

GIOVANNI BOATO

"TERMODINAMICA, INTRODUZIONE ALLA
TERMODINAMICA CLASSICA ed ALLA FISICA
STATISTICA"

CASA ED. AMBROSIANA: MILANO, 1987

POTENZIALI TERMODINAMICI 18

In questo capitolo saranno esaminate le proprietà di alcune grandezze termodinamiche che, come l'energia interna e l'entalpia, hanno le dimensioni di un'energia. Avendo queste grandezze un significato rilevante nella ricerca delle condizioni di equilibrio di un sistema sottoposto a vincoli esterni, esse sono note come potenziali termodinamici.

Questo primo paragrafo è dedicato al problema di trasformare l'energia interna dei corpi in energia utilizzabile ai fini pratici, cioè in lavoro meccanico in senso lato. Nel cap. 14 è stata data risposta al quesito più particolare di trasformare calore estratto da una o più sorgenti in lavoro; avendo introdotto l'entropia siamo ora in grado di rispondere al quesito più generale.

Esaminiamo una qualsiasi trasformazione di un sistema termodinamico da uno stato A ad uno B , supponendo che il sistema possa scambiare calore con un'unica sorgente a temperatura T_0 . A questa condizione soddisfano tutti i processi naturali che avvengono a contatto con l'ambiente in cui viviamo, la superficie terrestre, che può essere considerata con buona approssimazione un grande termostato a temperatura T_0 pressoché costante.

Sia $\Delta U = U(B) - U(A)$ la variazione di energia interna del sistema associata alla trasformazione. Dalla prima legge si ha

$$\Delta U = Q - L \quad (18-1)$$

Se ΔU è negativa, è dunque consentito ottenere lavoro L a spese dell'energia interna del sistema. Notiamo che la teoria delle macchine svolta nel Cap. 14 si occupava esclusivamente del caso $\Delta U = 0$, in quanto le macchine termiche operano in un ciclo.

18-1

ENERGIA UTILIZZABILE
ED ENERGIA LIBERA

Prescindiamo dal caso per cui, nell'eq. 18-1, sia $Q = 0$; difatti esso è banale qualora U sia energia cinetica o potenziale di tipo macroscopico (si tratta di pura conservazione dell'energia meccanica) ed è di limitato interesse qualora U sia propriamente energia interna del sistema. Non è infatti facile effettuare trasformazioni completamente adiabatiche, a causa della difficoltà di realizzare in pratica un buon isolamento termico.

Immaginiamo dunque che, durante il processo, il sistema assorba calore Q dalla sorgente a temperatura T_o . Dall'eq. 18-1 si ricava

$$L = -\Delta U_{\text{sist}} + Q; \quad (18-2)$$

L può essere maggiore o minore della diminuzione di U a seconda che il sistema ha assorbito o ceduto calore alla sorgente.

Quali limitazioni sono poste dalla seconda legge ad una siffatta trasformazione di energia interna in lavoro? La risposta è fornita dalla legge di accrescimento dell'entropia che nel caso esaminato si scrive

$$\Delta S_{\text{sist}} + \frac{(-Q)}{T_o} \geq 0 \quad (18-3)$$

il secondo termine corrispondendo alla variazione di entropia della sorgente. Dalle eqq. 18-2 e 18-3 si ricava

$$L \leq -\Delta U_{\text{sist}} + T_o \Delta S_{\text{sist}} = -\Delta(U - T_o S)_{\text{sist}} \quad (18-4)$$

il segno di uguaglianza essendo valido solo per trasformazioni reversibili.

Il lavoro massimo ottenibile si ha nel caso limite che il processo sia condotto in via reversibile; ciò è in accordo con quanto esposto nel cap. 16 ed in particolare nel par. 16-3.3. Il lavoro massimo è espresso dalla diminuzione della quantità $U - T_o S$, che è chiamata *energia utilizzabile*, con ciò intendendo energia dei corpi trasformabile in lavoro a fini pratici.

Esaminiamo il caso più semplice in cui le temperature degli stati iniziale A e finale B del sistema siano uguali tra loro e pari alla temperatura T della sorgente a disposizione. Se definiamo una nuova funzione di stato del sistema

$$F = U - TS \quad (18-5)$$

l'eq. 18-4 diventa

$$L \leq -\Delta F = F(A) - F(B) \quad (18-6)$$

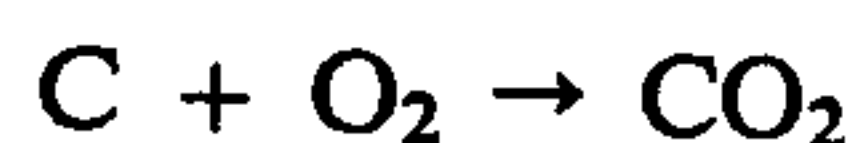
La funzione di stato F , ricavabile dalla conoscenza di U ed S in funzione delle variabili di stato, prende il nome di *energia libera*; essa sarà ulteriormente discussa nel prossimo paragrafo. Pertanto nel caso,

frequentissimo in natura, in cui il sistema si ritrovi, negli stati iniziale e finale, alla stessa temperatura dell'ambiente circostante, il lavoro massimo ottenibile dal processo è uguale alla diminuzione dell'energia libera.

