

CICLI FRIGORIFERI

I cicli frigoriferi sono trasformazioni termodinamiche cicliche che avvengono in particolari macchine chiamate *macchine inverse*, in quanto in queste macchine il lavoro viene sfruttato invece di essere prodotto.

Una macchina inversa, detta anche macchina frigorifera, può essere schematizzata nel seguente modo:

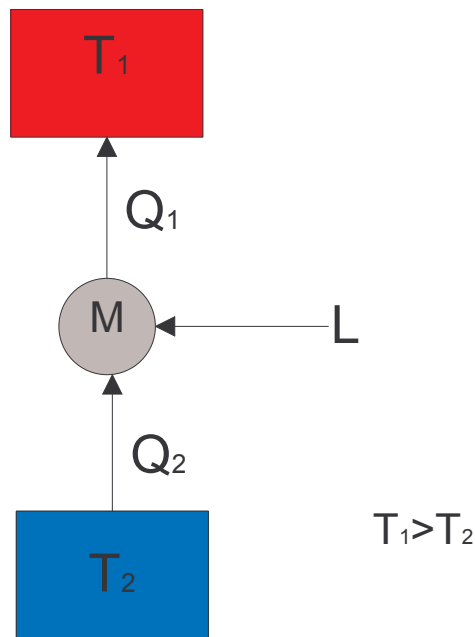


Figura 1 : Schema a blocchi di una macchina frigorifera

Le macchine frigorifere possono essere utilizzate principalmente per due scopi differenti :

- mantenere freddo il serbatoio a temperatura inferiore T_2 (ad es. il frigorifero di casa) ;
- fornire calore al serbatoio a temperatura superiore T_1 (ad es. la pompa di calore) ;

Nel primo caso, come si può ben vedere dalla figura precedente, la macchina mantiene la temperatura T_2 costante (in teoria) assorbendo il calore Q_2 , inoltre cede il calore Q_1 al serbatoio a temperatura T_1 , che di solito è rappresentato dall'ambiente esterno. È per questo motivo che un normale frigorifero, durante il suo funzionamento, emette calore nell'ambiente attraverso una serpentina che funziona come una vera e propria stufetta, rendendo spesso la cucina la stanza più calda di una casa.

Nel secondo caso invece quello che interessa è il calore Q_1 che la macchina è in grado di fornire al serbatoio a temperatura T_1 , ossia lo scopo è il riscaldamento di un ambiente come ad esempio un appartamento. Questo può avvenire assorbendo il calore Q_2 da un serbatoio che in questo caso viene rappresentato dall'ambiente esterno, inoltre è necessario utilizzare il lavoro L .

Osservando il funzionamento di una macchina frigorifera si può notare che essa non è molto diversa da una macchina a ciclo Rankine (vedi lezione precedente), che può essere considerata la rispettiva macchina diretta.

Nella figura 2 è rappresentato uno schema di un impianto frigorifero, in cui ogni componente può essere considerato un sistema aperto:

