

La produzione di freddo è importantissima sia per esigenze di conservazione degli alimenti che per il condizionamento degli ambienti civili ed industriali ed i consumi energetici dei paesi industrializzati sono sempre più influenzati dalla richiesta di energia da parte degli impianti di refrigerazione.

Sin dai tempi più remoti l'uomo ha compreso che, disponendo di ghiaccio o comunque di ambienti a bassa temperatura, poteva conservare più a lungo i cibi. Oggi i problemi che si pongono nell'impiego delle macchine frigorifere, riguardano sia il consumo energetico che l'inquinamento ambientale.

I sistemi più diffusi di produzione del freddo funzionano secondo cicli termodinamici che richiedono il consumo di energia pregiata, soprattutto elettrica, oltre all'impiego di fluidi di lavoro spesso dannosi per l'ambiente. A Montreal nel 1987, essendo stata accertata l'azione dannosa dei clorofluorocarburi (CFC) nei confronti dell'ozono stratosferico, fu concordato un Protocollo che ne prevedeva l'eliminazione. Successivamente gli accordi per la riduzione delle emissioni di gas che producono l'effetto serra ha portato ad ulteriori limitazioni e divieti sull'uso dei fluidi frigoriferi sia a livello europeo che mondiale a seguito delle Conferenze delle Parti durante le Convention of the United Nations on Climate Change (UNFCCC).

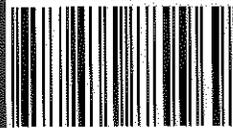
Di conseguenza i ricercatori di tutto il mondo sono andati alla ricerca di fluidi alternativi, meglio se naturali, oppure di metodi diversi per ottenere la refrigerazione degli ambienti e/o dei materiali.

Non tutti i metodi sono qui presentati, tuttavia sono numerosi i fenomeni fisici esposti perché studiati ed applicati per ridurre i consumi energetici e l'impatto ambientale.

GIUSEPPE GRAZZINI fa parte del Dipartimento di Ingegneria Industriale come Professore Ordinario di Fisica Tecnica presso la Scuola di Ingegneria di Firenze, già docente presso lo IUAV di Venezia e ricercatore presso l'Università di Bologna. Laureato in Ingegneria Meccanica presso l'Università di Bologna nel 1973. Si occupa di uso razionale dell'energia, di termodinamica irreversibile, di scambio termico, di uso dell'energia solare.

ADRIANO MILAZZO ha studiato all'Università di Firenze, ove ha conseguito la laurea in Ingegneria Meccanica nel 1986 e il dottorato di ricerca in Energetica nel 1992. Dopo un periodo all'Università dell'Aquila, nel 2006 è rientrato a Firenze ove opera presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale. Insegna Fisica Tecnica per Ingegneria Civile, Edile e Ambientale e Tecnica del Freddo per Ingegneria Energetica. Si occupa di termodinamica e refrigerazione.

