

Grazia Dassù

Fabio Inzoli

# **Lezioni di Fisica Tecnica**

## **Termodinamica**

*Quinta Edizione*



# *INDICE*

<b>1. CONCETTI BASE .....</b>	<b>1</b>
1.1 La termodinamica .....	1
1.2 Il sistema termodinamico .....	2
1.2.1 Il contorno .....	2
1.2.2 L'ambiente .....	2
1.2.3 Sistemi mono e pluricomponenti .....	2
1.3 La descrizione del sistema allo stato di equilibrio .....	3
1.3.1 Il sistema semplice .....	3
1.3.2 Termodinamica statistica .....	3
1.3.3 Grandezze intensive ed estensive .....	4
1.3.4 Regola di Gibbs .....	4
1.4 La scelta delle variabili di stato .....	4
1.4.1 Equazione di stato in coordinate P-v-T .....	5
1.5 Il contorno del sistema .....	5
1.5.1 Sistema chiuso e sistema aperto .....	6
1.6 La trasformazione termodinamica .....	7
1.7 L'equazione di stato nelle coordinate P, v, T .....	7
1.7.1 Gas ideali .....	8
1.7.2 Gas reali .....	9
1.7.3 Liquidi e solidi .....	9
1.8 Problemi .....	10
<b>2. PRINCIPI DI CONSERVAZIONE.....</b>	<b>11</b>
2.1 I principi di conservazione .....	11
2.2 Il primo principio della termodinamica per sistemi chiusi .....	11
2.2.1 Formulazione assiomatica .....	11
2.2.2 La conservazione dell'energia .....	13
2.2.3 Formulazione classica del primo principio della termodinamica .....	14
2.2.4 Esperienza di Joule .....	14
2.3 Il secondo principio della termodinamica .....	15
2.4 La formulazione assiomatica del secondo principio ed il bilancio entropico del sistema chiuso .....	16
2.5 La conservazione dell'entropia .....	16
2.6 Alcune osservazioni sul primo e secondo principio .....	17
2.7 Problemi .....	17
<b>3. IL CALCOLO DELLE GRANDEZZE TERMODINAMICHE.....</b>	<b>19</b>
3.1 Premessa .....	19
3.2 Il lavoro .....	19
3.3 Il calore .....	20
3.3.1 I calori specifici .....	20
3.3.2 La funzione entalpia .....	21
3.3.3 L'energia interna del gas ideale .....	22
3.3.4 Il calore specifico a pressione e a volume costante di un gas ideale ...	23
3.4 Le trasformazioni politropiche .....	25
3.5 Il calore specifico del fluido incompressibile ideale .....	27
3.6 L'entropia dei fluidi ideali .....	27
3.7 Problemi .....	28
<b>4. TERMODINAMICA DEL SECONDO PRINCIPIO.....</b>	<b>29</b>
4.1 Formulazioni classiche del secondo principio .....	29
4.2 Le macchine termodinamiche .....	29
4.2.1 Macchina motrice .....	31
4.2.2 Macchina operatrice .....	32
4.3 La macchina operante con serbatoi a massa finita .....	34

4.4 Verifica delle enunciazioni classiche del secondo principio.....	35
4.5 Interpretazione fisica del concetto di entropia.....	37
4.6 Le condizioni di equilibrio non vincolato.....	38
4.7 La scala pratica di temperatura.....	39
4.8 Problemi .....	41
<b>5. IL SISTEMA APERTO .....</b>	<b>43</b>
5.1 Bilanci sui sistemi aperti.....	43
5.2 Bilancio di massa.....	44
5.3 Bilancio di energia.....	44
5.4 Bilancio di entropia .....	45
5.5 Regime stazionario e casi particolari .....	46
5.5.1 Macchina aperta.....	48
5.5.2 Scambiatore di calore.....	48
5.5.3 Diffusore .....	49
5.5.4 Valvola di laminazione .....	49
5.6 Rendimento isoentropico di una macchina aperta .....	49
5.7 Compressore alternativo .....	50
5.8 Pompa.....	53
5.9 Il termine di degradazione energetica nel moto dei fluidi.....	54
5.10 Problemi .....	55
<b>6. I CICLI TERMODINAMICI A GAS .....</b>	<b>57</b>
6.1 Le macchine cicliche .....	57
6.2 I cicli a gas.....	57
6.2.1 Cicli simmetrici.....	58
6.3 Ciclo di Carnot .....	59
6.4 Ciclo Joule-Brayton.....	62
6.4.1 Ciclo Joule-Brayton con rigenerazione .....	65
6.4.2 Le applicazioni del Ciclo Joule-Brayton.....	67
6.5 Ciclo Otto .....	70
6.6 Ciclo Diesel .....	71
6.7 Altri cicli a gas: Ciclo Stirling e ciclo Ericson .....	72
6.7.1 Ciclo Stirling.....	72
6.7.2 Ciclo Ericson.....	73
6.8 Cicli frigoriferi a gas.....	74
6.8.1 Ciclo Joule-Brayton inverso.....	74
6.9 Problemi .....	76
<b>7. IL FORMALISMO TERMODINAMICO .....</b>	<b>77</b>
7.1 Premessa.....	77
7.1.1 Richiami di analisi matematica .....	77
7.2 La struttura della termodinamica: i potenziali termodinamici .....	79
7.2.1 L'energia interna .....	79
7.2.2 L'entalpia.....	80
7.2.3 La funzione di Helmholtz.....	80
7.2.4 La funzione di Gibbs.....	81
7.3 I coefficienti termodinamici.....	82
7.4 Il metodo pratico .....	83
7.5 Alcune applicazioni del metodo .....	84
7.5.1 Il coefficiente di Joule-Thompson .....	85
7.5.2 Equazione di Clausius-Clapeyron .....	86
7.5.3 Relazione tra i calori specifici $c_p$ e $c_v$ .....	87
7.5.4 L'espansione libera (esperienza di Joule).....	88
7.5.5 Le condizioni di stabilità dell'equilibrio.....	88
7.6 Problemi .....	90
<b>8. LO STATO ETEROGENEO.....</b>	<b>91</b>
8.1 Sistema omogeneo e sistema eterogeneo. ....	91

8.1.1 Le grandezze estensive del sistema eterogeneo.....	91
8.1.2 Le grandezze intensive del sistema eterogeneo.....	92
8.1.3 Diagrammi di stato P-v-T.....	92
8.1.3.1 Lo stato critico .....	93
8.1.3.2 Lo stato bifase .....	94
8.1.3.3 Lo stato triplo .....	94
8.2 La rappresentazione nei piani P-T, P-v e T-v .....	94
8.3 Il calcolo delle proprietà termodinamiche dei sistemi eterogenei.....	98
8.4 La rappresentazione nei piani T-s, P-h e h-s.....	99
8.5 Utilizzo delle tabelle.....	101
8.6 Espressioni approssimate.....	103
8.7 Problemi .....	104
<b>9. CICLI TERMODINAMICI A VAPORE .....</b>	<b>107</b>
9.1 Il ciclo di Carnot a vapore .....	107
9.2 Ciclo Rankine .....	108
9.2.1 Abbassamento della pressione di condensazione .....	111
9.2.2 Aumento della temperatura finale di surriscaldamento .....	111
9.2.3 Aumento della pressione di vaporizzazione.....	112
9.2.4 Surriscaldamenti ripetuti .....	112
9.2.5 Rigenerazione .....	112
9.2.6 La cogenerazione .....	114
9.3 Ciclo frigorifero.....	114
9.4 La macchina frigorifera ad assorbimento.....	117
9.5 Problemi .....	118
<b>10. ANALISI EXERGETICA.....</b>	<b>119</b>
10.1 Introduzione .....	119
10.2 L'exergia di un sistema chiuso a massa finita.....	119
10.2.1 Exergia di un serbatoio di calore.....	120
10.2.2 Exergia di un serbatoio di lavoro .....	120
10.3 L'exergia di un sistema aperto.....	120
10.4 Il bilancio exergetico per una macchina termodinamica .....	121
10.4.1 Energia dissipata ed exergia dissipata.....	122
10.5 Problemi .....	123
<b>11. L'EFFLUSSO DEI GAS.....</b>	<b>125</b>
11.1 Introduzione .....	125
11.2 La velocità del suono.....	125
11.3 Dimensionamento dell'ugello ideale.....	127
11.4 Le condizioni di ristagno.....	129
11.5 Ugello ideale .....	130
11.6 Ugelli di compressione.....	132
11.7 Efficienza di un diffusore .....	133
11.7.1 Comportamento dell'ugello al variare della pressione a valle .....	133
11.8 Efflusso da un foro .....	135
11.9 Problemi .....	135
<b>12. TERMOTECNICA DELL'ARIA UMIDA.....</b>	<b>137</b>
12.1 Le miscele ideali di gas e di gas e vapore.....	137
12.2 L'aria atmosferica .....	140
12.3 Grandezze psicrometriche .....	145
12.4 L'entalpia dell'aria umida .....	147
12.4.1 Stati omogenei della fase aeriforme .....	148
12.4.2 Stati eterogenei liquido-vapore .....	149
12.4.3 Stati eterogenei solido-vapore.....	150
12.4.4 Stati eterogenei solido-liquido-vapore .....	151
12.5 Il diagramma di Mollier dell'aria umida .....	151
12.6 Trasformazioni per l'aria umida .....	155

12.6.1 Raffreddamento e riscaldamento isobaro .....	155
12.6.2 Igrometri a condensazione .....	157
12.6.3 Miscelazione adiabatica .....	158
12.6.4 Lo psicrometro .....	160
12.7 Il condizionamento dell'aria.....	161
12.8 Problemi .....	165
<b>13.LA COMBUSTIONE .....</b>	<b>167</b>
13.1 Introduzione .....	167
13.2 Stechiometria della combustione.....	168
13.2.1 La reazione di combustione .....	168
13.2.2 Eccesso d'aria .....	169
13.3 Bilancio energetico.....	170
13.4 Problemi .....	172



# 1. Concetti base

## 1.1 La termodinamica

La Termodinamica è nata come scienza nei primi decenni per XIX secolo ed ha inizialmente avuto come obiettivo lo studio delle macchine termiche che, prelevando calore da una sorgente ad elevata temperatura, producono lavoro utile. I primi tentativi di spiegare il funzionamento delle macchine termiche portarono in breve alla formulazione di quelle leggi che, oggi espresse in forma assai più rigorosa, sono conosciute come 1° e 2° principio della termodinamica, attorno alle quali si sviluppò dal 1850 la scienza che ancora oggi è nota come Termodinamica classica.

Oggi la Termodinamica è una scienza che ha un'applicabilità in ambiti molto più vasti ed interessa aree che vanno dall'energetica alla biologia. Da questo ne consegue che è possibile trovare in letteratura molte definizioni della Termodinamica che mettono in luce aspetti particolari di questa scienza.

Tra le diverse definizioni date da autori diversi, e se ne potrebbe citare molte altre, si ricordano:

“La termodinamica è lo studio generale delle relazioni tra calore e lavoro. Essa poggia interamente su taluni fondamentali principi dedotti dallo studio sperimentale dei fenomeni”. Ed ancora: “... la termodinamica non ha bisogno di fare ipotesi sulla natura intima del calore e dell'energia, sulla struttura interna dei corpi...”. (U. Bordoni, *Fondamenti di Fisica Tecnica*, Zanichelli; Bologna).