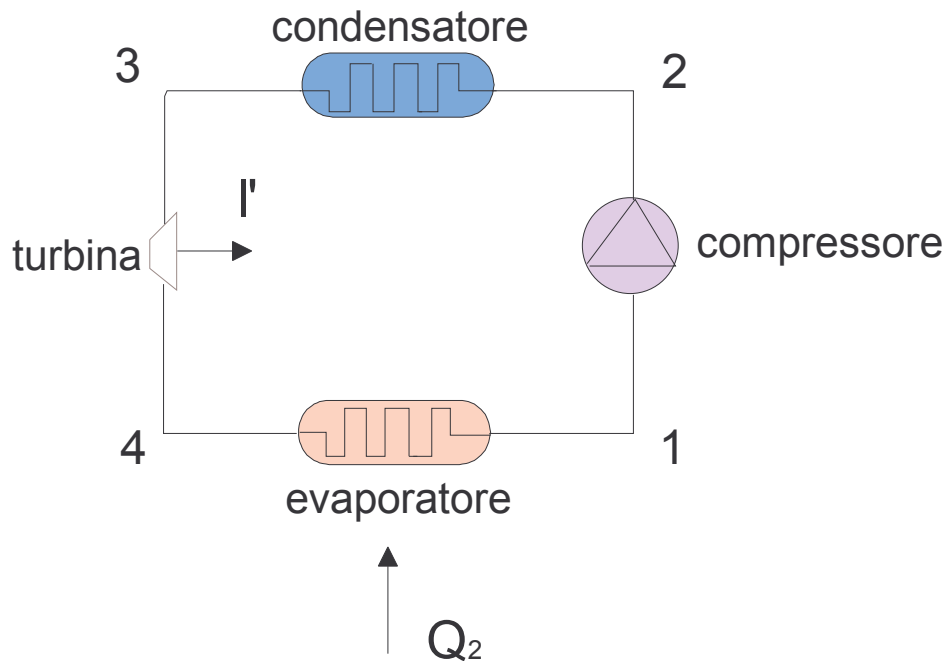


Figura 2 : Schema di un impianto frigorifero

Come si può vedere la macchina inversa è composta dagli stessi elementi della macchina diretta, anche se la turbina in questo caso può essere sostituita da una valvola di laminazione. Infatti il lavoro l' prodotto dalla turbina risulta essere molto piccolo, così non viene più recuperato, allora si preferisce utilizzare una valvola di laminazione che ha un costo inferiore. Queste somiglianze si ritrovano anche nelle particolari trasformazioni che subisce il fluido all'interno della macchina, infatti una macchina inversa utilizza un ciclo Rankine percorso appunto in senso inverso.

Studiamo ora nel dettaglio i vari passaggi del ciclo frigorifero dandone una rappresentazione sul diagramma $p-v$:

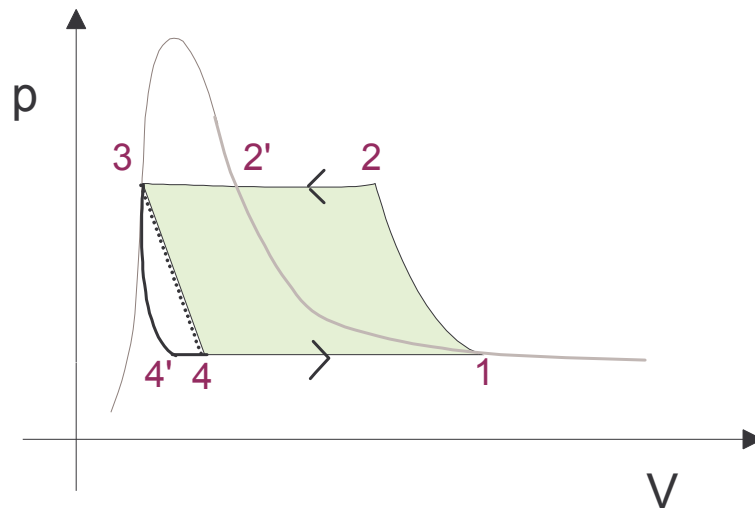


Figura 3 : Diagramma p-v di un ciclo frigorifero

- **1→2** Il fluido, che in **1** si trova allo stato di vapore saturo secco (titolo unitario), passa attraverso un compressore che ne aumenta la pressione per mezzo di una trasformazione adiabatica reversibile. Durante questo passaggio si verifica un aumento significativo della temperatura del fluido, che in **2** si trova nel campo del vapore surriscaldato.

- **2→2', 2'→3** Il fluido percorre la serpentina del condensatore e cedendo calore Q_1 comincia a raffreddarsi ($2 \rightarrow 2'$) a pressione costante, fino a raggiungere in **2'** lo stato di vapore saturo secco; a questo punto, sempre a pressione costante, il vapore comincia a condensare ($2' \rightarrow 3$) e a temperatura costante giunge in **3**, che si trova sulla curva limite inferiore (titolo 0).

- **3→4** Il fluido entra nella valvola di laminazione e subisce una trasformazione isoentropica ($h_3 = h_4$) che ne diminuisce la pressione e la temperatura e ne aumenta il volume. L'uso della valvola fa sì che questa trasformazione non sia più adiabatica reversibile come nel caso della turbina ($3 \rightarrow 4'$), anzi, la valvola rende questo processo fortemente irreversibile e da ciò deriva l'impossibilità di tracciare un percorso definito da **3** a **4**. Altrettanto indefinita risulta essere l'area del ciclo frigorifero, e questo rappresenta uno svantaggio rilevante.

