile (attrito); un frigorifero ha di solito COP > 1, quindi D non è vietato.

3. A. $\eta_C = 1 - 300/400 = 0{,}25 = 25\%$. Una macchina reversibile non ha rendimento 100%.

4. D. Il compressore compie lavoro e il fluido trasporta il calore dall'evaporatore interno alla serpentina esterna; il calore non si distrugge, e quello che entra dalle pareti è proprio ciò che il frigorifero deve continuamente togliere.

5. A. $\Delta S = Q/T$: joule al kelvin.

6. D. Due isoterme (alle temperature delle sorgenti) e due adiabatiche che le collegano.

7. B. $\eta_C = 1 - T_2/T_1$ cresce se T_1 aumenta o T_2 diminuisce; non dipende dal fluido né dalla sua quantità.

8. C. $Q_{caldo} = \text{COP} \cdot W = 4{,}0 \cdot 1{,}0\ \text{kJ} = 4{,}0\ \text{kJ}$ (di cui 3,0 kJ presi dall'esterno).

9. F. Il rendimento massimo è quello di Carnot, $1 - T_2/T_1$, sempre minore di 1: anche la macchina ideale deve cedere calore alla sorgente fredda (Kelvin–Planck).

10. F. Il secondo principio vieta il passaggio dal freddo al caldo come unico risultato; il frigorifero lo realizza consumando lavoro.

11. V. L'acqua cede il calore latente a temperatura costante, $Q < 0$, quindi $\Delta S = Q/T < 0$; l'entropia dell'ambiente che riceve il calore aumenta almeno altrettanto.

12. F. La formula contiene un rapporto di temperature, non una differenza: servono i kelvin. Fra 400 K e 300 K $\eta_C = 25\%$; con i gradi Celsius (126,85 °C e 26,85 °C) si otterrebbe, sbagliando, il 79%.

13. F. $Q_{caldo} = Q_{freddo} + W$: l'energia in più è il calore prelevato dall'aria esterna, e l'energia totale si conserva.

14. $W = 2{,}5\ \text{kJ} - 1{,}8\ \text{kJ} = 0{,}7\ \text{kJ}$; $\eta = 0{,}7/2{,}5 = 0{,}28$, cioè il 28%.

15. $T_1 = 500{,}15\ \text{K}$, $T_2 = 300{,}15\ \text{K}$; $\eta_C = 1 - 300{,}15/500{,}15 \approx 0{,}400 = 40\%$.

16. $\Delta S = m\,L_f/T = 0{,}50\ \text{kg} \cdot 3{,}34 \times 10^5\ \text{J/kg} / 273{,}15\ \text{K} \approx 6{,}1 \times 10^2\ \text{J/K}$ (aumento).

17. Sul grafico $\eta_C = 50\%$ per $T_1 = 600\ \text{K}$ e 75% per $T_1 = 1200\ \text{K}$. Controllo: da $\eta_C = 1 - 300/T_1$, $T_1 = 300\ \text{K}/(1 - \eta_C)$: 300/0,50 = 600 K; 300/0,25 = 1200 K.

18. $\text{COP} = 1{,}2 \times 10^5\ \text{J} / 4{,}0 \times 10^4\ \text{J} = 3{,}0$; $Q_{caldo} = 1{,}2 \times 10^5\ \text{J} + 4{,}0 \times 10^4\ \text{J} = 1{,}6 \times 10^5\ \text{J}$.

19. $\Delta U = 0$; $W = Q_{ass} - |Q_{ced}|$ (accettabile anche «$W = Q$», il calore netto assorbito); il calore ceduto alla sorgente fredda.

20. Dalla Figura 11.6b, 7 molecole a sinistra (3 a destra) corrispondono a 120 stati microscopici, come 3 a sinistra. Tutte a sinistra: 1 stato su $2^{10} = 1024$, probabilità $1/1024 \approx 9{,}8 \times 10^{-4}$, circa lo 0,1%.

21. a) $W = 0{,}32 \cdot 900\ \text{J} = 288\ \text{J} \approx 2{,}9 \times 10^2\ \text{J}$. b) $P = 25 \cdot 288\ \text{J/s} = 7{,}2 \times 10^3\ \text{W} = 7{,}2\ \text{kW}$. c) Per ciclo $|Q_{ced}| = 900\ \text{J} - 288\ \text{J} = 612\ \text{J}$; in un minuto $25 \cdot 60 = 1500$ cicli: $1500 \cdot 612\ \text{J} \approx 9{,}2 \times 10^5\ \text{J}$.

22. a) $\eta = 2{,}8/5{,}0 = 0{,}56 = 56\%$. b) $\eta_C = 1 - 300/600 = 0{,}50 = 50\%$. c) $W_{max} = 0{,}50 \cdot 5{,}0\ \text{kJ} = 2{,}5\ \text{kJ}$. d) No: 2,8 kJ supera il limite di Carnot, quindi il motore violerebbe il secondo principio. Il secondo prototipo ha $\eta = 1{,}5/5{,}0 = 30\% < 50\%$: è possibile, come tutte le macchine reali.