“La termodinamica studia l'energia e le sue trasformazioni. Le leggi della termodinamica sono delle restrizioni di carattere generale che la natura impone a tali trasformazioni. Queste leggi non possono essere ricavate da altre proposizioni più generali: esse sono degli enunciati primitivi”. (MM. Abbott, HC. Van Ness, *Termodinamica*, Collana Schaum; Etas Libri Milano).

“La termodinamica è lo studio degli effetti prodotti da miriadi di coordinate atomiche che, a causa delle medie statistiche, non compaiono esplicitamente nella descrizione macroscopica di un sistema” ed ancora “... è possibile fornire dell'energia ai modi atomici nascosti: tale energia è chiamata calore. L'esistenza di un termine di calore è la fondamentale conseguenza dell'esistenza dei modi atomici nascosti: la termodinamica tratta perciò in gran parte processi nei quali è trasferito calore”. (H. Callen, *Termodinamica*, Tamburini Ed.; Milano).

Sintetizzando le molte definizioni potremmo affermare che la Termodinamica è la scienza che studia l'energia, la materia e le leggi che governano le loro interazioni. La termodinamica è quindi multidisciplinare, intendendo con questo che il suo studio richiede conoscenze di meccanica, elettromagnetismo, fluidodinamica, etc.

La termodinamica appare in definitiva una scienza dai molti volti: essa è oggi sistematizzata in una costruzione compatta ed elegante basata su pochi postulati derivati da fatti sperimentali.

Lo sviluppo di una scienza può essere, infatti, basato o su un approccio sperimentale, oppure su un approccio postulatorio (o assiomatico). Nel primo caso dalle osservazioni sperimentali si estraggono leggi fisiche, che espresse con un linguaggio matematico, consentono di descrivere lo stato e l'evoluzione di un sistema. Con un approccio postulatorio sono invece introdotti, con una certa arbitrarietà, alcuni assiomi attorno ai quali è possibile costruire una teoria la cui validità è dimostrata dal fatto che i risultati ottenuti non sono contraddetti dall'evidenza sperimentale. L'assioma è una proposizione che si ammette come vera senza dimostrazione e la cui affermazione è necessaria per lo sviluppo di altri concetti.

In questo testo ci si occuperà esclusivamente di sistemi, detti sistemi termodinamici semplici, che si trovano solo in stati particolari, che definiremo successivamente, e che sono detti stati di equilibrio. Si farà riferimento ad aspetti sperimentali per far comprendere il legame esistente tra la realtà dei fenomeni fisici e le leggi che desunte con un approccio assiomatico, consentono di descrivere i fenomeni stessi.



## 1.2 Il sistema termodinamico

Oggetto della termodinamica è il sistema termodinamico inteso come porzione di spazio limitata da un contorno che completamente lo racchiude. Questo spazio è normalmente occupato da materia ma può essere anche vuoto.

### 1.2.1 Il contorno

Il contorno può essere rigido o deformarsi (con continuità) nel tempo ma deve comunque essere ad ogni istante geometricamente definito.

Il contorno di un sistema può essere reale, in altre parole costituito da quelle che sono le usuali superfici di separazione fra mezzi diversi, oppure essere soltanto ideale purché sempre geometricamente definibile. Per esempio una tazza con del caffè è un sistema termodinamico delimitato da una superficie in parte reale ed in parte ideale; sono comunque ancora dei sistemi termodinamici anche la sola massa di caffè contenuta nella tazza ed una porzione limitata di volume di caffè individuata entro la massa totale con un certo contorno ideale, o il caffè restante (fig. 1.1). Un altro classico esempio di sistema termodinamico è un gas contenuto in un sistema cilindro-stantuffo di un motore: in tal caso il contorno, per il movimento continuo dello stantuffo, si modifica continuamente nel tempo; è ancora un sistema termodinamico quello costituito dal gas e dal cilindro-stantuffo.



Figura 1.1 Esempi di definizione di un sistema termodinamico

Da quanto detto emerge che un sistema termodinamico può sempre pensarsi suddiviso in due o più sistemi adiacenti l'uno all'altro ed aventi porzioni di contorno in comune.

### 1.2.2 L'ambiente

Tutto ciò che è esterno al sistema in studio è ancora un sistema che è talvolta detto mondo esterno. Quando il mondo esterno è di massa infinita, esso è chiamato ambiente ed interagisce con il sistema propriamente detto, senza mutare il suo stato. In questo caso esso può essere anche detto serbatoio, sorgente o pozzo.

Se il mondo esterno che interagisce con il sistema in studio è di massa finita prende il nome generico di sottosistema, sistema accoppiato, sistema esterno, sistema interagente a massa finita: esso si modifica insieme con il sistema principale.

Il sistema ed i sottosistemi a massa finita e/o infinita costituiscono il sistema composto ed è spesso utile considerare l'insieme dei sistemi interagenti come un "unicum" ed applicare ad esso i principi della termodinamica.

### 1.2.3 Sistemi mono e pluricomponenti

Il sistema può essere monocomponente (sostanza pura o miscela di sostanze pure in rapporto fisso, quale ad esempio l'aria) o policomponente cioè composto da più componenti.

Ogni sistema monocomponente può essere in diversi stati di aggregazione (solido, liquido, aeriforme) e in diverse fasi (come ad esempio il sistema ghiaccio nelle sue diverse forme cristalline), con variazioni discontinue delle proprietà termofisiche.

I sistemi saranno monofase o polifase. Con una terminologia, non certo corretta, si usa impropriamente il termine fase invece di stato di aggregazione.

## 1.3 La descrizione del sistema allo stato di equilibrio

La termodinamica, come altre scienze, dà una descrizione parziale della realtà fisica e le grandezze fisiche che la interessano sono esclusivamente quelle che descrivono lo stato interno del sistema. Per contro, ad esempio, la meccanica si occupa della descrizione del sistema attraverso le coordinate esterne di posizione e di moto e l'elettrologia dà del medesimo sistema una descrizione in termini di grandezze elettriche.

La termodinamica degli stati di equilibrio (che potrebbe in modo più proprio definirsi termostatica) indica per prima cosa come descrivere lo stato interno di un sistema termodinamico all'equilibrio.

Definiremo stato di equilibrio di un sistema uno stato interno particolare cioè riproducibile e descrivibile attraverso il valore assunto da poche proprietà del sistema stesso, che godono della caratteristica di avere un unico ed uguale valore in ogni punto del sistema. Lo stato di equilibrio è il particolare stato cui perviene spontaneamente il sistema isolato.

### 1.3.1 Il sistema semplice

Il sistema termodinamico semplice, che sarà qui preso in considerazione, gode di particolari caratteristiche:

- chimicamente e fisicamente omogeneo ed isotropo;
- non soggetto a campi gravitazionali, elettrici o magnetici;
- chimicamente inerte;
- esente da effetti di superficie per via delle grandi dimensioni.

Queste caratteristiche riducono in modo considerevole il campo che ci si propone di studiare tuttavia non escludono la possibilità degli scambi di massa e di alcune forme di energia del sistema con l'esterno; d'altra parte molti dei sistemi che si incontrano nella pratica obbediscono ai requisiti elencati tranne, nella maggioranza dei casi, a quello dell'assenza di campo gravitazionale; ma si vedrà in seguito che il lasciar cadere questa ipotesi non comporterà sostanziali modifiche dei risultati ottenuti.

Il sistema all'equilibrio è compiutamente descritto attraverso un numero ristretto di variabili termodinamiche. Il termine variabile termodinamica ha parecchi sinonimi, quali grandezza o proprietà di stato, variabile o funzione di stato, parametro termodinamico.

### 1.3.2 Termodinamica statistica

Questo è vero se si affronta lo studio di un sistema termodinamico adottando un approccio cosiddetto macroscopico (termodinamica classica) in alternativa ad un approccio di tipo microscopico o statistico (termodinamica statistica).

Secondo un approccio microscopico la materia è composta da atomi e/o molecole che sono animate da movimenti incessanti e frenetici che in Fisica vanno sotto il nome di "moti di agitazione termica"; ad ogni istante si avrà quindi una distribuzione delle particelle entro il sistema e ciascuna sarà dotata di una particolare velocità. Ad ogni insieme di valori delle coordinate di posizione e di velocità delle molecole del sistema si dà il nome di stato microscopico; a causa dei moti di agitazione termica il sistema passa continuamente da uno stato microscopico ad un altro anche quando il contorno è rigido e impermeabile alla massa ed all'energia. Lo studio di questo sistema e della sua evoluzione sarebbe possibile con gli strumenti della meccanica classica a patto di conoscere i valori istantanei delle coordinate microscopiche delle particelle che compongono il sistema. Sia per l'elevato numero di parametri da valutare, sia per l'impossibilità di eseguire misure di questi parametri (principio di indeterminazione di Heisenberg) un approccio deterministico presenta difficoltà insormontabili e superabili solo con un approccio statistico. Una descrizione microscopica presenterebbe poi enormi difficoltà quando la si volesse impiegare per ricavarne informazioni sugli scambi energetici e di massa del sistema.

Occorre quindi sia ridurre drasticamente il numero delle variabili in gioco, sia individuare quelle più efficaci e significative per gli scopi che ci si propone di ottenere. Questa riduzione è operata dalla Termodinamica classica che abbandona il punto di vista meccanico o microscopico sopra accennato per adottare quello che viene detto termodinamico o macroscopico, col quale si individuano poche grandezze che possono darci o con i loro valori assoluti o con le loro variazioni, informazioni sui valori medi di alcune grandezze relative alle particelle (ad esempio sulla loro energia cinetica media) o sugli scambi energetici del sistema. Queste grandezze sono dette grandezze termodinamiche.

La Termodinamica può quindi definirsi come la disciplina che studia le grandezze macroscopiche che caratterizzano i modi di essere dei sistemi termodinamici e le modificazioni che quelle subiscono quando intervengono scambi di massa e/o di energia del sistema con l'esterno; essa in definitiva studia le

conseguenze macroscopiche di un gran numero di coordinate microscopiche variabili in modo molto rapido che non apparirebbero esplicitamente in nessuna misurazione, ma che, in virtù dei processi di media statistica, danno una descrizione macroscopica del sistema.

Nella descrizione del sistema verranno utilizzate sia grandezze intensive che grandezze estensive.

### 1.3.3 Grandezze intensive ed estensive

Si definisce grandezza intensiva la grandezza fisica il cui valore non dipende dall'estensione del sistema (come temperatura, pressione, etc.). Ne consegue che lo stato interno del corpo non dipende dalla sua estensione.

Si definisce grandezza estensiva la grandezza fisica che dipende dalla estensione del sistema (come massa, volume totale, etc.). La grandezza estensiva è additiva e di conseguenza il suo valore riferito ad un sistema risulta somma dei valori relativi ai sottosistemi che lo compongono. Per esempio la massa totale di un sistema composto da  $n$  sottosistemi è ottenibile con la relazione:

$$M_{\text{tot}} = M_1 + M_2 + \dots + M_n$$

Si definiscono grandezze estensive specifiche le grandezze estensive divise per un'altra grandezza estensiva. Comunemente vengono utilizzate quali grandezze estensive di riferimento la massa o il numero di moli. L'esempio più noto è il volume specifico (o volume massico)  $v$  che per un sistema di massa  $M$  e volume totale  $V$  è definito come:

$$v = \frac{V}{M}$$

L'inverso del volume specifico è detta massa volumica  $\rho$ . Si deve osservare che la massa volumica è erroneamente detta densità; il termine densità indica invece il rapporto adimensionale tra la massa volumica di un corpo e quella di un corpo di riferimento (solitamente l'acqua).