- **4→1** Il fluido, che in **4** è quasi completamente liquido, entra nell'evaporatore e a pressione costante comincia la vaporizzazione assorbendo il calore Q_2 fornito al sistema, fino a raggiungere lo stato iniziale **1** nel quale può ricominciare il ciclo.

Il ciclo frigorifero può essere descritto anche attraverso un diagramma **T-s** :

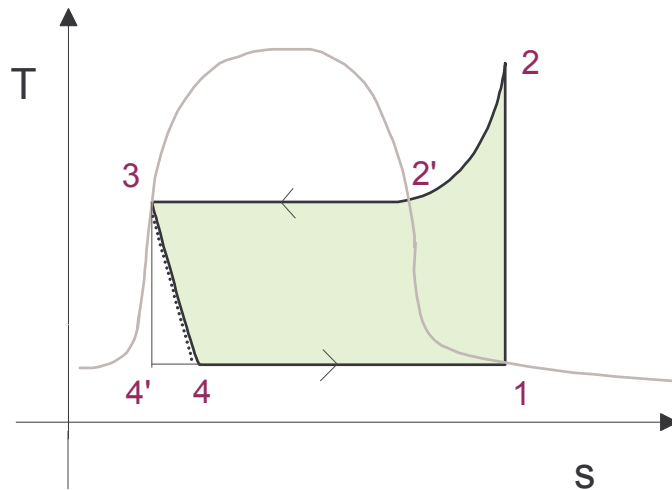


Figura 4 : Diagramma T-s di un ciclo frigorifero

In questo diagramma notiamo che la fase di compressione 1->2 è effettivamente reversibile ($s_1 = s_2$), così come sarebbe reversibile la fase di espansione 3->4' ad opera della turbina, a differenza dell'espansione 3->4 della valvola che è visibilmente irreversibile, in quanto $s_4 > s_3$. Nel punto 2' abbiamo una cuspidè, mentre le fasi di condensazione 2'->3 e di vaporizzazione 4->1 avvengono a temperatura costante.

Per descrivere meglio tutte queste fasi risulta utile anche il cosiddetto *diagramma di Mollier (h-s)* :

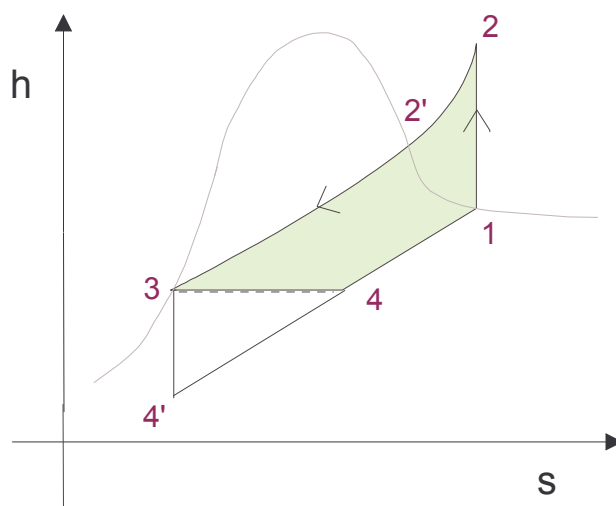


Figura 5 : Diagramma h-s di un ciclo frigorifero

Guardando il diagramma, si può vedere bene la differenza tra le due trasformazioni 3- \rightarrow 4' e 3- \rightarrow 4: la prima è reversibile e quindi avviene ad entropia specifica costante mentre la seconda è irreversibile ed isoentalpica, in quanto l'entalpia specifica dei due stati **3** e **4** risulta essere uguale ($h_3 = h_4$).