ISBN 978-88-7488-996-9



Euro 36,00

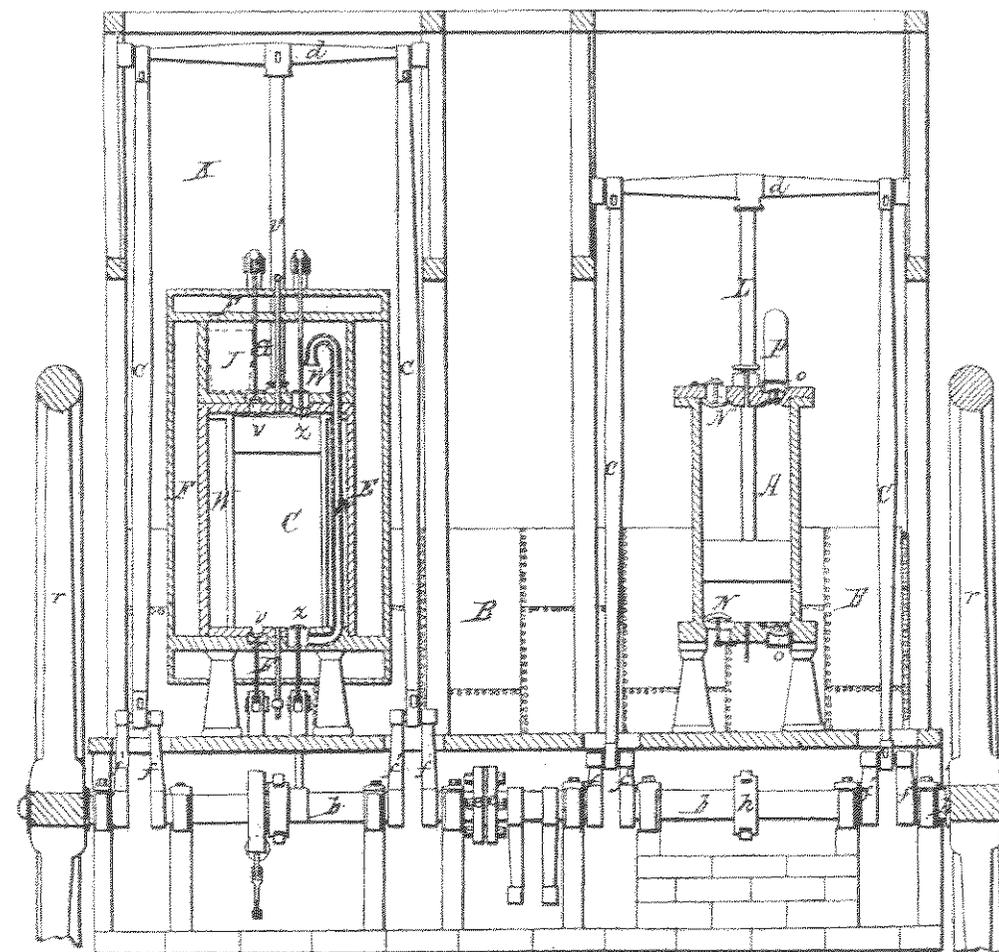


SOCIETÀ EDITRICE  
**ESCULAPIO**

[www.editrice-esculapio.it](http://www.editrice-esculapio.it)

Giuseppe Grazzini • Adriano Milazzo

# TECNICA DEL FREDDO



SOCIETÀ EDITRICE  
**ESCULAPIO**

Giuseppe Grazzini - Adriano Milazzo • TECNICA DEL FREDDO



ISBN 978-88-7488-996-9

Prima edizione: Gennaio 2017

Responsabile produzione: *Alessandro Parenti*  
Redazione: *Giancarla Panigali e Carlotta Lenzi*

Le fotocopie per uso personale (cioè privato e individuale, con esclusione quindi di strumenti di uso collettivo) possono essere effettuate, nei limiti del 15% di ciascun volume, dietro pagamento alla S.I.A.E del compenso previsto dall'art. 68, commi 4 e 5, della legge 22 aprile 1941 n. 633. Tali fotocopie possono essere effettuate negli esercizi commerciali convenzionati S.I.A.E. o con altre modalità indicate da S.I.A.E. Per le riproduzioni ad uso non personale (ad esempio: professionale, economico o commerciale, strumenti di studio collettivi, come dispense e simili) l'editore potrà concedere a pagamento l'autorizzazione a riprodurre un numero di pagine non superiore al 15% delle pagine del volume.

CLEARedi - Centro Licenze e Autorizzazioni per le Riproduzioni Editoriali Corso di Porta Romana, n. 108 - 20122 Milano

e-mail: [autorizzazioni@clearedi.org](mailto:autorizzazioni@clearedi.org) - sito: <http://www.clearedi.org>.