Le considerazioni svolte, ed in particolare l'espressione 18-6, hanno importanza specialmente nello studio dei processi esotermici che possono essere sfruttati dall'uomo sulla superficie terrestre, particolarmente di quelli che sono adoperati allo scopo di ottenere energia utilizzabile ai fini pratici. Tra questi ve ne sono molti che, in assenza di controllo, presentano un alto grado di irreversibilità, e pertanto una grande produzione di entropia e relativo spreco di lavoro.

Consideriamo ad esempio la combustione del carbone e dei derivati del petrolio e lo svolgimento di molte reazioni chimiche di interesse pratico (ad es. la sintesi dell'ammoniaca). Per utilizzare in modo integrale l'energia libera corrispondente a questi processi, occorrerebbe farli avvenire in modo pressoché reversibile, ciò che spesso non è nemmeno lontanamente possibile per il costo degli investimenti che sarebbero necessari (occorrerebbero tecnologie molto avanzate). Notiamo per esempio che un modo comune di ottenere lavoro è quello di bruciare carbone sotto la caldaia di un impianto a vapore. Questo metodo è ben lungi dall'essere il modo termodinamicamente più conveniente di sfruttare il processo di combustione.

Esaminando le centrali a vapore attualmente in uso, si può valutare che il lavoro ottenuto con questo metodo corrisponde a valori attorno al 10% della diminuzione di energia libera. Per raggiungere rendimenti elevati, è necessario far procedere la reazione chimica di combustione



in condizioni prossime alla reversibilità. Lo stesso discorso potrebbe essere ripetuto per altre reazioni di combustione, come quelle dei derivati del petrolio e di altri prodotti organici, o come la reazione di ossidazione dell'idrogeno



In tutti questi casi è da lungo tempo in studio l'utilizzazione pratica delle *pila a combustibile* (in inglese: *fuel cells*); esse sono opportune celle elettrolitiche, basate (a differenza della pila Daniell, par. 3-4.2), su un processo stazionario in cui i reagenti (per es. H_2 e O_2) sono continuamente introdotti nel dispositivo elettrolitico e i prodotti di combustione (per es. H_2O) ne sono continuamente estratti, mentre la pila eroga direttamente energia elettrica. Diverse pile a combustibile sono state realizzate, ma vi sono molti inconvenienti che ne rendono poco pratico l'uso per la produzione diretta di energia elettrica in grande scala. A parte i difficili problemi tecnologici ed elettrochimici, le pile a combustibile offrono vantaggi limitati. Esse presentano ancora costi elevati e scarsa durata, coinvolgono processi dissipativi non trascurabili, senza contare che ero-

gano corrente continua a bassi voltaggi. Pertanto le pile a combustibile costituiscono tuttora per l'uomo una sfida tecnologica da affrontare nell'ambito del risparmio energetico.

Per riprendere la problematica dell'utilizzabilità dell'energia interna nelle condizioni ambientali in cui opera l'uomo, le eqq. 18-4 e 18-6 implicano che solo qualora ΔS_{sist} durante il processo non sia negativa la seconda legge consente di trasformare in lavoro tutta l'energia interna liberata (e addirittura il calore assorbito se $\Delta S_{\text{sist}} > 0$). Nel caso invece in cui $\Delta S_{\text{sist}} < 0$ solo una parte dell'energia interna può essere trasformata in lavoro; la rimanente parte, pari a $T \Delta S$, con T temperatura ambiente, non può essere in alcun caso utilizzata. È per questo motivo che la grandezza F ha avuto il nome di energia libera.

Il problema dell'utilizzabilità dell'energia interna può essere ulteriormente approfondito. Dobbiamo infatti aver presente che i processi naturali che si svolgono sulla superficie terrestre sono compiuti da sistemi immersi in un ambiente in cui non solo la temperatura ma anche la pressione sono pressoché costanti. Se il sistema fa lavoro unicamente contro la pressione ambiente p_o , la prima legge fornisce

$$\Delta U_{\text{sist}} = Q - p_o \Delta V_{\text{sist}}$$

Se il sistema interagisce con un solo termostato, quello costituito dalla superficie terrestre a temperatura T_o , la seconda legge esige che (vedi eq. 18-3)

$$\Delta S_{\text{sist}} \geq \frac{Q}{T_o}$$

per cui si ricava

$$\Delta U_{\text{sist}} \leq T_o \Delta S_{\text{sist}} - p_o \Delta V_{\text{sist}}$$

Introducendo la quantità

$$A = U - T_o S + p_o V \quad (18-7)$$

l'equazione precedente si può scrivere

$$\Delta A \leq 0 \quad (18-8)$$

La quantità A è conosciuta nel mondo anglosassone con il nome di *availability*, che si può tradurre «disponibilità meccanica». L'eq. 18-8 esprime che A deve necessariamente decrescere durante un processo naturale di un sistema a contatto con la superficie terrestre.

Ora si può dimostrare che la quantità A è connessa alla *massima quantità di lavoro utile* che si può estrarre da un sistema, se questo è assoggettato ad un processo avente luogo in un ambiente ben determinato, quello a pressione p_o e temperatura T_o mantenute costanti.

Per dimostrare questa proprietà di A dobbiamo prendere in considerazione solo trasformazioni reversibili, in quanto sappiamo dalla legge di accrescimento dell'entropia che è proprio in tal caso che viene compiuto il lavoro massimo. Durante una trasformazione reversibile infinitesima del sistema si ha

$$dU = TdS - pdV$$