La sostanza utilizzata all'interno di una macchina frigorifera viene chiamata *refrigerante*. Uno dei fluidi refrigeranti più utilizzati a livello industriale è il Freon **F₁₂**, che purtroppo ha la spiacevole caratteristica di appartenere alla categoria dei CloroFluoroCarburi (CFC), che danneggiano lo strato di ozono che protegge la Terra dalle radiazioni ultraviolette emesse dal Sole. Per questo motivo sono state emanate di recente alcune leggi che vietano l'uso del Freon e che obbligano a sostituire tale fluido nelle macchine vecchie che necessitano di riparazioni. Sarebbe molto vantaggioso poter usare l'acqua come sostanza refrigerante, ma questo non avviene perché le temperature che si vogliono raggiungere vanno sotto gli 0°C.

Un altro fluido molto usato per questi scopi è l'ammoniaca NH₃, che è meno inquinante del Freon ma può comunque essere pericoloso per la salute, in quanto le sue esalazioni provocano bruciori alle vie respiratorie.

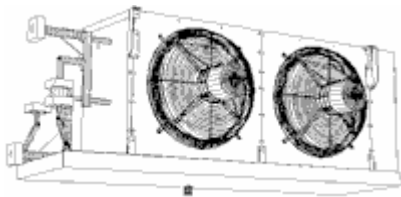


Figura 6 : Esempio di una macchina frigorifera industriale che utilizza Freon o Ammoniaca.

L'inquinamento ambientale dovuto alle macchine frigorifere è comunque limitato rispetto ad altri prodotti industriali: nei frigoriferi comuni è presente una quantità di Freon che viene liberata nell'ambiente in circa 10 anni, mentre la stessa quantità di sostanza viene emessa da 4 o 5 bombolette spray in un tempo molto minore.

La casa produttrice DuPont vende i suoi prodotti chimici fornendo i relativi *datasheet*, ossia i dati caratteristici, sotto forma di diagrammi **p-h**, mentre non vengono solitamente divulgate le tabelle dei fluidi, che possono essere richieste solo firmando un *NDA*, un contratto per cui ci si impegna a mantenere la riservatezza sulle informazioni di cui si viene a conoscenza. Un esempio di diagramma **p-h** per il Freon è riportato qui sotto :

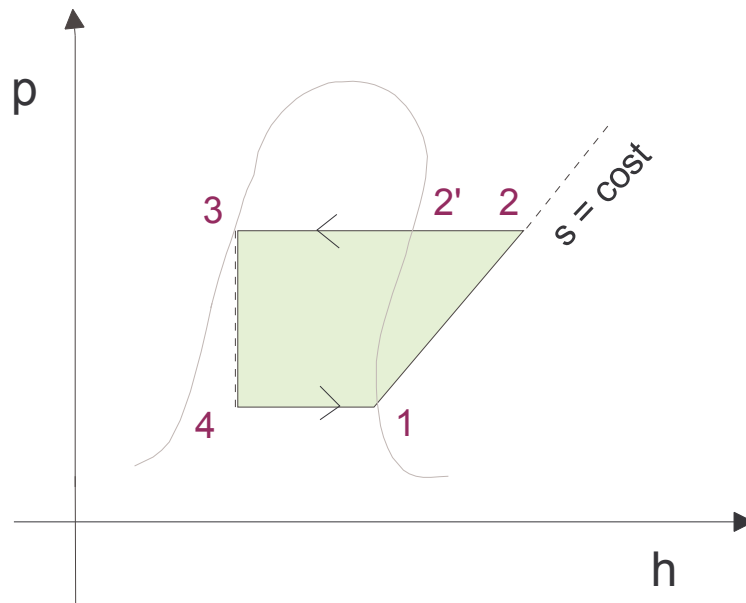


Figura 7 : Diagramma p-h di un ciclo frigorifero

In questo diagramma l'asse p è in scala logaritmica, inoltre bisogna ricordare che le curve limite sono quelle proprie del Freon F_{12} . Queste sono le uniche informazioni che ho a disposizione, non si conoscono le tabelle, per cui nei problemi pratici l'unica cosa che si può fare è la ricerca di una soluzione grafica direttamente sul diagramma.