40131 Bologna - Via U. Terracini 30 - Tel. 051-63.40.113 - Fax 051-63.41.136

[www.editrice-esculapio.it](http://www.editrice-esculapio.it)

## INDICE

INTRODUZIONE .....	VII
<b>1. COME PRODURRE FREDDO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Il ciclo inverso di Carnot .....	1
1.2. Ciclo Rankine inverso .....	3
1.3. Sistemi ad eiezione .....	5
1.4. Cicli ad assorbimento .....	6
1.5. Caratteristiche generali dei fluidi frigorigeni .....	8
1.6. Sistemi a ciclo aperto .....	13
1.7. Frigoriferi ad effetto Peltier .....	14
1.7.1. Effetto Seebeck .....	14
1.7.2. Effetto Peltier .....	17
1.7.3. Effetto Thomson .....	17
1.7.4. Effetto Fourier .....	18
1.7.5. Effetto Joule .....	18
1.7.6. Relazioni tra coefficienti .....	18
1.7.7. Refrigeratore termoelettrico .....	20
1.8. Nuove proposte .....	22
1.8.1. Termoacustica .....	22
1.8.2. Frigoriferi ad idruri metallici .....	25
1.9. Criteri termodinamici di confronto ed analisi .....	26
1.10. Cicli frigoriferi per produrre calore .....	27
Bibliografia .....	28
<b>2. INTRODUZIONE AI SISTEMI FRIGORIFERI MAGNETOTERMICI .....</b>	<b>31</b>
2.1. Introduzione .....	31
2.2. Termodinamica dell'effetto magnetocalorico .....	32
2.3. I cicli magnetocalorici .....	34
2.3.1. Il Ciclo di Carnot .....	35
2.3.2. Il Ciclo di Ericsson magnetocalorico .....	38
2.3.2. Il Ciclo Brayton-Joule magnetocalorico .....	38
Bibliografia .....	39

<b>3. SISTEMI FRIGORIFERI TRITERMICI</b> .....	41
3.1. Introduzione .....	41
3.2. Macchina ad assorbimento ad acqua e bromuro di litio .....	41
3.3. Macchina ad assorbimento ad acqua ed ammoniaca .....	43
3.4. Ciclo Electrolux .....	44
3.5. Idealizzazione del doppio ciclo .....	45
3.6. Trasformatori di calore .....	47
3.7. Sistemi ad adsorbimento discontinui .....	49
3.8. Sistema ad eiezione di vapore .....	51
3.8.1. Ciclo ideale di riferimento .....	51
3.8.2. Eiettore .....	54
3.8.3. Miscelamento .....	55
3.8.4. Diffusore .....	58
3.8.5. Sperimentazione .....	61
3.8.6. Eiettore a vapore .....	65
3.9. Confronti con cicli a compressione di vapore .....	69
Bibliografia .....	72
<b>4. SISTEMI TRITERMICI APERTI</b> .....	75
4.1. Introduzione .....	75
4.2. Trasformazioni con variazione di umidità dell'aria .....	75
4.2.1. Ciclo ricircolato .....	79
4.2.2. Ciclo ventilato .....	82
4.2.3. Conclusioni e confronti .....	83
4.3. Ciclo aperto ad assorbimento per riscaldamento e raffreddamento .....	86
4.3.1. Descrizione del ciclo nel funzionamento estivo .....	87
4.3.2. Descrizione del funzionamento invernale .....	88
4.3.3. Analisi delle prestazioni .....	88
4.3.4. Conclusioni e confronti .....	89
Bibliografia .....	91
<b>5. IMPIANTI FRIGORIFERI A COMPRESSIONE</b> .....	93
5.1. Introduzione .....	93
5.2. Descrizione .....	93
5.3. Tipologie degli scambiatori .....	96
5.3.1. Evaporatori .....	98
5.3.2. Condensatori .....	111
5.3.3. Scambiatore intermedio .....	123
5.3.4. Perdite di carico negli scambiatori con flusso bifase .....	124
5.4. Compressori .....	128
5.4.1. Compressori alternativi .....	129
5.4.2. Compressori alternativi a cilindrata variabile .....	136