Le grandezze estensive specifiche e quelle intensive vengono normalmente utilizzate nella descrizione del sistema termodinamico.

Indicheremo le grandezze estensive, riferite cioè all'intera massa, con le lettere maiuscole e le estensive specifiche con le lettere minuscole.

E' utile qui precisare che le grandezze intensive ed estensive specifiche non sono equivalenti al fine della descrizione del sistema.

Se riprendiamo in considerazione l'originale sistema termodinamico semplificato questo può essere monocomponente (ovvero costituito da una sola specie chimica) o pluricomponente. Nel caso di sistema monocomponente il numero dei parametri termodinamici intensivi o estensivi specifici "indipendenti" necessari a descriverne compiutamente lo stato interno di equilibrio è due (legge di Duhem), essendo di conseguenza univocamente definiti tutti gli altri parametri di stato.

### 1.3.4 Regola di Gibbs

La differenza di ruolo tra grandezza estensiva specifica ed intensiva è messa in evidenza dalla regola di Gibbs che stabilisce una relazione tra il numero di componenti  $C$ , numero di fasi  $F$  e numero di variabili intensive indipendenti  $V$  utilizzabili:

$$V = C + 2 - F$$

Nel caso di sostanza pura ( $C = 1$ ) monofase ( $F = 1$ ) risulta:

$$V = 1 + 2 - 1 = 2$$

ovvero  $P$  e  $T$  sono variabili indipendenti e possono pertanto essere utilizzate entrambe nella descrizione del sistema.

Nel caso di monocomponente ( $C = 1$ ) bifase ( $F = 2$ ) sarà  $V = 1$  lo stato del sistema sarà definito da una intensiva ( $P$  o  $T$  a piacere) e da una estensiva specifica (ad esempio  $v$ ).

Concludendo la coppia  $P, T$  è sufficiente a descrivere il sistema monocomponente monofase, mentre per il sistema monocomponente bifase sarà necessaria la coppia intensiva-estensiva e per il sistema monocomponente trifase sarà necessaria una coppia estensiva-estensiva.

## 1.4 La scelta delle variabili di stato

Il fatto che la descrizione dello stato di un sistema di notevole complessità possa essere fatta

attraverso un numero ristretto di variabili e già stato illustrato introducendo il concetto di punto di vista macroscopico. Si ricorda che questo trova la sua spiegazione se si pensa la materia come un insieme molto numeroso di particelle in movimento (atomi e molecole). Questo insieme è descrivibile mediante le coordinate di posizione e di moto delle singole particelle, descrizione che può essere fatta in termini statistici (termodinamica statistica) oppure mediante la misura delle coordinate macroscopiche, media delle coordinate di posizione e di moto delle particelle elementari (termodinamica classica e termodinamica postulativa). Le due descrizioni sono l'espressione di una medesima realtà fisica e devono essere tra loro correlate.

Così ad esempio nella descrizione macroscopica, la pressione esercitata da un fluido sul suo contorno può essere interpretata come la forza normale alla unità di superficie esercitata dalle molecole che incidono su di esso. Con una visione microscopica la pressione è proporzionale alla variazione di quantità di moto che le particelle che compongono il fluido hanno nell'urto elastico contro le superfici che delimitano il sistema.

In modo del tutto analogo si dimostra che volume specifico e volume molare sono direttamente proporzionali e che entrambi possono di conseguenza essere presi a misura delle coordinate medie di posizione.

In conclusione volume specifico e pressione, coordinate macroscopiche misurabili con tempi caratteristici dell'ordine di  $10^{-3}$  s, rappresentano la media delle coordinate microscopiche di posizione e di moto che hanno tempi caratteristici assai più bassi ( $10^{-15}$  s).

### 1.4.1 Equazione di stato in coordinate P-v-T

Si sono indicate finora quali variabili termodinamiche la pressione P ed il volume specifico v (alle quali deve aggiungersi la temperatura T), perché a questo stadio della conoscenza termodinamica esse sono le uniche grandezze termodinamiche intensive ed estensive specifiche note. Molte altre variabili termodinamiche saranno successivamente introdotte ma, come si vedrà, non godranno della proprietà tipica della terna P, v e T di essere direttamente misurabili e di facile interpretazione fisica perché accessibili ai nostri sensi.

Come si è detto, il sistema semplice monocomponente monofase all'equilibrio è univocamente descritto da due sole grandezze di stato indipendenti. Secondo la regola di Gibbs, le due grandezze intensive risultano, per questo sistema, indipendenti e di conseguenza ciascuna delle tre variabili di stato finora note è univocamente funzione delle altre due.

Questa relazione tra le tre variabili è detta equazione di stato in coordinate P, v, T.

Essa può essere nota (equazione di stato dei gas perfetti oppure equazione di stato dei gas reali) attraverso misure sperimentali o considerazioni teoriche ma molto spesso è ignota (è questo il caso dei liquidi e solidi). La consapevolezza della sua esistenza permette come vedremo di fare alcune deduzioni utili ad affrontare la soluzione di alcuni problemi.

L'equazione di stato è geometricamente rappresentata in uno spazio tridimensionale (diagramma di stato) da una superficie detta superficie di stato. Più spesso, per comodità, si utilizzano proiezioni di questo diagramma su un piano cartesiano ortogonale (diagrammi piani) e le variabili che si utilizzano per la rappresentazione dello stato termodinamico possono essere diverse e saranno introdotte in seguito.

## 1.5 Il contorno del sistema

La descrizione del sistema è completata dalla descrizione del contorno o parete che completamente lo racchiude. Si verifica sperimentalmente che attraverso il contorno il sistema può scambiare massa e/o energia con un altro sistema.

In base alla nostra esperienza possiamo osservare che i possibili scambi (o interazioni) di energia avvengono sotto forma di lavoro e di calore. Per questo il contorno di un sistema è descrivibile ricorrendo ad una terminologia che illustri la possibilità per il contorno di scambiare o non scambiare queste grandezze (tabella 1.I).

Contorno	Caratteristiche	
adiabatico o isolante	impermeabile	al calore
diatermano o conduttore	permeabile	al calore
rigido	non permette	lo scambio di lavoro
mobile o deformabile	permette	lo scambio di lavoro
impermeabile	non permette	lo scambio di massa
poroso	permette	lo scambio di massa

Tabella 1.1 Classificazione del contorno di un sistema termodinamico

### 1.5.1 Sistema chiuso e sistema aperto

Si parlerà di sistema chiuso se il contorno del sistema non consente scambi di massa con l'esterno; in tal caso la massa del sistema rimane costante mentre sono possibili scambi di energia sotto forma di lavoro e/o di calore con l'ambiente circostante. Un caso particolare di sistema chiuso è costituito dal sistema isolato il quale non ha scambi di energia con l'esterno.

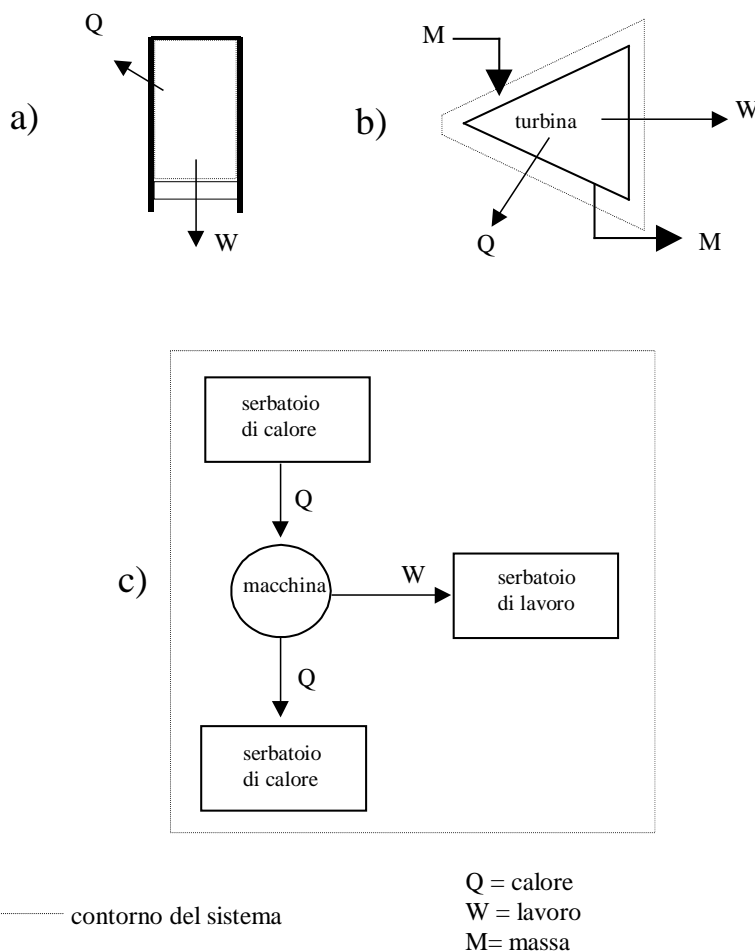


Figura 1.2 Sistema termodinamico chiuso (a), aperto (b) ed isolato (c)

Un caso abbastanza diffuso di sistema isolato è quello costituito da un insieme di sottosistemi che tra loro sono in grado di scambiare massa ed energia mentre non hanno alcuna interazione con l'esterno. Inoltre un sistema termodinamico e l'ambiente costituiscono nel loro complesso un sistema isolato.

Il sistema viene inoltre definito aperto se può scambiare con l'ambiente massa. In figura 1.2 sono illustrati alcuni esempi di sistemi chiuso, aperto o isolato.

Il contorno o le pareti vengono inoltre definite vincoli in quanto impedimento agli scambi al contorno. Parallelamente si parla di equilibrio vincolato e di equilibrio non vincolato, a seconda che le condizioni di equilibrio si raggiungano nell'una o nell'altra condizione.

L'equilibrio non vincolato può essere di tipo:

- meccanico quando tra due sistemi separati da una parete mobile o deformabile esiste eguaglianza delle pressioni;
- termico quando esiste eguaglianza delle temperature tra i sistemi interagenti.

## 1.6 La trasformazione termodinamica

In un sistema chiuso lo stato di equilibrio vincolato viene a cessare quando, per rimozione dei vincoli al contorno, il sistema scambia con l'ambiente calore e/o lavoro. Il sistema perverrà allora ad una nuova condizione di equilibrio avendo attraversato una serie di stati intermedi successivi detti nel loro insieme trasformazione termodinamica.

Si userà per la trasformazione termodinamica la terminologia riportata nella tabella 1.II.

Trasformazione	Caratteristiche
quasistatica o internamente reversibile	costituita da una successione di stati di equilibrio
reversibile	se percorsa in senso inverso riporta sistema e ambiente nello stato iniziale. Le trasformazioni quasi-statiche possono non essere reversibili.
Irreversibile	trasformazione in parte o per intero non reversibile. Non è rappresentabile su un diagramma di stato. Per comodità viene talvolta indicata sui diagrammi come una linea tratteggiata congiungente i due stati di equilibrio iniziale e finale (rappresentabili).
Chiusa o ciclica	gli estremi della trasformazione coincidono
elementare	se una delle grandezze di stato si mantiene costante durante la trasformazione

Tabella 1.II Trasformazioni termodinamiche

La trasformazione quasi-statica è ben approssimata da una trasformazione reale eseguita molto lentamente in modo tale che il sistema si possa considerare in ogni istante in condizioni di equilibrio. Questa trasformazione è usualmente rappresentata nel diagramma di stato da una linea continua appartenente alla superficie di stato mentre le trasformazioni che avvengono attraverso stati di non equilibrio, e perciò non descrivibili con un numero ristretto di variabili, sono usualmente rappresentate con una qualsivoglia linea tratteggiata che unisce gli stati iniziale e finale di equilibrio.