A seconda di come una macchina frigorifera viene utilizzata si definiscono due grandezze diverse:

- se lo scopo è raffreddare il serbatoio a temperatura inferiore ci interessa il *coefficiente di effetto utile frigorifero*, che rappresenta il rapporto fra il calore assorbito e il lavoro richiesto dal sistema:

$$\eta_f = \frac{Q_2}{L} \quad (1)$$

- se la macchina funziona come pompa di calore, prelevando calore da un serbatoio freddo e cedendone una quantità maggiore ad un serbatoio caldo, allora ci interessa il *coefficiente di prestazione*, che rappresenta il rapporto fra il calore fornito e il lavoro richiesto dal sistema:

$$COP = \frac{Q_1}{L} \quad (2)$$

Poiché abbiamo considerato il ciclo come una successione di sistemi aperti si trova che:

$$\eta_f = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \quad (3)$$

$$COP = \frac{h_1 - h_3}{h_2 - h_1} \quad (4)$$

Il calcolo dei coefficienti si riduce quindi al calcolo delle entalpie. Per il 1° Principio della termodinamica è possibile inoltre stabilire una relazione tra η_f e COP:

$$COP = \frac{Q_1}{L} = \frac{Q_2}{L} + \frac{L}{L} = \eta_f + 1 \quad (5)$$

Questo ci dice che la stessa macchina dal punto di vista termodinamico presenta un maggior rendimento se utilizzata come pompa di calore anziché come frigorifero.

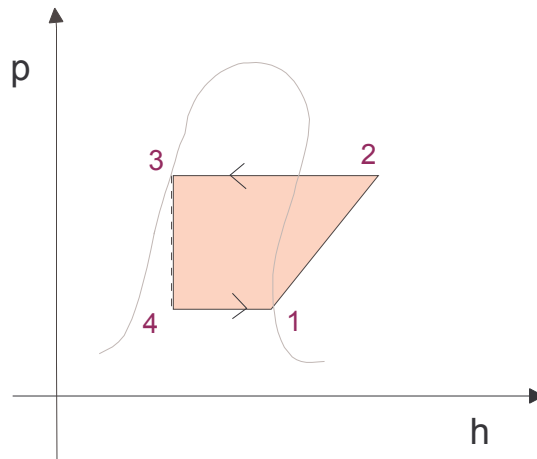
Inoltre il rendimento può essere migliorato rallentando e accelerando la macchina frigorifera nei momenti opportuni, piuttosto che spegnendola e riaccendendola. Questo ultimo metodo può anzi arrecare gravi danni, in quanto se un impianto rimane spento per un periodo prolungato può accadere che dell'acqua si infiltri all'interno del compressore nonostante la presenza di valvole di sicurezza, provocando seri problemi al momento della riattivazione del sistema. E' per questo motivo che la durata media dei frigoriferi, sempre accesi, si aggira intorno ai 20 anni, mentre i condizionatori dopo 4 o 5 anni di solito devono essere riparati.

ESEMPIO

Una macchina frigorifera utilizza come refrigerante il Freon F_{12} , che fornisce il calore $\dot{Q}_f = 200000$ frigorie/h. Conoscendo le due temperature $T_{ev}=5^\circ\text{C}$ e $T_{cond}=40^\circ\text{C}$, considerando la compressione isoentropica ($s_2=s_1$) e l'espansione isoentalpica ($h_4=h_3$), determinare il coefficiente di effetto utile frigorifero, il coefficiente di prestazione, il calore prodotto \dot{Q}_1 , il lavoro assorbito \dot{L} .

Qui sotto sono rappresentati i dati del problema e il diagramma p-h:

Trasformazione	Pressione (BAR)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Entalpia specifica (KJ/Kg)
1	3,6	5	353,6
2	9,6	50	371,1
3	9,6	40	238,5
4	3,6	5	238,5



Innanzitutto occorre ricordare che la grandezza \dot{L} indica un rapporto fra energia e tempo, quindi ci viene richiesta la potenza meccanica assorbita dalla macchina, così come \dot{Q}_1 rappresenta la potenza termica erogata.

Calcoliamo il coefficiente di effetto utile frigorifero:

$$\eta_f = \frac{353,6 - 238,5}{371,1 - 353,6} = 6,6$$

Per capire bene il valore di questo risultato dobbiamo confrontarlo con il coefficiente di una macchina frigorifera basata sul ciclo di Carnot inverso, per la quale il coefficiente risulta massimo. In questo caso scegliamo come temperature t_1 e t_2 i due valori 40°C e 5°C , per cui il coefficiente risulterà :

$$\eta_{fc} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{278}{35} = 7,9$$

Confrontando i due valori notiamo che non c'è una grande differenza, quindi possiamo concludere che l'effetto utile frigorifero della nostra macchina è elevato .