5.4.3. Compressori Scroll .....	137
5.4.4. Compressori a palette .....	139
5.4.5. Compressori a vite .....	140
5.4.6. Compressori dinamici .....	144
5.5. Organi di laminazione .....	144
5.5.1. Valvole di laminazione .....	144
5.5.2. Capillare .....	147
5.5.3. Il recupero della perdita di laminazione .....	154
5.6. I controlli e la regolazione .....	158
5.6.1. Lo sbrinamento .....	158
5.6.2. Controllo della temperatura di evaporazione .....	161
5.6.3. Controllo della temperatura di condensazione .....	162
5.6.4. Controllo della portata dell'evaporazione .....	162
5.6.5. Controllo del rapporto di compressione .....	163
5.6.6. Organi accessori .....	163
5.7. Fluidi secondari .....	164
5.7.1. Granite .....	165
5.8. Esempi di applicazioni e normative .....	170
5.8.1. Refrigerazione domestica .....	170
5.8.2. Condizionamento di mezzi di trasporto .....	173
Bibliografia .....	178
<b>6. L'IMPORTANZA DEGLI SCAMBIATORI NELL'OTTIMIZZAZIONE DEI SISTEMI</b> .....	181
6.1. Scambiatori ed irreversibilità .....	181
6.2. Irreversibilità per scambio termico nei cicli motori .....	182
6.2.1. Introduzione .....	182
6.2.2. Esistenza del massimo per il lavoro .....	183
6.2.3. Una legge generale di scambio termico .....	184
6.3. Sistemi frigoriferi irreversibili con scambi isotermi .....	188
6.3.1. Introduzione .....	188
6.3.2. Bilancio exergetico stazionario .....	189
6.3.3. Parametrizzazione del problema .....	190
Bibliografia .....	198
<b>7. OTTIMIZZAZIONE NUMERICA DI UN SISTEMA FRIGORIFERO</b> .....	201
7.1. Introduzione .....	201
7.2. Bilancio in condizioni stazionarie .....	202
7.3. Applicazione di un metodo di ricerca numerico del massimo COP .....	203
7.3.1. Dimensionamento degli scambiatori .....	206
7.3.2. Risultati del calcolo .....	207
7.4. Conclusioni .....	212
Bibliografia .....	212

<b>8. SISTEMI FRIGORIFERI AD ARIA</b> .....	215
8.1. Introduzione .....	215
8.2. Analisi del ciclo .....	218
8.2.1. Ciclo ideale con scambiatori di calore di dimensioni finite .....	221
8.3. Applicazioni di condizionamento .....	226
8.4. Applicazioni di refrigerazione .....	231
8.5. Vortex .....	244
Bibliografia .....	245
<b>9. SISTEMI CRIOGENICI</b> .....	247
9.1. Richiami di Termodinamica .....	247
9.1.1. Espansione di Joule-Thomson .....	248
9.2.1. Linde .....	253
9.2.2. Claude .....	255
9.3. Metano .....	257
Bibliografia .....	259
<b>SIMBOLOGIA ESSENZIALE</b> .....	261
<b>INDICE ANALITICO E DEGLI AUTORI</b> .....	265

## INTRODUZIONE

Il fabbisogno energetico dei paesi industrializzati è sempre più influenzato dalla richiesta di energia elettrica da parte degli impianti di refrigerazione; d'altra parte la produzione di freddo è importantissima sia per esigenze di conservazione degli alimenti che per il condizionamento degli ambienti civili ed industriali, anche al fine di realizzare processi produttivi. Nel 2015 i consumi di energia elettrica per refrigerazione rappresentano il 17% dei consumi elettrici mondiali, ripartiti per un 15% nell'industria, il 45% nel residenziale ed il resto nel terziario [29<sup>th</sup> Informatory note on Refrigeration Technologies].

Si può senza dubbio affermare che sin dai tempi più remoti l'uomo ha compreso che, disponendo di ghiaccio o comunque di ambienti a bassa temperatura, poteva conservare più a lungo i cibi. Alcuni studiosi di preistoria sostengono che le grotte fossero usate anche per mantenere più a lungo la carne degli animali cacciati. Era d'altronde comune fino al secolo scorso, conservare la neve in "ghiacciaie" apposite sulle montagne, spesso buche riempite di neve e coperte da foglie, poste in luoghi ombreggiati. Una tavoletta d'argilla risalente al 1750 A.C. racconta che il re Zimri-Lim fece costruire una "casa del ghiaccio" in riva all'Eufrate [E.H. Cline, 2014]. Tale usanza è attestata anche da un poema cinese del 1100 A.C.. D'altronde nel 5° secolo A.C. il greco Protagora narra che gli Egiziani producevano ghiaccio nella valle del Nilo sfruttando l'irraggiamento notturno della Terra verso lo spazio. È stata quindi principalmente la necessità a spingere in ogni epoca la ricerca di sistemi di utilizzazione e, successivamente, di produzione di freddo. A parte fenomeni di raffreddamento per via chimica, miscele di sali, solo nel 1755 verrà realizzato il primo apparato per la produzione di freddo "artificiale" dallo scozzese William Cullen. Nel 1834 Perkins inventerà la macchina a compressione di vapore, nel 1859 Carré costruisce la prima macchina ad assorbimento; da allora è una corsa continua a miglioramenti e nuove invenzioni per la produzione di freddo [Thevenot, 1978].