Le trasformazioni elementari saranno studiate in dettaglio e tipici esempi sono la trasformazione isoterma ( $T = \text{cost}$ ), la trasformazione isobara ( $P = \text{cost}$ ) e la trasformazione isovolumica o isocora ( $v = \text{cost}$ ).

Verrà dapprima preso in considerazione il sistema semplice, monocomponente e monofase in condizioni di equilibrio termodinamico. La termodinamica che viene di seguito esposta è la termodinamica degli stati di equilibrio (termostatica).

## 1.7 L'equazione di stato nelle coordinate P, v, T

L'equazione di stato nelle variabili P, v, T è genericamente esprimibile con la relazione:

$$f(P, v, T) = 0$$

L'equazione di stato di un sistema semplice è, come si è detto, rappresentata in uno spazio cartesiano tridimensionale da una superficie detta "superficie di stato", luogo dei punti rappresentativi di tutti i

possibili stati termodinamici di equilibrio; lo stato termodinamico (punto appartenente alla superficie di stato) può anche essere geometricamente rappresentato da un punto su un piano cartesiano sui cui assi vi sono due delle tre variabili prescelte. In particolare si possono realizzare piani termodinamici in coordinate (P,v), (P,T) e (T,v). Le funzioni v(T,P), P(v,T) e T(P,v) sono inoltre funzioni continue e differenziabili.

L'equazione  $f(P,v,T)=0$  collega tra loro le coordinate di stato misurabili di un sistema semplice. La sua esistenza è la diretta conseguenza del teorema di Duhem, secondo il quale lo stato termodinamico all'equilibrio di un sistema semplice monocomponente è individuato dal valore di due sole coordinate, intensive o estensive specifiche, purché indipendenti.

Nella maggior parte dei casi però non si sono potute ottenere teoricamente o sperimentalmente correlazioni elementari semplici in grado di approssimare con sufficiente esattezza il comportamento dei sistemi reali per tutto il campo di possibili valori di P, T e v. Per lo stato di aggregazione aeriforme le equazioni di cui si fa uso hanno di conseguenza validità per un preciso campo di pressioni e temperature, mentre non esistono equazioni in grado di approssimare il comportamento di solidi e liquidi.

### 1.7.1 Gas ideali

Tra le equazioni di stato, la più semplice è l'equazione di stato dei gas ideali, dedotta dalla teoria cinetica dei gas utilizzando un modello di struttura molecolare particolarmente semplice (molecole puntiformi ed assenza di forze attrattive e repulsive) e questa equazione ben approssima il comportamento di gas reali a pressione sufficientemente bassa. La semplicità di questa relazione induce spesso ad un suo utilizzo anche in campi per i quali una formulazione diversa dell'equazione di stato sarebbe auspicabile.

L'equazione di stato dei gas ideali è:

$$PV = NRT$$

ove P è la pressione termodinamica del gas, V il volume occupato dalle N moli che compongono il gas stesso, T la temperatura assoluta del gas.

Il valore della costante R, detta costante universale dei gas ideali, deriva dalla teoria cinetica dei gas, la quale la calcola come rapporto tra il prodotto della pressione e del volume occupato da una mole di gas e la sua temperatura nella ipotesi che le molecole del gas non abbiano interazioni di alcun genere tra loro. Il risultato che si ottiene può essere semplicemente desunto dalla legge di Gay Lussac, per la quale 1 kmole di un gas ideale in condizioni normali ( $P=1 \text{ atm}$  e  $T=0^\circ\text{C}$ ) occupa un volume  $V=22.415 \text{ m}^3$ .

Introducendo questo valore nella equazione di stato dei gas ideali ed esprimendo le diverse grandezze con unità di misura del Sistema Internazionale si ottiene il valore:

$$R = 8314 \frac{\text{J}}{\text{kmole} \cdot \text{K}}$$

Per l'equazione di stato dei gas ideali sono possibili altre espressioni che si ottengono da quella proposta introducendo il legame tra il numero di moli del gas (N) e la massa di gas (M). Ricordando infatti che la massa di una sostanza è  $M=N \cdot M_m$  si ha la seguente diversa relazione:

$$PV = \frac{M}{M_m} RT$$

$$PV = MR^* T$$

In questa relazione  $R^*$  è la costante caratteristica del gas considerato e si definisce come rapporto tra la costante universale dei gas (R) e la massa molare del particolare gas. Per questa ragione  $R^*$  assume valori diversi e caratteristici per ogni gas; dimensionalmente è espressa in  $\text{J/kgK}$ .

Dividendo ambo i membri di questa ultima equazione per la massa si ottiene una relazione tra le grandezze di stato P, v, e T:

$$Pv = R^* T$$

Se invece dalla relazione di partenza si dividono ambo i membri per il numero di moli N si ottiene la relazione:

$$Pv_m = RT$$

dove  $v_m$  è il volume specifico molare del gas espresso in  $\text{m}^3/\text{kmole}$ .

### 1.7.2 Gas reali

Oltre all'equazione di stato dei gas perfetti sono state proposte altre equazioni che ben approssimano il comportamento dei gas reali. Di queste si ricorderanno brevemente l'equazione di van der Waals e l'equazione del viriale.

Un gas di van der Waals ha come equazione di stato la relazione:

$$\left(P + \frac{a}{v_m^2}\right)(v_m - b) = RT$$

ove le costanti  $a$  e  $b$  sono caratteristiche del particolare gas considerato e, per alcuni gas, sono riportate nella tabella 1.III.

Gas	$a$ [kPa(m <sup>3</sup> /kmole) <sup>2</sup> ]	$b$ (m <sup>3</sup> /kmole)
aria	135.8	0.0366
He	3.46	0.0237
H <sub>2</sub>	24.8	0.0266
N <sub>2</sub>	136.6	0.0386
O <sub>2</sub>	137.8	0.0318
CO <sub>2</sub>	364.0	0.0427
NH <sub>3</sub>	426.5	0.0373
CH <sub>4</sub>	228.5	0.0427

Tabella 1. III Valori dei coefficienti  $a$  e  $b$  dell'equazione di stato di van der Waals.

L'equazione di stato di van der Waals rappresenta storicamente uno dei primi tentativi di formulare una equazione di stato più accurata di quella dei gas ideali per particolari valori di temperatura e pressione. La costante  $b$ , chiamata anche covolume, tiene conto del volume proprio occupato dalle molecole del gas mentre la costante  $a$  tiene conto delle forze intermolecolari che si esercitano tra le molecole di un gas reale.

Per un gas reale viene anche definito il rapporto:

$$z = \frac{Pv}{R^*T}$$

che è detto fattore di comprimibilità. L'equazione di stato può essere rappresentata da uno sviluppo in serie del fattore di comprimibilità rispetto alla pressione o al volume specifico. Nel primo caso si ottiene l'equazione del viriale con lo sviluppo in serie di potenze della pressione:

$$z = \frac{Pv}{R^*T} = 1 + BP + CP^2 + DP^3 + \dots$$

In questa relazione i termini  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , etc. sono detti rispettivamente primo, secondo, terzo, etc., coefficienti del viriale per lo sviluppo in serie di potenze della pressione.

### 1.7.3 Liquidi e solidi

Nel caso di liquidi e solidi non esistono invece equazioni atte ad approssimarne il comportamento termodinamico.

In questo caso però la sola consapevolezza dell'esistenza di una equazione di stato ha permesso di fare deduzioni utili al fine di valutare la variazione di una delle grandezze di stato in funzione delle altre.

Si assuma come punto di partenza la equazione di stato scritta in forma implicita:

$$f(P, v, T) = 0$$

Essa può essere scritta in forma esplicita attribuendo ad una qualsiasi delle tre variabili il ruolo di variabile dipendente. Ad esempio esplicitando rispetto al volume specifico si avrà:

$$v = v(P, T)$$

Per essere  $v$  funzione continua con le sue derivate nel campo considerato (vd. § 1.7), il suo differenziale si scrive:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP$$



Si definiscano ora i due coefficienti termodinamici:

$$\beta = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

$$K_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

ove  $\beta = \beta(P, T)$  è detto coefficiente di dilatazione termica isobaro mentre  $K_T = K_T(P, T)$  è chiamato coefficiente di comprimibilità isoterma.

Questi coefficienti termodinamici sono misurabili sperimentalmente ed il loro valore numerico è reperibile sui manuali specializzati sotto forma di tabelle o diagrammi (tabella 1.IV).

I coefficienti ora introdotti possono essere sostituiti nella precedente relazione differenziale che risulta quindi:

$$dv = \beta v dT - K_T v dP$$

Per i solidi e per i liquidi la dipendenza di  $\beta$  e di  $K_T$  dalla pressione e, in minor misura, dalla temperatura è di solito debole sicché questi coefficienti possono considerarsi costanti per variazioni anche ampie di queste grandezze.

Sostanza	Intervallo di temperatura (°C)	$\beta \cdot 10^5$ (K <sup>-1</sup> )	$K_T \cdot 10^{10}$ (Pa <sup>-1</sup> )
acqua	0-30	-6.43	0.49 - 4.45
	30-50	46.5	4.4
rame	10-50	5.04	0.778
alluminio	10-90	0.666	12.8
platino	0-1000	0.259	3.45

Tabella 1.IV Coefficienti termodinamici  $\beta$  e  $K_T$  per alcuni liquidi e solidi

Ciò rende possibile la integrazione della relazione differenziale ed il calcolo dello stato finale a partire da condizioni iniziali note.

Si vedrà più avanti che esistono altre espressioni per le equazioni di stato che legano tra loro variabili termodinamiche non ancora introdotte e/o definite.

## 1.8 Problemi

1. Calcolare la massa  $M$  di azoto contenuta in una bombola avente un volume  $V = 50 \text{ dm}^3$ . L'azoto ha una pressione  $P = 100 \text{ atm}$  e temperatura  $T = 20 \text{ °C}$ . Si consideri l'azoto un gas ideale. **(R. 5.82 kg)**
2. Calcolare la massa  $M$  di elio contenuta in una bombola avente un volume  $V = 50 \text{ dm}^3$ . L'elio ha una pressione  $P = 100 \text{ atm}$  e temperatura  $T = 20 \text{ °C}$ . Si consideri l'elio un gas ideale. **(R. 0.83 kg)**
3. Calcolare la massa volumica dell'ossigeno alla temperatura  $T = 100 \text{ °C}$  ed alla pressione  $P = 10 \text{ bar}$ . Si consideri l'ossigeno un gas ideale. **(R. 10.32 kg/m<sup>3</sup>)**
4. In un sistema cilindro stantuffo è contenuto idrogeno alla temperatura  $T_1 = 50 \text{ °C}$  ed alla pressione  $P_1 = 10 \text{ ata}$ . Il gas viene fatto espandere isotermicamente fino alla pressione  $P_2 = 2 \text{ ata}$ . si consideri il gas come ideale e si calcoli la variazione di volume specifico. **(R. 5.48 m<sup>3</sup>/kg)**
5. Calcolare a quale pressione deve essere compressa l'acqua liquida a pressione  $P = 1 \text{ atm}$  perché la sua massa volumica aumenti dell'1%. Si supponga la trasformazione isoterma alla temperatura  $T = 30 \text{ °C}$ . **(R. 224.6 bar)**
6. Un blocco di rame alla pressione di 1 bar ed alla temperatura  $T = 300 \text{ K}$  è racchiuso in un contenitore di metallo avente coefficiente di dilatazione trascurabile ( $V = \text{cost}$ ). Si chiede di quanto varia la pressione del rame se la sua temperatura aumenta di 10 °C. **(R. 64.78 bar)**

## 2. Principi di conservazione

### 2.1 I principi di conservazione

La termodinamica è basata sui principi di conservazione di alcune quantità.