Calcoliamo ora il COP :

$$\text{COP} = 6,6 + 1 = 7,6$$

Sapendo poi che $\dot{L} = \frac{\dot{Q}_2}{\eta_f}$ e che $\dot{Q}_1 = \dot{Q}_2 + \dot{L}$ otteniamo una relazione che

più genericamente può essere scritta così :

$$\dot{Q}_1 = \dot{Q}_2 \left(1 + \frac{1}{\eta_f} \right)$$

Tratto da appunti di Marco Pelizzi

Se adesso convertiamo le unità di misura otteniamo che: 200000 frig/h = 200000 Kcal/h, 1Kcal = 4187 J, 1 h = 3600 s , così sostituendo abbiamo :

$$\dot{Q}_1 = \frac{200000 \cdot 4187}{3600} \left(1 + \frac{1}{6,6} \right) = 265100 W$$

$$\dot{L} = \frac{200000 \cdot 4187}{3600 \cdot 6,6} = 34920 W$$

MISCELE DI GAS PERFETTI

Iniziamo ricordando il Principio di Avogadro, che dice che una mole di gas a $T=273,15$ K, $p=1$ atm, occupa sempre un volume pari a 22,414 litri. Questa legge rimane valida anche per le miscele di gas perfetti, in quanto si ipotizza che una miscela composta da più gas perfetti rimanga essa stessa perfetta.

Sappiamo già che due gas perfetti differiscono solo per massa molare, quindi quello che ci interessa è ricavare il valore di alcuni parametri della miscela, come:

$\bar{\mu}$ (massa molare media), \bar{R} (costante media della miscela), \bar{C}_p , \bar{C}_v (calori specifici medi). Queste sono tutte grandezze medie; esse vengono calcolate facendo una media *pesata* fra i coefficienti relativi ai singoli gas componenti. Un'altra notazione è questa: μ', R', C'_p, C'_v , inoltre le unità di misura sono Kg/Kmol per $\bar{\mu}$ e KJ/KgK per gli altri parametri.

La miscela che incontriamo più spesso è l'aria, i cui componenti principali sono ossigeno ed azoto. Supponiamo di avere una massa M_1 di O_2 e una massa M_2 di N_2 , possiamo ricavare come esempio il valore dei coefficienti :

$$C'_p = \frac{M_1 C_{pO_2} + M_2 C_{pN_2}}{M_1 + M_2} \quad (1)$$

$$\frac{1}{\mu'} = \frac{M_1 \frac{1}{\mu_1} + M_2 \frac{1}{\mu_2}}{M_1 + M_2} \quad (2)$$

$$C'_p = \frac{M_1 C_{pO_2} + M_2 C_{pN_2}}{M_1 + M_2} \quad (3)$$

$$R' = \frac{M_1 R_1 + M_2 R_2}{M_3} \quad \text{in cui } M_3 = M_1 + M_2 \quad (4)$$

Queste formule possono essere estese al caso generale in cui la miscela sia composta da un numero N di gas perfetti, ed in questo caso verranno sommati al numeratore e al denominatore N contributi .

Supponiamo che in un problema sia scritto :

ES : L'aria è composta da 78% di N_2 e 22% di O_2 ...

Come dobbiamo interpretare questi valori ? Quando si danno le percentuali bisogna sempre specificare quale tipo stiamo considerando: nel caso precedente abbiamo una percentuale in *volume*, ma potremmo avere anche percentuali in *pressione*, *massa*, *moli*.

Da notare che le varie percentuali possono essere diverse, come accade per le % in moli (n_i / n_{tot}) e in massa (M_i / M_{tot}), in quanto i gas hanno una diversa massa

molare. Consideriamo ora la legge dei gas perfetti $pV=RT$, questa può essere scritta anche in questo modo:

$$\frac{p}{\rho} = RT \quad (5)$$

in cui ρ rappresenta la *densità* del gas.