Al giorno d'oggi i problemi che si pongono nell'impiego delle macchine frigorifere, riguardano soprattutto il consumo energetico e l'inquinamento ambientale.

I sistemi più diffusi di produzione del freddo funzionano secondo cicli termodinamici a compressione di vapore e richiedono il consumo di energia pregiata, soprattutto elettrica, oltre all'impiego di fluidi di lavoro spesso dannosi per l'ambiente.

A Montreal nel 1987, essendo stata accertata l'azione dannosa dei cloro-fluorocarburi (CFC) nei confronti dell'ozono stratosferico, fu concordato un Protocollo che ne prevedeva l'eliminazione. Un ulteriore accordo è stato sottoscritto in occasione del Summit della Terra di Rio de Janeiro del 1992, dove gli Stati nazionali hanno assunto l'impegno volontario di ridurre entro il 2000 le emissioni di gas che producono l'effetto serra rispetto al livello misurato nel 1990. Impegno confermato e quantificato a Kyoto nel dicembre del 1997 alla terza Conferenza delle Parti durante la Convention of the United Nations on Climate Change (UNFCCC) ed in successivi protocolli. I CFC sono legati al tema del cambiamento climatico per due ragioni; perché la loro presenza nell'atmosfera contribuisce al fenomeno direttamente e perché la maggioranza degli impianti frigoriferi a compressione impiega energia elettrica ottenuta per via termoelettrica, con associata emissione di anidride carbonica, causa principale dell'effetto serra.

Quanto detto ha innanzi tutto spinto i ricercatori di tutto il mondo alla ricerca di fluidi alternativi, meglio se naturali. L'acqua ad esempio, presenta molte delle caratteristiche richieste ad un fluido frigorigeno quali il basso impatto ambientale, il basso costo, l'elevato calore di vaporizzazione che consente di avere alta potenza frigorifera per unità di portata etc.. Presenta tuttavia due importanti problemi non permettendo di ottenere temperature al di sotto di zero gradi centigradi ed avendo un volume specifico all'uscita dell'evaporatore molto alto.

Dal punto di vista energetico si possono aumentare i rendimenti della macchina o del sistema di utilizzazione dell'energia, razionalizzandolo sulla base del secondo principio della termodinamica. Ad esempio la cogenerazione, associata a macchine ad assorbimento in particolare, oltre a consentire un notevole risparmio di energia primaria, permette anche di conseguire una consistente riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub>, riducendo così l'effetto serra.

Sono stati proposti due parametri di valutazione dell'impatto sull'ambiente dei gas, il GWP (Global Warming Potential), potenziale di riscaldamento globale, ed il TEWI (Total Equivalent Warming Impact), impatto equivalente di riscaldamento totale.

L'indice GWP misura l'azione diretta dei vari fluidi dovuta alla loro permanenza nella stratosfera ed i valori sono espressi in kg di CO<sub>2</sub> equivalenti mentre il TEWI valuta sia il contributo diretto del GWP, che il contributo in CO<sub>2</sub> dovuto al combustibile necessario alla produzione di energia termoelettrica. Per la permanenza si considera un periodo convenzionale di 100 anni. La relazione proposta dallo Standard Europeo 378 nel 1995 è la seguente [Ure, 1995, Casale, 1997, Cavallini, 1998]:

$$TEWI = [(GWP \times m) + (E \times b \times t)] \times n \quad (1.1)$$

in cui è:

m [kg]            massa di fluido emessa verso l'atmosfera ogni anno  
E [kJ]            consumo di energia elettrica giornaliero

b [kg CO<sub>2</sub>/kJ]    emissione di CO<sub>2</sub> per unità di energia (kJ) elettrica prodotta  
t [giorni/anno]    giorni di funzionamento del sistema in un anno  
n [anni]            anni di vita utile del sistema