Essi sono:

- la conservazione della massa;
- la conservazione della energia o primo principio della termodinamica;
- la conservazione della entropia o secondo principio della termodinamica.

I tre principi di conservazione hanno tutti identica struttura ovvero affermano che la variazione della quantità termodinamica considerata  $G$  per il sistema (che è sempre una quantità estensiva) è pari alla quantità netta entrante attraverso il contorno reale o immaginario del sistema:

$$\Delta G = G^{\leftarrow}$$

Si deve notare che la quantità (massa, energia o entropia) netta entrante può essere espressa come differenza tra la quantità effettivamente entrante  $G_{in}$  e quella effettivamente uscente  $G_{out}$  attraverso il contorno del sistema. L'equazione di bilancio diventa:

$$\Delta G = G_{in} - G_{out}$$

Come già fatto osservare nel capitolo precedente è possibile adottare una suddivisione puramente di comodo tra sistemi termodinamici chiusi e sistemi aperti. In questo testo si affronterà dapprima lo studio dei sistemi chiusi e successivamente lo studio dei sistemi aperti.

### 2.2 Il primo principio della termodinamica per sistemi chiusi

I sistemi chiusi sono quei sistemi che non hanno scambi di massa attraverso il loro contorno e per essi il principio di conservazione della massa è implicito nella definizione stessa del sistema.

Il primo principio della termodinamica, il cui significato fisico è la conservazione dell'energia, è formulabile sfruttando un approccio assiomatico.

#### 2.2.1 Formulazione assiomatica

Con la formulazione assiomatica si afferma, per un sistema termodinamico semplice, l'esistenza di una funzione di stato "U".

In particolare si postulano, per i sistemi chiusi, due differenti proprietà di cui deve godere la nuova funzione di stato.

1. *Per un sistema semplice all'equilibrio è definita una proprietà intrinseca (funzione di stato) detta energia interna  $U$  la cui variazione è il risultato di interazioni del sistema con l'ambiente esterno:*

$$\Delta U = Q^{\leftarrow} - L^{\rightarrow}$$

*In questa relazione  $\Delta U$  rappresenta la variazione della funzione di stato energia interna mentre  $Q^{\leftarrow}$  e  $L^{\rightarrow}$  sono le possibili interazioni, rispettivamente calore e lavoro, del sistema semplice con l'esterno.*

Il significato delle frecce riportato in apice ai simboli  $Q$  e  $L$  è puramente convenzionale ed è riconducibile al verso dello scambio energetico rispetto al sistema considerato. In particolare si ha:

$Q^{\leftarrow}$     calore positivo se entrante nel sistema;

$L^{\rightarrow}$     lavoro positivo se uscente dal sistema.

Questa convenzione, che consente la scrittura del primo assioma come sopra riportato, ha origini storiche dovute alla iniziale esigenza nel XIX secolo di studiare macchine termiche (sistema) che fossero in grado di produrre energia meccanica (uscendo dal sistema) a spese di calore prelevato da una sorgente (entrante nel sistema).

Sfruttando una diversa convenzione per lo scambio di calore e di lavoro si potrebbe scrivere questa ultima relazione come:

$$\Delta U = Q^{\leftarrow} + L^{\leftarrow}$$

che rappresenta un modo solo formalmente diverso di esprimere la variazione di energia interna.

2. *La energia interna totale cioè la energia interna riferita alla intera massa è una quantità estensiva e perciò additiva:*

$$U = M \cdot u$$

*La grandezza  $u$  rappresenta l'energia interna specifica.*

Utilizzando i due assiomi del primo principio si può pervenire alle seguenti importanti conclusioni:

- Essendo  $U$  quantità estensiva (additiva), se il sistema  $Z$  è composto da due (o più) sottosistemi  $A$  e  $B$ , l'energia interna totale è:

$$U_Z = U_A + U_B$$

ed anche

$$\Delta U_Z = \Delta U_A + \Delta U_B$$

- In un sistema isolato, nel quale l'energia scambiata sotto forma di calore e lavoro ( $Q^{\leftarrow}$  e  $L^{\rightarrow}$ ) è nulla, il bilancio di energia (conservazione dell'energia in un sistema semplice oppure composto, ed isolato) diviene:

$$\Delta U_{\text{isolato}} = 0$$

Per  $Z = A + B$ , il secondo assioma permette di scrivere:

$$\Delta U_{\text{isolato}} = \Delta U_A + \Delta U_B = 0$$

- Se  $Z$  è un sistema composto da più sottosistemi ( $Z=A+B+\dots$ ) e non è isolato la variazione della sua energia interna risulta somma delle variazioni di energia interna dei singoli sottosistemi, poiché  $U$  è una funzione additiva (secondo assioma), e pari alla energia scambiata al contorno (conservazione dell'energia in un sistema composto, chiuso, non isolato)

$$\Delta U_Z = \Delta U_A + \Delta U_B + \dots = Q_Z^{\leftarrow} - L_Z^{\rightarrow}$$

- Per un sistema che subisce una trasformazione ciclica, l'energia interna nello stato finale (2) coincide con quella nello stato iniziale (1), perché funzione di stato. Questo consente di scrivere:

$$u_2 = u_1$$

e per il secondo assioma:

$$U_2 = U_1$$

Prendendo in considerazione l'intera trasformazione ciclica, la variazione di energia interna (specifica e totale) è nulla:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$

e di conseguenza:

$$Q^{\leftarrow} = L^{\rightarrow}$$

Il lavoro  $L^{\rightarrow}$ , in base alla definizione di sistema termodinamico semplice data al § 1.3.1, deriva dallo spostamento dei limiti del sistema ovvero dalla variazione di volume del sistema ad opera della forza agente sulla superficie di contorno (lavoro meccanico di deformazione). Altri tipi di lavoro (lavoro elettrico, lavoro chimico, lavoro delle forze di superficie, etc.) sono qui esclusi in base all'ipotesi di sistema semplice in quiete.

Il calore  $Q^{\leftarrow}$  è il termine di scambio energetico al contorno che trae origine dalla differenza di temperatura tra il sistema ed il mondo esterno.

Occorre ricordare che esiste una definizione più rigorosa di calore e di lavoro termodinamico. Si intende, infatti, con il termine di lavoro termodinamico l'energia fornita ad un sistema termodinamico semplice che sia riconducibile ad un processo di variazione di quota di un grave. Si definisce calore l'energia fornita ad un sistema termodinamico semplice e che non è riconducibile alla variazione di quota di un grave.

Il primo principio della termodinamica scritto in forma differenziale ed utilizzando le grandezze specifiche (ovvero riferite all'unità di massa del sistema) diviene:

$$du = \delta q \leftarrow - \delta l \rightarrow$$

In questa relazione  $du$  rappresenta il differenziale esatto della funzione di stato energia interna mentre il simbolo “ $\delta$ ” sta ad indicare che “ $q$ ” ed “ $l$ ” non sono differenziali esatti in quanto non sono funzioni di stato.

### 2.2.2 La conservazione dell'energia

Nell'introdurre il concetto di energia interna ci siamo rifatti ad un approccio postulatorio e pertanto indiscutibile dal punto di vista formale sino a che le proposizioni introdotte ed i successivi risultati che possono essere derivati da queste proposizioni, non siano contraddetti da evidenze sperimentali. Può essere opportuno fare alcune considerazioni che sono relative al concetto più generale di energia, concetto questo molto primitivo.

L'energia è una proprietà posseduta dalla materia ed ha svariate forme:

- l'energia dovuta al suo moto (energia cinetica);
- l'energia dovuta alla sua posizione in un campo di forze gravitazionali (energia potenziale gravitazionale);
- l'energia dovuta alla sua posizione in un campo di forze elettriche, elettromagnetiche e nucleari;
- l'energia posseduta dalla materia per il solo fatto di esistere, quella cioè connessa alla sua massa ( $E=mc^2$  secondo la legge di Einstein), per cui la materia può essere tutta trasformata in energia o l'energia trasformarsi in materia;
- altre forme di energia, come l'energia elastica, l'energia chimica, l'energia termica e quella luminosa che possono essere tutte ricondotte in termini di quelle elencate in precedenza.

L'energia è una proprietà estensiva: l'energia di un insieme di particelle è data semplicemente dalla somma delle energie delle singole particelle. Inoltre è una quantità che può essere trasferita: se una palla di biliardo urta centralmente un'altra palla di uguale massa ma ferma, la prima si arresta, mentre la seconda si muove con la stessa velocità della prima, nell'ipotesi ovviamente che l'urto sia elastico; ne segue che l'energia cinetica della prima palla è trasferita integralmente alla seconda.

L'energia è una proprietà che si conserva. Consideriamo, ad esempio, un pendolo e supponiamo che le uniche forze che agiscono sul corpo siano la forza gravitazionale e quella esercitata dal vincolo che lo obbliga a muoversi lungo un arco di circonferenza; sono pertanto nulle tutte le resistenze al moto, come l'attrito del perno e quello dell'aria attorno al corpo. Il caso è meno ideale di quanto potrebbe sembrare: il pendolo potrebbe oscillare nel vuoto ed il perno potrebbe essere tenuto sospeso nella sua sede per levitazione magnetica. In queste condizioni, le oscillazioni del pendolo si susseguono tutte di uguale ampiezza ed il moto continua indefinitamente nel tempo; ne consegue che la sua energia, pari alla somma dell'energia cinetica e di quella potenziale, rimane costante cioè:

$$E_2 = E_1$$

dove i pedici 1 e 2 indicano due stati qualsiasi del pendolo. Il valore di  $E$  sarà pari al massimo valore di energia potenziale o cinetica, raggiunti rispettivamente nel punto più alto ed in quello più basso dell'oscillazione.

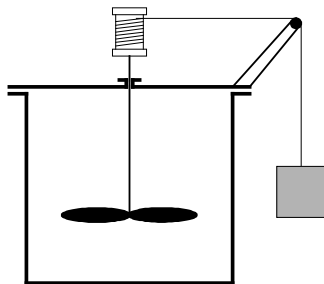


Figura 2.1 Mulinello dell'esperienza di Joule

Nel considerare l'esempio precedente ci siamo riferiti alle forme di energia note in meccanica. Il concetto di energia interna è invece un concetto nuovo che è stato introdotto in termodinamica.

L'approccio sperimentale che storicamente ha consentito di dimostrare l'esistenza di questa forma di energia è schematizzato nel dispositivo illustrato in Fig. 2.1. In un contenitore rigido e perfettamente isolato termicamente è posta una massa di acqua inizialmente a riposo: nell'acqua è immerso un mulinello collegato ad un contrappeso. Lasciando scendere il contrappeso, questo compirà sul sistema, costituito dall'acqua, un lavoro che in parte si trasforma in energia cinetica posseduta dall'acqua in movimento ed in parte è dissipato per attriti viscosi.