Rimane da studiare un ultimo caso, quello in cui nel mescolarsi un gas cambia le percentuali iniziali, ossia quando avviene il cosiddetto fenomeno di *miscelazione*. Questo è sempre un processo irreversibile, così non può essere disegnato sui diagrammi, si possono conoscere unicamente gli stati iniziali e finali e si troverà che $\Delta S > 0$.

ESEMPIO

Uno scatolone adiabatico contiene O_2 e N_2 separati da un setto. Successivamente il setto viene rimosso e i due gas si mescolano producendo aria “sintetica”. Si chiede di determinare la variazione di entropia ΔS

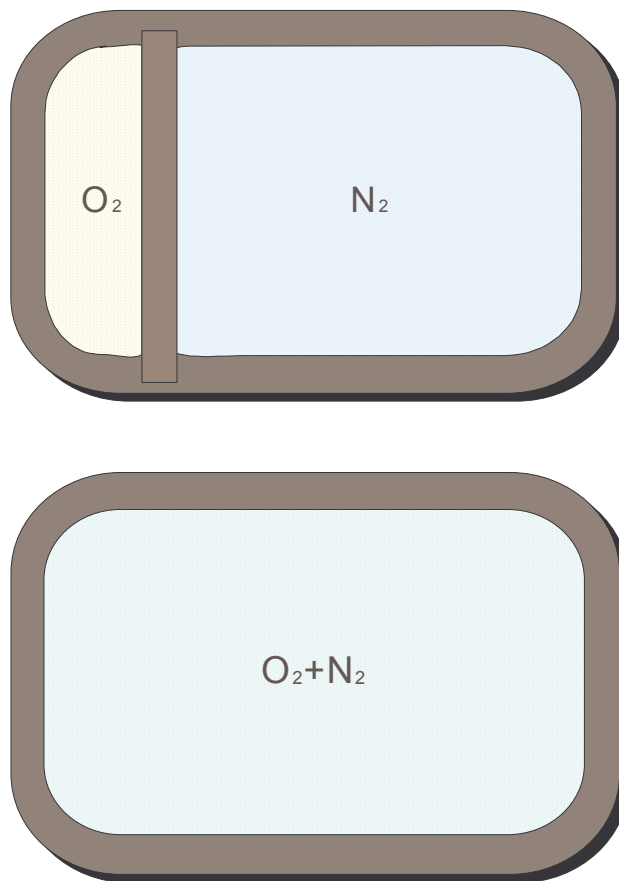


Figura 9 : Il setto viene tolto e i gas si mescolano

I dati in nostro possesso sono :

O ₂	N ₂
V ₁ =0,21 m ³	V ₂ =0,79 m ³
T ₁ =20°C	T ₂ =20°C
P ₁ =1 BAR	P ₂ =1 BAR

Facendo considerazioni generali dovremmo trovare che pressione e temperatura siano sempre le stesse, vediamo cosa succede:

lo scatolone è adiabatico (Q=0), il lavoro è nullo (L=0) allora dal primo principio della termodinamica

$$\Delta U = Q - L = 0 \quad \text{così si ottiene}$$

$$U_3 = U_1 + U_2 \quad \text{dove } U_3 \text{ indica l'energia interna dello stato finale.}$$

Da questa ricaviamo che

$$M_3 C_v' t_3 = M_1 C_{v1} t_1 + M_2 C_{v2} t_2 \quad \text{e sapendo che}$$

$$M_3 = M_1 + M_2 \quad \text{e che}$$

$$C_v' = \frac{M_1 C_{v1} + M_2 C_{v2}}{M_1 + M_2} \quad \text{si ottiene}$$

$$t_3 = t_1 = t_2 \quad \text{allora la temperatura non varia.}$$

Controlliamo ora la pressione:

Dalla legge dei gas perfetti

$$p_1 V_1 = M_1 R_1 T_1$$

$$p_2 V_2 = M_2 R_2 T_2$$

$$p_3 V_3 = M_3 R' T_3 \quad \text{inoltre avendo}$$

$$V_3 = V_1 + V_2 \quad \text{e}$$

$$R' = \frac{M_1 R_1 + M_2 R_2}{M_3} \quad \text{si può concludere che}$$

$$p_3 = p_1 = p_2 \quad \text{allora anche la pressione non varia.}$$

Il calcolo della variazione di entropia ΔS non è altrettanto semplice:

conoscendo

Tratto da appunti di Marco Pelizzi

$$s = C_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0}$$

possiamo scrivere:

$$S_3 = M_3 s_3 = M_3 \left[C'_p \ln \frac{T}{T_0} \right]$$

$$S_1 = M_1 \left[C_{p1} \ln \frac{T_1}{T_0} \right]$$

$$S_2 = M_2 \left[C_{p2} \ln \frac{T_2}{T_0} \right]$$

Troviamo ora il valore delle masse:

$$M_1 = \frac{p_1 V_1}{\frac{R_0}{\mu_1} \cdot T_1} = \frac{100 \cdot 0,21}{\frac{8,314}{32} \cdot 293} = 0,275 \text{Kg}$$

$$M_2 = \frac{p_2 V_2}{\frac{R_0}{\mu_2} \cdot T_2} = \frac{100 \cdot 0,79}{\frac{8,314}{28} \cdot 293} = 0,908 \text{Kg}$$

Calcoliamo adesso C_{p1} e C_{p2} :

partendo da

$$\frac{C_p}{C_v} = 1,4$$

$$\text{e } C_p - C_v = R$$

posso scrivere

$$C_p = 1,4 C_v = 1,4 (C_p - R) \quad \text{Allora}$$

$$C_p(1 - 1,4) = -1,4 R \quad \text{così, essendo}$$

$$R_1 = \frac{8,314}{32} = 0,2598 \text{ KJ/KgK}$$

$$R_2 = \frac{8,314}{28} = 0,2969 \text{ KJ/KgK}$$

trovo che

$$C_{p1} \left(1 - \frac{1}{1,4} \right) = 0,259$$

così

$$C_{p1} = 0,9093 \text{ KJ/KgK}$$

Con calcoli analoghi si ottiene :

$$C_{p2} = \frac{0,2969}{1 - \frac{1}{1,4}} = 1,039 \text{ KJ/KgK}$$

Sostituendo tutti i valori ottenuti abbiamo :

$$S_1 = 0,275 \cdot 0,9093 \ln \frac{293}{273} = 17,68 \text{ J/K}$$

$$S_2 = 0,908 \cdot 1,039 \ln \frac{293}{273} = 66,70 \text{ J/K}$$

Il C_p ' della miscela è $C_p' = \frac{0,275 \cdot 0,9093 + 0,908 \cdot 1,039}{0,275 + 0,908} = 1,0088 \text{ KJ/KgK}$, così

$$S_3 = 1,183 \cdot 1,0088 \ln \frac{293}{273} = 84,379 \text{ J/K}$$

Concludendo $\Delta S = 84,379 - 17,68 - 66,70 = 0$!!!

Perché si trova questo valore, dal momento che il processo è irreversibile ?

In questi casi la variazione di entropia va calcolata considerando un gas come se fosse da solo, come se gli altri gas non ci fossero.

Prendiamo ad esempio l'ossigeno: se all'inizio la sua pressione era $P_1 = 1$ BAR e il suo volume era $V_1 = 0,21 \text{ m}^3$, alla fine il gas occuperà l'intero volume di 1 m^3 con una pressione parziale $P_{O_2} = 0,21$ BAR. Analogamente per l'azoto si trova una pressione parziale $P_{N_2} = 0,79$ BAR. Possiamo adesso calcolare l'entropia dei singoli gas nello stato finale, e questi contributi andranno poi sommati :

$$S_{1,fin} = M_1 \left[C_{p1} \ln \frac{293}{273} - R_1 \ln \frac{0,21}{1} \right] = 129,18 \text{ J/K}$$

$$S_{2,fin} = M_2 \left[C_{p2} \ln \frac{293}{273} - R_2 \ln \frac{0,79}{1} \right] = 130,24 \text{ J/K}$$

L'entropia totale dello stato finale risulta essere $S_3 \approx 260 \text{ J/K}$, quindi si troverà :

$$\Delta S \approx 260 - 17,68 - 66,7 \approx 175,6 \text{ J/K}$$