La formula proposta, come rilevato dal Casale, richiede modifiche giacché la valutazione del tempo di impiego di un impianto di condizionamento dell'aria, ad esempio, non può prescindere dai valori della temperatura media stagionale che variano in modo consistente da un Paese all'altro ed inoltre, considerando solo le emissioni di CO<sub>2</sub>, il TEWI privilegia i Paesi che fanno ampio uso di energia elettrica da fonte termoelettrica o da rinnovabili. Nonostante ciò rappresenta un tentativo di misurare l'impatto ambientale di un singolo impianto.

### Bibliografia

- 1) 29<sup>th</sup> Informatory note on Refrigeration Technologies, Nov. 2015, IIR.
- 2) Casale C., (1997), Inquinamento dell'ambiente esterno: coinvolgimento dei sistemi di refrigerazione, 38° Conv.AICARR L'inquinamento ambientale e gli impianti di climatizzazione e riscaldamento, Roma.
- 3) Cavallini A., (1998), Impatto ambientale TEWI del condizionamento con motori a gas, Atti Gior. di Studio Innov. tecn. e sviluppi applicativi delle apparecchiature a gas per il riscaldamento ed il raffresc., 25 giugno, Reggio Emilia, ATIG, pp.13-20.
- 4) Cline E.H.,(2014), 1177A.C. Il collasso della civiltà, Bollati Boringhieri, Torino
- 5) Thévenot R., (1978), Essai pour une histoire du froid artificiel dans le monde, IIR, Parigi, Francia.
- 6) Ure Z., (1995), Effective control energy efficiency and system diversification influence on TEWI, 19<sup>th</sup> Inter. Cong. of Refrig., Aug. 20-25, The Hague, Netherlands, vol.IVb, pp.1021-1029.

# 1. COME PRODURRE FREDDO

Dalla seconda legge della termodinamica segue che un corpo può cedere calore solo ad uno a temperatura più bassa. Ciò è vero per tutti i processi di refrigerazione e quindi anche la climatizzazione degli ambienti, in particolare durante i periodi più caldi, richiede l'impiego di un mezzo refrigerante a temperatura sufficientemente bassa da poter essere usato per ottenere le condizioni termoigrometriche necessarie per garantire il benessere ambientale, o le condizioni specifiche per la produzione. Nella quasi totalità dei casi il refrigerante è raffreddato artificialmente con centrali frigorifere che utilizzano macchine di diverso tipo alimentate da energia elettrica o da combustibili. Dato il campo ristretto di temperature di interesse per la climatizzazione e per la produzione del freddo a livello industriale, sono correntemente utilizzati solo alcuni cicli termodinamici.

## 1.1. Il ciclo inverso di Carnot

Avendo a disposizione due sorgenti termiche, una macchina motrice che realizzasse un ciclo ideale di Carnot, fornirebbe il massimo lavoro  $L$  per unità di energia termica  $Q_1$  ceduta dalla sorgente a temperatura più alta  $T_1$  passando una quantità  $Q_2$  di energia alla sorgente alla temperatura inferiore  $T_2$  (Figura 1.1). Se la macchina, essendo reversibile, viene fatta funzionare in senso opposto (linee tratteggiate), richiederebbe il minimo lavoro  $L$  per unità di energia termica  $Q_2$  sottratta alla sorgente a temperatura  $T_2$ , cedendo contem-

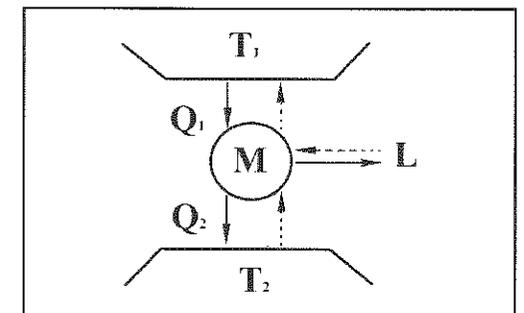


Figura 1.1 - Schema di macchina ideale reversibile.