Dopo qualche istante l'acqua ritorna in condizioni di riposo e si può concludere che il sistema costituito dall'acqua non ha modificato né la sua energia cinetica, né la sua energia potenziale. Se ne deve dedurre che il principio di conservazione dell'energia, da un punto di vista meccanico, è falso, oppure che l'energia sia stata immagazzinata nel sistema sotto qualche altra forma. Se, infatti, si dispone di un termometro nell'acqua si osserva che la sua temperatura è aumentata ovvero che il suo stato termodinamico è mutato.

### 2.2.3 Formulazione classica del primo principio della termodinamica

L'energia che è immagazzinata in un sistema e che non va a cambiare né l'energia cinetica del centro di massa, né quella potenziale (e neanche l'energia elastica, o chimica, o elettrica) è chiamata energia interna. Da un punto di vista microscopico l'energia interna non è altro che la somma dell'energia cinetica connessa ai moti di traslazione, rotazione e vibrazione dei costituenti elementari del sistema (molecole, atomi o ioni), e dell'energia potenziale connessa alle forze intermolecolari.

Il primo principio è detto anche principio di conservazione dell'energia e si vuole qui dimostrare che esso ha la forma del principio generale di conservazione già enunciato:

$$\Delta E = E^{\leftarrow}$$

Essendo  $\Delta E$  la variazione di energia totale posseduta dal sistema a seguito di un ingresso di energia nel sistema  $E^{\leftarrow}$  attraverso il contorno, quest'ultimo termine può essere espresso come differenza tra l'energia che effettivamente entra nel sistema ( $E_{in}$ ) e quella uscente ( $E_{out}$ ).

$$\Delta E = E_{in} - E_{out}$$

Come già stato fatto osservare un sistema termodinamico può possedere energia potenziale  $E_p$ , energia cinetica  $E_c$  ed energia interna  $U$ .

Se il sistema termodinamico è in quiete (e quindi è un sistema termodinamico semplice), l'energia totale posseduta dal sistema si riduce alla sola energia interna.

Gli scambi energetici possibili al contorno del sistema, che per ipotesi si suppone chiuso, sono riconducibili a calore e lavoro e cioè a:

$Q^{\leftarrow}$  energia entrante attraverso il contorno del sistema ( $E_{in}$ )

$L^{\rightarrow}$  energia uscente attraverso il contorno del sistema ( $E_{out}$ )

Il bilancio energetico diventa quindi:

$$\Delta U = Q^{\leftarrow} - L^{\rightarrow}$$

Il segno negativo per il lavoro è dovuto alla convenzione adottata per rappresentare in modo conveniente lo scambio di lavoro del sistema con l'esterno.

Si noti che nel caso di un sistema termodinamico non semplificato (non semplice) l'espressione del bilancio energetico è:

$$\Delta U + \Delta E_p + \Delta E_c = Q^{\leftarrow} - L^{\rightarrow} + L_{el}^{\leftarrow} + L_{is}^{\leftarrow} + \dots$$

ove  $L_{el}$ ,  $L_{is}$ , etc. sono le diverse forme di lavoro (lavoro elettrico, lavoro isocoro, etc.) non riconducibili al lavoro termodinamico in maniera semplice e che in questa impostazione del bilancio energetico sono intese positive entranti nel sistema.

### 2.2.4 Esperienza di Joule

Altra storica esperienza di Joule è quella diretta a determinare l'equivalente meccanico della caloria. Essa ha permesso di evidenziare il carattere di funzione di stato della nuova grandezza termodinamica energia interna.

Questa esperienza può essere così schematizzata.

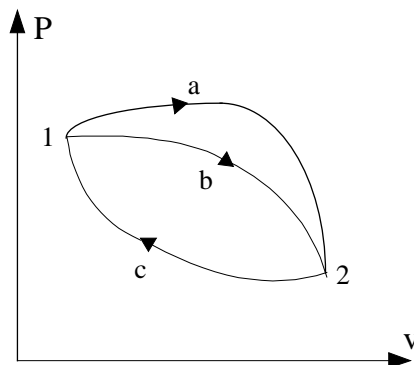


Figura 2.2

*Schematizzazione dell'esperienza di Joule*

Si considerino le due trasformazioni cicliche ac e bc rappresentate in fig.2.2 e si assuma come vero il fatto sperimentale, ripetutamente osservato da Joule, che il rapporto tra calore e lavoro scambiato in una definita trasformazione ciclica è costante e dipende unicamente dalle unità di misura adottate per la misura del calore e del lavoro.

Nel caso esemplificato, adottando le stesse unità di misura per Q e L, il rapporto diventa unitario. Si scriverà quindi, considerando i due cicli ac e bc:

$$Q_{ac} = L_{ac}$$

$$Q_{bc} = L_{bc}$$

In particolare si potrà scrivere:

$$Q_a + Q_c = L_a + L_c$$

$$Q_b + Q_c = L_b + L_c$$

e quindi in definitiva, sottraendo membro a membro, si ottiene:

$$Q_a - Q_b = L_a - L_b$$

$$Q_a - L_a = Q_b - L_b$$

$$\Delta U_{12a} = \Delta U_{12b}$$

Questo fatto sperimentale mette in luce il carattere di funzione di stato dell'energia interna U.

La variazione di energia interna risulta perciò indipendente dal cammino in quanto funzione di stato ed il suo differenziale è di conseguenza un differenziale esatto, mentre  $\delta Q$  e  $\delta L$  non sono invece differenziali esatti in quanto sono diversi al variare delle trasformazioni tra due medesimi stati.

Vedremo come tra queste quantità ( $\delta Q$  e  $\delta L$ ) e le variazioni delle proprietà di stato esistono importanti relazioni molto utili ai fini pratici.

## 2.3 Il secondo principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica non pone alcun limite alla possibilità di trasformazione di calore in lavoro e non è in grado di stabilire il verso delle trasformazioni e, di conseguenza, le condizioni di equilibrio verso le quali evolve il sistema. Un classico esempio è il trasferimento di calore tra due corpi a diversa temperatura. In base solo al primo principio della termodinamica potremmo accettare che il corpo inizialmente a temperatura minore ceda energia sotto forma di calore al corpo inizialmente a temperatura maggiore. Questo processo non violerebbe il principio di conservazione dell'energia ma sappiamo essere sperimentalmente impossibile. Il passaggio di energia dal corpo caldo al corpo freddo è invece un processo spontaneo che si instaura nel sistema termodinamico descritto nel momento in cui viene rimosso il vincolo interno di adiabaticità tra i due corpi: la condizione di equilibrio che si raggiunge al termine del processo non è dunque prevedibile con il solo bilancio energetico.

A colmare queste lacune interviene il secondo principio.

Esso può essere enunciato in forma classica ed in forma assiomatica ed, in quest'ultimo caso, è possibile dimostrare attraverso i postulati stessi, la validità delle enunciazioni classiche. A questo fine è bene riportare le due diverse formulazioni ricordando che esistono in letteratura diverse formulazioni assiomatiche.

## 2.4 La formulazione assiomatica del secondo principio ed il bilancio entropico del sistema chiuso

La formulazione assiomatica del secondo principio può farsi attraverso la enunciazione dei postulati che seguono:

1. *In un sistema termodinamico all'equilibrio esiste una funzione intrinseca dello stato del sistema (funzione di stato) detta entropia  $S$  la cui variazione per una trasformazione reversibile è data da:*

$$\Delta S_{\text{rev}} = \int \frac{dQ_{\text{rev}}^{\leftarrow}}{T}$$

dove  $T$  è la temperatura a cui avviene lo scambio di calore  $Q$ .

2. *La entropia totale cioè la entropia riferita alla intera massa*

$$S = M \cdot s$$

*è una quantità estensiva e perciò gode della proprietà di additività.*

3. *La variazione di entropia totale di un sistema isolato sede di trasformazioni termodinamiche è sempre maggiore di zero e tende a zero con il tendere dei processi alla reversibilità*

$$\Delta S \geq 0$$

Utilizzando questi tre assiomi si può pervenire alla conclusione che:

- Per un sistema chiuso non isolato sede di trasformazioni termodinamiche il bilancio entropico può essere scritto come:

$$\Delta S = S_Q^{\leftarrow} + S_{\text{irr}}$$

in cui il termine  $S_Q^{\leftarrow}$  rappresenta la entropia entrante attraverso i confini del sistema come conseguenza dello scambio di calore  $Q^{\leftarrow}$  (primo assioma), mentre  $S_{\text{irr}}$  (sempre maggiore di zero, in base al terzo assioma) è il termine di generazione entropica per irreversibilità.

- Essendo  $S$  una quantità estensiva (additiva), se il sistema è un sistema composto da due (o più) sottosistemi ( $Z = A + B$ ) l'entropia totale del sistema sarà:

$$S_Z = S_A + S_B$$

ed anche:

$$\Delta S_Z = \Delta S_A + \Delta S_B$$

## 2.5 La conservazione dell'entropia

Il secondo principio della termodinamica è anche detto principio di conservazione dell'entropia e si vuole qui far osservare che esso ha la forma del principio generale di conservazione già enunciato:

$$\Delta S = S^{\leftarrow}$$

essendo  $\Delta S$  la variazione di entropia del sistema e  $S^{\leftarrow}$  la quantità di entropia che complessivamente entra nel sistema. Questo ultimo termine è esprimibile come:

$$S^{\leftarrow} = S_Q^{\leftarrow} + S_{\text{irr}}$$

ovvero è somma dell'entropia entrante attraverso il contorno (con il calore  $Q^{\leftarrow}$ ) e dell'entropia generata per irreversibilità  $S_{\text{irr}}$  (sempre positiva secondo il terzo assioma).

Il termine  $S_Q^{\leftarrow}$  ha sempre lo stesso segno del calore scambiato dal sistema con l'esterno.

Si ritrova allora per sostituzione la relazione:

$$\Delta S = S_Q^{\leftarrow} + S_{\text{irr}}$$

che rappresenta appunto il bilancio entropico per un sistema chiuso.

Si osservi che interpretando il bilancio entropico come

$$\Delta S = S_{\text{in}} + S_{\text{out}}$$

emerge che con le convenzioni adottate:

$$S_{\text{in}} = S_Q^{\leftarrow} + S_{\text{irr}}$$
$$S_{\text{out}} = 0$$

## 2.6 Alcune osservazioni sul primo e secondo principio

Al termine di questo capitolo è opportuno riassumere le conclusioni che si ritengono utili per la risoluzione dei problemi termodinamici:

1. Il primo principio non individua il verso delle trasformazioni spontanee. Il primo principio non precisa per esempio che il calore fluisce nel verso delle temperature decrescenti.
2. Non pone alcun limite alla possibilità di trasformazione di calore in lavoro, ma si limita a postularne la equivalenza metrologica.
3. Non stabilisce le condizioni di equilibrio termico e meccanico non vincolato.
4. Il secondo principio colma le lacune individuate nei punti 1 e 3.