23. a) $Q_{freddo} = m\,L_f = 1{,}5\ \text{kg} \cdot 3{,}34 \times 10^5\ \text{J/kg} \approx 5{,}0 \times 10^5\ \text{J}$. b) $W = Q_{freddo}/\text{COP} = 5{,}01 \times 10^5\ \text{J} / 3{,}5 \approx 1{,}4 \times 10^5\ \text{J}$. c) $Q_{caldo} = 5{,}01 \times 10^5\ \text{J} + 1{,}43 \times 10^5\ \text{J} \approx 6{,}4 \times 10^5\ \text{J}$. d) $\Delta t = W/P = 1{,}43 \times 10^5\ \text{J} / 100\ \text{W} \approx 1{,}4 \times 10^3\ \text{s}$, circa 24 minuti.

24. Sistema: le due masse d'acqua, isolate. a) $2{,}0 \cdot (70 - t) = 1{,}0 \cdot (t - 10)$, da cui $t = 150/3 = 50$ °C. b) $Q = 2{,}0\ \text{kg} \cdot 4186\ \text{J/(kg·K)} \cdot 20\ \text{K} \approx 1{,}67 \times 10^5$ J (ceduto dall'acqua calda, assorbito dalla fredda). c) Acqua calda: temperatura media 60 °C = 333,15 K, $\Delta S \approx -1{,}674 \times 10^5\ \text{J}/333{,}15\ \text{K} \approx -502{,}6$ J/K; acqua fredda: media 30 °C = 303,15 K, $\Delta S \approx +1{,}674 \times 10^5\ \text{J}/303{,}15\ \text{K} \approx +552{,}3$ J/K; totale ≈ +49,7 J/K ≈ +50 J/K (il calcolo esatto dà lo stesso valore). d) L'entropia del sistema isolato è aumentata: il mescolamento è irreversibile.

25. a) 50 kWh. b) $W = 50\ \text{kWh} / 3{,}5 \approx 14$ kWh. c) $Q_{\text{freddo}} = 50 - 14{,}3 \approx 36$ kWh. d) $\text{COP}_{\text{pdc, max}} = T_1/(T_1 - T_2) = 308{,}15\ \text{K}/35\ \text{K} \approx 8{,}8$. La pompa reale, con COP = 3,5, rispetta il limite, ed è molto lontana da esso a causa delle irreversibilità; con termosifoni più freddi (impianti a pavimento) il limite, e di solito anche il COP reale, salirebbe.

26. a) $T_1 = 800{,}15$ K, $T_2 = 300{,}15$ K: $\eta_C = 1 - 300{,}15/800{,}15 \approx 0{,}625 = 62{,}5\%$. b) $W = 0{,}625 \cdot 3{,}2\ \text{kJ} \approx 2{,}0$ kJ; $|Q_{\text{ced}}| = 3{,}2\ \text{kJ} - 2{,}0\ \text{kJ} \approx 1{,}2$ kJ. c) Sorgente calda: $\Delta S = -3200\ \text{J}/800{,}15\ \text{K} \approx -4{,}0$ J/K; sorgente fredda: $\Delta S = +1200\ \text{J}/300{,}15\ \text{K} \approx +4{,}0$ J/K; somma = 0. d) La macchina di Carnot è reversibile: l'entropia dell'universo non cambia. Una macchina reale, cedendo più calore alla sorgente fredda, la farebbe aumentare.

27. Traccia: no, la cucina si scalda. Con la porta aperta il frigorifero estrae calore dall'aria della cucina e lo restituisce alla stessa cucina dalla serpentina posteriore, aggiungendo il lavoro del compressore: $Q_{\text{caldo}} = Q_{\text{freddo}} + W$. Il bilancio netto per la cucina è $+W$: l'energia elettrica consumata diventa energia interna dell'aria. Per raffreddare una stanza il calore va ceduto fuori, come fa un condizionatore con l'unità esterna.

28. Traccia: Carnot afferma che il lavoro massimo ricavabile dal calore non dipende dalla sostanza usata (vapore, aria, alcol) ma solo dalle temperature delle sorgenti. È rimasto vero come teorema di Carnot: tutte le macchine reversibili fra T_1 e T_2 hanno $\eta_C = 1 - T_2/T_1$. È stata abbandonata l'idea del calorico che si «trasporta» senza perdersi: oggi sappiamo che il calore ceduto è minore di quello assorbito e la differenza è il lavoro (primo principio). Controllo: due motori il più possibile vicini alla reversibilità, con fluidi diversi, fra le stesse sorgenti; misurando calore assorbito e lavoro, i rendimenti dovrebbero tendere allo stesso valore man mano che si riducono attriti e dispersioni (un controllo solo approssimato, perché nessuna macchina reale è reversibile).

29. L'errore è usare i gradi Celsius: la formula vale con le temperature assolute, perché contiene un rapporto: $T_1 = 523{,}15$ K, $T_2 = 298{,}15$ K, $\eta_C = 1 - 298{,}15\ \text{K}/523{,}15\ \text{K} \approx 0{,}43$, cioè il 43%, meno della metà del valore sbagliato.

30. Traccia: lo stato «inchiostro tutto in una goccia» corrisponde a pochissimi stati microscopici delle molecole di inchiostro; lo stato «inchiostro distribuito ovunque» a moltissimi. Un sistema isolato evolve verso gli stati macroscopici più probabili, cioè verso un'entropia maggiore: il film che mostra la diminuzione spontanea dell'entropia è proiettato al contrario. Il processo non è vietato da nessuna legge della meccanica, ma con un numero enorme di molecole è così improbabile da non essere mai osservato: il secondo principio è una legge statistica.