- 35) Saechan P., Kang H., Mao K., Jaworski A.J., (2013), Thermoacoustic Refrigerator Driven by a Combustion-Powered Thermoacoustic Engine – Demonstrator of Device for Rural Areas of Developing Countries, Proc. of the World Congress on Engineering, Vol III, July 3 - 5, London, U.K.
- 36) Sakamoto S., Watanabe Y., (2004), The experimental studies of thermoacoustic cooler, Ultrasonics, V. 42, pp. 53–56.
- 37) Sellerio U., (1998), Il freddo termoionico, Zerosottozero, ottobre, pp.110-112.
- 38) Stoecker W.F., (1998), Industrial Refrigeration Handbook, McGraw Hill.
- 39) Swift G., (2004), What is thermoacoustics? A brief description, with technical details and citations, Los Alamos National Laboratory, April 28, LA-UR 04-2298.
- 40) Tijani M.E.H., Zeegers J.C.H., de Waele A.T.A.M., (2002), Design of thermoacoustic refrigerators, Cryogenics, V. 42, pp. 49–57.
- 41) Trystram J., Stouffs P., (1998), Pulse tube for household refrigeration: feasibility and performance prediction, Thermodynamics, Heat and Mass Transfer of Refrigeration Machines and Heat Pumps, Seminar EURO THERM N°59, 6-7 Jul., Nancy, Francia, pp.235-214.
- 42) Van der Wekken B.J.C., Van Gerwen R.J.M., (1995), Development of an air cycle plant, Proc. 19<sup>th</sup> Inter. Cong. of Refrig., Aug. 20-25, The Hague, Netherlands, vol.IVb, pp.1037-1044.
- 43) Wollan J.J., Swift G.W., Backhaus S., Gardner D.L., (2002), Development of a Thermoacoustic Natural Gas Liquefier, AIChE New Orleans Meeting, New Orleans, USA.
- 44) Zhao D., Tan G., (2014), A review of thermoelectric cooling: Materials, modeling and applications, Applied Thermal Engineering, V. 66, pp. 15-24.
- 45) Zemansky M.W., (1978), Calore e termodinamica, Zanichelli, Bologna.

## 2. INTRODUZIONE AI SISTEMI FRIGORIFERI MAGNETOTERMICI

**Umberto Lucia**

Dipartimento Energia del Politecnico di Torino

### 2.1. Introduzione

La refrigerazione magnetica è un metodo di refrigerazione basato sull'effetto magnetocalorico. Questo effetto fu scoperto nel 1881 e consiste nella risposta termica di un solido all'applicazione di un campo magnetico esterno. Questo comportamento è caratteristico di tutti i materiali ferromagnetici, ovvero i metalli di transizione e i lantanidi. Quando si applica un campo magnetico esterno a questi metalli, la loro temperatura aumenta a causa dell'allineamento degli *spin* atomici nella direzione del campo magnetico applicato. Quando si rimuove il campo magnetico questi metalli si raffreddano a causa del disallineamento degli *spin* e della conseguente caoticità del loro orientamento [Boucekara, Nahas, 2012].

Il metallo che presenta il maggiore effetto calorico è il gadolinio, un metallo delle terre rare. È oggi il materiale maggiormente utilizzato per progettare i frigoriferi a effetto magnetocalorico. Il maggiore limite di questo materiale è, però, la temperatura operativa; infatti, a temperatura ambiente il suo comportamento magnetocalorico diminuisce in modo significativo. Così, ha avuto origine lo studio di nuovi materiali e leghe che consentano di sfruttare l'effetto magnetocalorico. Si è scoperto che molte leghe di gadolinio con silicio e germanio risultano molto efficienti a temperatura ambiente, aprendo così la reale applicabilità di questo fenomeno magnetico alla refrigerazione industriale e civile [Gschneidner, Pecharsky, 1997].