## 2.7 Problemi

1. In un sistema chiuso viene immessa una quantità di calore pari a  $Q = 150 \text{ kcal}$ , ed eseguito sul sistema un lavoro  $L = 200 \text{ kJ}$ . Si chiede di quanto aumenta l'energia interna del sistema. **(R. 828.02 kJ)**
2. In un sistema, a seguito di una trasformazione durante la quale il sistema cede calore  $Q = 30 \text{ kcal}$  all'ambiente, si osserva che la variazione di energia interna è nulla. Si chiede quanto lavoro il sistema ha ceduto all'esterno durante la trasformazione. **(R. -125.604 kJ)**
3. Un sistema chiuso subisce una trasformazione irreversibile tra uno stato iniziale 1 ed uno stato finale 2, durante la quale cede all'esterno un lavoro  $L = 15 \text{ kJ}$  e un calore  $Q = 22 \text{ kJ}$ . Dire se la variazione di entropia del sistema è positiva (a), negativa (b) o non può essere determinato il segno con i dati disponibili (c). **(R. c)**
4. Un sistema chiuso subisce una trasformazione reversibile tra uno stato iniziale 1 ed uno stato finale 2, durante la quale il sistema cede all'esterno un lavoro  $L = 5 \text{ kJ}$  ed un calore  $Q = 63 \text{ kJ}$ . Dire se la variazione di entropia del sistema è positiva (a), negativa (b) o non può essere determinato il segno con i dati disponibili (c). **(R. b)**





### 3. Il calcolo delle grandezze termodinamiche

#### 3.1 Premessa

In questo capitolo si mostrerà come, in casi semplici, sia possibile il calcolo dei diversi termini che compaiono nel primo e secondo principio della termodinamica, ovvero calore, lavoro, variazione di energia interna e di entropia in funzione delle grandezze direttamente misurabili quali pressione, volume e temperatura.

#### 3.2 Il lavoro

In un dispositivo costituito da un cilindro ed un pistone inizialmente in quiete e contenente un fluido comprimibile (Fig. 3.1), uno sbilanciamento tra la risultante delle forze esterne e la forza interna (data dal prodotto della pressione  $P$  per la superficie  $A$  del pistone) provoca uno spostamento del pistone.

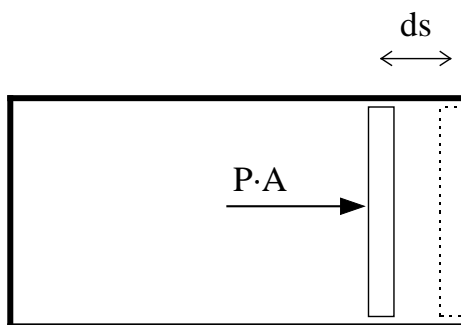


Figura 3.1 Sistema cilindro-pistone

Se lo squilibrio tra le forze è infinitesimo si produrrà uno spostamento infinitesimo del contorno ( $ds$ ) cui corrisponde un lavoro scambiato  $\delta L$  dato dal prodotto scalare della forza per lo spostamento:

$$\delta L^{\rightarrow} = P \cdot A \cdot ds = P \cdot dV$$

Si è considerato il sistema costituito dal solo fluido comprimibile e la trasformazione quasi statica. In questo caso la pressione assume lo stesso valore allo stesso istante in ogni punto del sistema.

La equazione ora vista può essere riferita alla massa unitaria ed espressa in termini di grandezze specifiche:

$$\delta l^{\rightarrow} = P \cdot dv$$

in cui  $dv$  è la variazione del volume specifico.

Essendo la pressione  $P$  una quantità intrinsecamente positiva, il lavoro risulterà positivo (uscente) se il volume aumenta.

Quando il sistema evolve da uno stato iniziale ( $i$ ) ad uno stato finale ( $f$ ) attraverso una successione di stati di equilibrio, allora sarà possibile esprimere una legge, detta equazione della trasformazione, tra le variabili di stato  $P$  e  $v$  e la integrazione di  $Pdv$  rappresenterà il lavoro scambiato durante la trasformazione:

$$l = \int_i^f P dv$$

In un diagramma cartesiano nelle coordinate  $P, v$  l'integrale precedente è rappresentato dall'area sottesa alla trasformazione che porta dallo stato iniziale 1 allo stato finale 2 (fig.3.2).

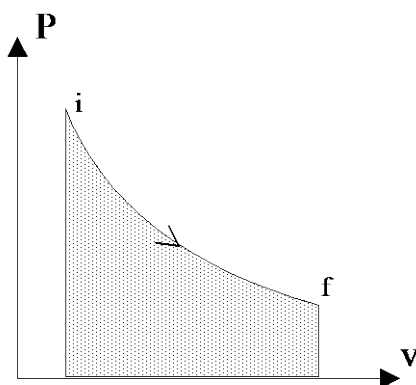


Figura 3.2 Integrale del lavoro nel piano  $Pv$

Dalla rappresentazione geometrica risulta ben evidente che la quantità  $\delta l$  non è un differenziale esatto (ed il lavoro  $l$  non è una funzione di stato), in quanto l'area sottesa dipende dal cammino  $if$  ovvero dalla equazione della trasformazione che porta dallo stato iniziale allo stato finale.

Nel caso si abbia una trasformazione ciclica (nella quale lo stato iniziale coincide con quello finale) l'area inscritta nel ciclo rappresenta il lavoro totale scambiato: positivo (uscente) se il ciclo è percorso in senso orario e negativo (entrante) se percorso in senso antiorario (fig. 3.3).

Le macchine nelle quali si realizzano cicli diretti (percorsi cioè in senso orario) si chiamano macchine motrici in quanto producono lavoro, mentre le macchine a ciclo inverso si chiamano macchine operatrici e assorbono lavoro.

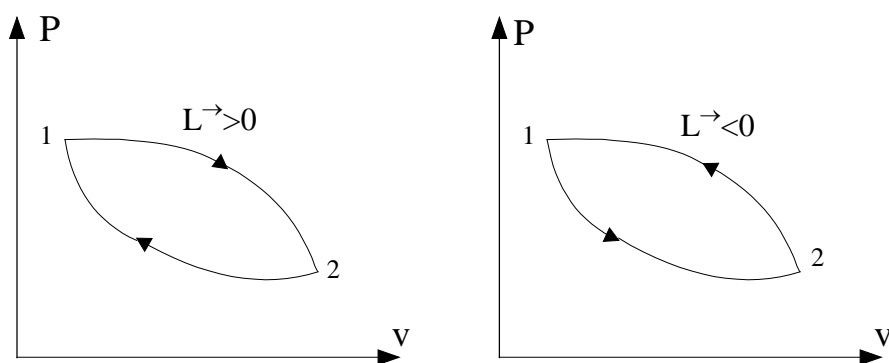


Figura 3.3 Lavoro scambiato in trasformazioni cicliche

Il calcolo dell'integrale al secondo membro richiede la conoscenza della funzione  $P = P(v)$  detta equazione della trasformazione nelle coordinate  $P, v$ .

### 3.3 Il calore

Si definisce capacità termica  $C_x$  il rapporto tra il calore fornito al sistema termodinamico e la variazione di temperatura del sistema stesso:

$$C_x = \left( \frac{\delta Q^{\leftarrow}}{dT} \right)_x$$

Il pedice  $x$  precisa la trasformazione lungo la quale viene scambiato il calore  $\delta Q$ .

#### 3.3.1 I calori specifici

Si definisce calore specifico  $c_x$  il rapporto tra il calore fornito al sistema per unità di massa e la

variazione di temperatura che ne consegue:

$$C_x = M \cdot c_x$$

$$c_x = \frac{1}{M} \left( \frac{\delta Q^{\leftarrow}}{dT} \right)_x$$

Si definisce calore specifico molare  $c_{mx}$  il rapporto tra il calore fornito ad un sistema per unità di quantità di sostanza e la variazione di temperatura che ne consegue:

$$c_{mx} = \frac{1}{N} \left( \frac{\delta Q^{\leftarrow}}{dT} \right)_x$$

Di particolare interesse sono i calori specifici a pressione costante ed a volume costante, definiti come:

$$c_p = \frac{1}{M} \left( \frac{\delta Q^{\leftarrow}}{dT} \right)_p \quad c_v = \frac{1}{M} \left( \frac{\delta Q^{\leftarrow}}{dT} \right)_v$$

Mettendo in evidenza il calore scambiato per unità di massa  $q$  si ha:

$$c_p = \left( \frac{\delta q^{\leftarrow}}{dT} \right)_p \quad c_v = \left( \frac{\delta q^{\leftarrow}}{dT} \right)_v$$

I calori specifici  $c_p$  e  $c_v$  possono essere interpretati come derivate parziali di funzioni termodinamiche. In particolare, essendo “ $u$ ” funzione di stato e come tale esprimibile in funzione di due qualsivoglia variabili termodinamiche, si potrà scrivere  $u = u(T, v)$  e di conseguenza:

$$\delta q^{\leftarrow} = du + P dv$$

$$\delta q^{\leftarrow} = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + P dv$$

Nel caso di una trasformazione a volume costante ( $dv = 0$ ), si ha:

$$\delta q^{\leftarrow} = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT$$

$$\left( \frac{\delta q^{\leftarrow}}{dT} \right)_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

e pertanto, sostituendo questa espressione nella definizione di calore specifico a volume costante si ottiene:

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

Il calore specifico a pressione costante può anch'esso essere rappresentato da una derivata parziale di una funzione di stato.

### 3.3.2 La funzione entalpia

A questo scopo si introduca una nuova grandezza termodinamica, l'entalpia ( $h$ ). Essa viene definita come:

$$h = u + Pv$$

Questa grandezza è chiaramente una funzione di stato in quanto la sua definizione contiene unicamente funzioni di stato ed è una grandezza estensiva specifica. Questo significa che un sistema semplice di massa  $M$  ha entalpia totale  $H$  data dalla relazione:

$$H = M \cdot h = M(u + Pv) = U + PV$$

Il suo differenziale permette di riscrivere in forma diversa il primo principio per il sistema termodinamico semplice:

$$dh = du + v dP + P dv$$

$$dh = \delta q^{\leftarrow} + v dP$$

Per una trasformazione isobara ( $P = \text{cost}$ ), il calore scambiato eguaglia la variazione di entalpia e

questo si può dimostrare esprimendo l'entalpia in funzione della coppia di coordinate T, P:

$$\delta q^{\leftarrow} = dh - v dP$$

$$\delta q^{\leftarrow} = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP - v dP$$

In definitiva, se la trasformazione è a pressione costante:

$$\delta q^{\leftarrow} = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT$$

$$\left( \frac{\delta q^{\leftarrow}}{dT} \right)_P = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P$$

Il calore specifico a pressione costante ed il calore specifico a volume costante, per essere derivate di funzioni di stato, possono in generale essere espresse come funzioni di una coppia di variabili termodinamiche. Se in particolare si mette in evidenza la dipendenza di  $c_p$  e  $c_v$  dalla coppia di variabili termodinamiche intensive (T, P) si potrà scrivere:

$$c_v = c_v(T, P)$$

$$c_p = c_p(T, P)$$

Si osservi inoltre che essendoci un legame diretto tra energia interna ed entalpia ed i calori specifici  $c_v$  e  $c_p$ , nei sistemi termodinamici la cui energia interna ed entalpia sono funzioni della sola temperatura, anche i calori specifici a volume e a pressione costante risultano funzioni della sola temperatura.

### 3.3.3 L'energia interna del gas ideale

La determinazione delle proprietà di un gas ideale sono state sperimentalmente dimostrate dalla classica esperienza di Joule sull'espansione libera (fig. 3.4).

Questa esperienza è realizzabile con l'ausilio di un bagno termostatico all'interno del quale sono disposte due ampolle separate da un condotto con una valvola di intercettazione. Nella prima ampolla è contenuto inizialmente un gas rarefatto (con un comportamento simile a quello di un gas ideale) ad una pressione  $P_i$  e ad una temperatura  $T_i$  mentre nella seconda ampolla è fatto il vuoto. Se si apre la valvola di intercettazione, mettendo così in comunicazione le due ampolle, si osserva che, dopo un periodo di instabilità, la temperatura ritorna al suo valore iniziale, mentre la pressione si stabilizza su un valore  $P_f < P_i$ .