L'applicabilità ingegneristica dell'effetto magnetocalorico è stata sviluppata a metà del 1920, ma solo recentemente si è giunti alla sua sostenibilità economica, determinando un crescente interesse nelle applicazioni industriali di questo fenomeno su larga scala [Boucekara, Nahas, 2012].

La principale caratteristica dei frigoriferi a effetto magnetocalorico è l'assenza del compressore, che rappresenta l'organo meccanico più costoso e meno efficiente dei frigoriferi convenzionali a gas. Nei frigoriferi ad effetto

magnetocalorico il compressore è sostituito dagli alloggiamenti del materiale magnetocalorico, dalle pompe di circolazione del fluido termovettore e dai sistemi di generazione e movimentazione del campo magnetico. In genere il fluido termovettore è composto da una soluzione di acqua ed etanolo.

## 2.2. Termodinamica dell'effetto magnetocalorico

L'effetto magnetocalorico è una proprietà della materia. Consiste nell'assorbire ed emettere calore in seguito all'interazione tra la materia ed un campo magnetico esterno. L'entropia,  $S$ , dei materiali magnetocalorici può essere scritta come la somma delle componenti magnetica,  $S_m$ , e reticolare,  $S_l$  [Tishin, 1999]:

$$S(T, B) = S_m + S_l \quad (2.1)$$

dove  $T[K]$  è la temperatura, e  $B[T]$  il campo magnetico applicato. La variazione di entropia conseguente all'applicazione o alla rimozione del campo magnetico esterno è funzione solo della temperatura di lavoro e dell'intensità del campo magnetico applicato:

$$dS(T, B) = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_B dT + \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T dB \quad (2.2)$$

È possibile introdurre la capacità termica  $C_B$  a campo magnetico costante  $B$  [Tishin, 1999]:

$$C_B = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_B \quad (2.3)$$

in base alla quale l'equazione (2.2) può essere scritta come:

$$dS(T, B) = \frac{C_B}{T} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T dB \quad (2.4)$$

Se si considera un processo adiabatico:

$$dS(T, B) = 0 \quad (2.5)$$

ed è possibile ottenere la variazione di temperatura relativa all'applicazione del campo magnetico:

$$dT = -\frac{T}{C_B} \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T dB \quad (2.6)$$

che, in base alle relazioni di Maxwell:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B \quad (2.7)$$

con  $M$  la magnetizzazione in  $[A \cdot m^{-1}]$ , si ottiene:

$$dT = -\frac{T}{C_B} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad (2.8)$$

Integrando si ottiene la variazione di temperatura per effetto magnetocalorico [Tishin, 1999]:

$$\Delta T_{ad} = -\int_{B_i}^{B_f} \frac{T}{C_B} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad (2.9)$$

che rappresenta la grandezza termodinamica che quantifica l'effetto magnetocalorico. Se, invece si considera il processo isoterma:

$$dS(T, B) = \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T dB \quad (2.10)$$

che, in base alle relazioni di Maxwell (2.7), diviene:

$$dS(T, B) = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad (2.11)$$

da cui si può ricavare la variazione di entropia per applicazione del campo magnetico:

$$\Delta S(T, B) = \int_{B_i}^{B_f} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad (2.12)$$

ed il calore che si genera viene trasferito al reticolo solido.

Per poter valutare quantitativamente l'espressione (2.9) e quindi calcolare l'effetto magnetocalorico, è conveniente considerare la teoria dei campi molecolare basata sul modello di Weiss. Pierre-Ernest Weiss [1865-1940] propose un modello fenomenologico di ferromagnetico basato sulla valutazione del campo magnetico nella materia come sovrapposizione del campo applicato esterno  $B_{ext}$  e di un campo indotto  $B$  proporzionale alla magnetizzazione  $M$  [Tishin, 1999]:

$$B = \lambda \mu_0 M \quad (2.13)$$

In conseguenza di questa ipotesi, l'energia del momento magnetico risulta [Tishin, 1999]:

$$E = -\mu (B + B_{ext}) \quad (2.14)$$