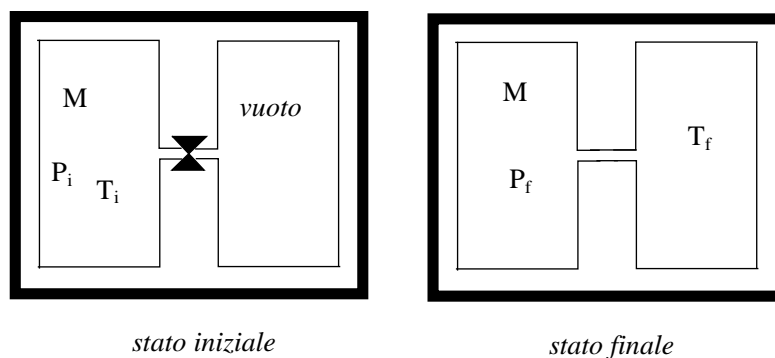


Figura 3.4 Schematizzazione dell'esperienza di Joule con un gas perfetto

Essendo il sistema isolato, il primo principio della termodinamica consente di affermare che l'energia interna del sistema rimane costante.

Poiché il sistema è costituito da un gas ideale che subisce una trasformazione durante la quale varia sia la pressione, sia il volume mentre resta invariata la temperatura, si conclude che l'energia interna del sistema può essere perciò funzione della sola temperatura (rimasta costante) e non della pressione (che è variata). In definitiva, per un gas ideale, si ha:

$$u = u(T)$$

### 3.3.4 Il calore specifico a pressione e a volume costante di un gas ideale

I calori specifici a volume ed a pressione costante risulteranno anch'essi funzione della sola temperatura. Infatti per un gas ideale:

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{du}{dT} \right)$$

e quindi il calore specifico a volume costante è funzione solo della temperatura:

$$c_v = c_v(T)$$

Questo risultato, per il gas ideale, ha come conseguenza che l'entalpia specifica sarà funzione della sola temperatura; l'entalpia è infatti definita come:

$$h = u + Pv$$

e per essere, per un gas ideale,  $Pv=R^*T$  si ha:

$$h = u + R^*T$$

$$h = h(T)$$

Questa conclusione fa sì che anche il calore specifico a pressione costante sia funzione della sola temperatura:

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{dh}{dT} \right)$$

$$c_p = c_p(T)$$

La relazione tra  $c_p$  e  $c_v$  si può ottenere sia dalle espressioni del primo principio della termodinamica, sia sfruttando la definizione di entalpia:

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{dh}{dT} \right) = \left( \frac{du + d(Pv)}{dT} \right) = \left( \frac{du + d(R^*T)}{dT} \right) = \left( \frac{du}{dT} \right) + R^*$$

$$c_p = c_v + R^*$$

Questa ultima relazione è nota come relazione di Mayer e consente di concludere che il calore specifico a pressione costante è sempre maggiore del calore specifico a volume costante, essendo  $R^*$  una quantità positiva.

Facendo riferimento alle grandezze specifiche molari si può dimostrare che:

$$c_{pm} = c_{vm} + R$$

I calori specifici dei gas ideali poliatomici variano con la temperatura in modo diverso a seconda del tipo di molecola. La loro variabilità in funzione della temperatura è di solito determinabile attraverso espressioni del tipo:

$$c_{pm} = (a + bT + cT^2)R$$

dove  $a$ ,  $b$ ,  $c$  sono costanti diverse da gas a gas.

Correlazioni dello stesso tipo si utilizzano per tenere conto della dipendenza dei calori specifici dalla temperatura per i gas biatomici. Questa dipendenza dalla temperatura è normalmente abbastanza debole.

I calori specifici dei gas monoatomici risultano praticamente costanti al variare della temperatura. Nella tabella 3.I sono riportate le costanti per alcuni gas.

In intervalli ristretti di temperatura i calori specifici dei gas ideali si ritengono spesso costanti: in questo caso il gas viene definito perfetto.

I gas reali a pressioni basse si comportano come ideali, in quanto per essi si annullano le interazioni molecolari ed i calori specifici risultano funzione della sola temperatura.

Sostanza	a	b·10 <sup>3</sup> (K <sup>-1</sup> )	c·10 <sup>6</sup> (K <sup>-2</sup> )
H <sub>2</sub> O	3.652	1.157	0.142
NH <sub>3</sub>	3.063	4.435	-0.758
CO <sub>2</sub>	3.127	5.232	-1.784
N <sub>2</sub>	3.283	0.629	-0.001
H <sub>2</sub>	3.496	-0.101	0.242
CH <sub>4</sub>	1.702	9.081	-2.164
O <sub>2</sub>	3.094	1.561	-0.465

Tabella 3.I Coefficienti per la determinazione del calore specifico a pressione costante di alcuni gas

(Dalle dispense del corso del Prof. Ugo Bielli del Politecnico di Milano)

La determinazione dei calori specifici molari a pressione ed a volume costante per un gas reale è possibile attraverso valutazioni sperimentali essendo  $c_{vm}$  la quantità di calore che bisogna fornire ad una kmole di gas tenuto a volume costante per innalzare di un grado la sua temperatura. La meccanica statistica è in grado di determinare teoricamente il calore specifico molare a volume costante dei vari gas alle diverse temperature. Infatti, come è noto, la temperatura del gas è proporzionale alla energia cinetica media di traslazione delle molecole. D'altra parte il calore fornito si distribuisce come energia meccanica a livello microscopico tra i diversi componenti della molecola e contribuisce ad aumentare non solo l'energia di traslazione ma anche quella di rotazione della molecola nel suo complesso, quella di vibrazione degli atomi attorno alla loro posizione media e, al di sopra di una certa temperatura caratteristica di ogni gas, va ad eccitare gli elettroni orbitali. Si intuisce quindi che, quanto più complessa è la molecola, tanto più calore occorrerà fornire per aumentare l'energia cinetica media di traslazione delle molecole cioè la temperatura: parte del calore fornito va infatti ad aumentare l'energia dei movimenti rotazionali, vibrazionali, etc., ed è perduta agli effetti di un aumento di temperatura. Per valutare il calore specifico a volume costante è quindi necessario individuare tutti i possibili moti, globali ed interni, della molecola, il che si ottiene individuando i gradi di libertà dei suoi costituenti, e sapere quanto calore va a finire in ciascuno di essi.

Con grado di libertà si intende in generale la coordinata indipendente dei costituenti la molecola che può variare in uno spazio tridimensionale quando si fornisca energia a livello microscopico. Queste coordinate sono anche quelle che si devono definire per fissare la posizione di tutti i costituenti nello stesso spazio tridimensionale.

Trascurando i gradi di libertà degli elettroni, che possono essere eccitati in tutti i gas al di sopra dei 10000 K (eccezionalmente per gli alogeni atomici al di sopra dei 1000 K) per una molecola di n atomi puntiformi, che possono vibrare gli uni rispetto agli altri, i gradi di libertà sono complessivamente 3n. Non tutti i gradi di libertà contribuiscono in eguale misura all'aumento del  $c_{vm}$ , essendo infatti diversa la quantità di energia assorbita da ciascuno quando si fornisce calore. E' opportuno a tal fine distinguere i gradi di libertà della molecola pensata come corpo rigido (atomi vincolati tra loro da congiungenti rigide) dai gradi di libertà interni. I primi si dividono in:

- traslazionali che sono 3 per tutte le molecole e sono sostanzialmente le coordinate che bisogna conoscere per fissare la posizione del baricentro della molecola;
- rotazionali che sono le coordinate che fissano la posizione della molecola attorno al baricentro e sono 0 per la molecola monoatomica, 2 per la molecola biatomica o poliatomiche lineare perché la posizione della congiungente gli atomi si può fissare con due coseni direttori, 3 per la molecola poliatomiche non lineare perché alle due coordinate precedenti, che fissano in questo caso l'asse della molecola, si deve aggiungere l'angolo di rotazione attorno a questo.

I secondi, ovvero i gradi di libertà interni (trascurando gli elettroni), sono solo quelli vibrazionali degli atomi e sono in numero di 3n meno la somma dei precedenti cioè 0 per molecola monoatomica, 3n-5 per molecola biatomica o poliatomiche non lineare, 3n-6 per molecola poliatomiche non lineare.

Gas	$c_{vm}$	$c_{pm}$
monoatomico (He, Ar, etc..)	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
biatomico o poliatomiche lineare (H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , etc..)	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$
poliatomiche non lineare (H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> , etc..)	$\frac{6}{2}R$	$\frac{8}{2}R$

Tabella 3.II Calori specifici molari a volume costante per un gas perfetto

Ogni grado di libertà traslazionale dà un contributo a  $c_{vm}$  pari a R/2; ogni grado di libertà rotazionale dà un contributo anch'esso pari a R/2, salvo che a temperature inferiori a una certa T' caratteristica di ogni gas al di sotto della quale il contributo è nullo: è T' ≈ 5 K per quasi tutti i gas, T' ≈ 30 K per gli idruri e T' ≈ T<sub>ambiente</sub> per H<sub>2</sub> e deuterio; ogni grado di libertà vibrazionale dà un contributo a  $c_{vm}$  pari a :

$$R \frac{\left(\frac{T_v}{2T}\right)^2}{Sh^2\left(\frac{T_v}{2T}\right)}$$

ove  $T_v$  è una temperatura caratteristica di ogni grado di libertà vibrazionale; per  $T < 0.5 T_v$  questo contributo è trascurabile rispetto ai precedenti. Siccome le  $T_v$  sono in generale abbastanza elevate i contributi vibrazionali si fanno sentire solo per temperature elevate.

Nelle analisi di prima approssimazione essi non vengono messi in conto e si assumono, quindi, i valori che derivano dal considerare i soli gradi di libertà traslazionali e rotazionali: i risultati sono schematizzati nella tabella 3.II.

### 3.4 Le trasformazioni politropiche

Si considererà in questo paragrafo una generica trasformazione quasi-statica per un sistema costituito da un gas ideale; per questo sistema varrà la relazione:

$$\delta q^{\leftarrow} = du + Pdv$$

$$\delta q^{\leftarrow} = c_x dT$$

e per essere il sistema costituito da un gas ideale, la prima equazione riportata diventa:

$$\delta q^{\leftarrow} = c_v dT + Pdv$$

Introducendo l'entalpia specifica si ha invece:

$$\delta q^{\leftarrow} = dh - v dP$$

$$\delta q^{\leftarrow} = c_p dT - v dP$$

Con opportuni passaggi e ricordando che  $\delta q = c_x dT$  si ha:

$$(c_x - c_p) dT = -v dP$$

$$(c_x - c_v) dT = Pdv$$

Da esse si ottiene, facendo il rapporto membro a membro:

$$\frac{c_x - c_p}{c_x - c_v} = -\frac{v dP}{Pdv}$$

Si definisce trasformazione politropica, la trasformazione di un gas ideale per la quale  $c_x = \text{cost}$ .

In tale caso è anche possibile definire l'indice della politropica  $n$  con la relazione:

$$n = \frac{c_x - c_p}{c_x - c_v}$$

per cui separando le variabili ed integrando si ottiene l'equazione della trasformazione politropica:

$$Pv^n = \text{cost}$$

In particolare per un gas perfetto il valore di  $n$  è calcolabile dal rapporto più sopra indicato.

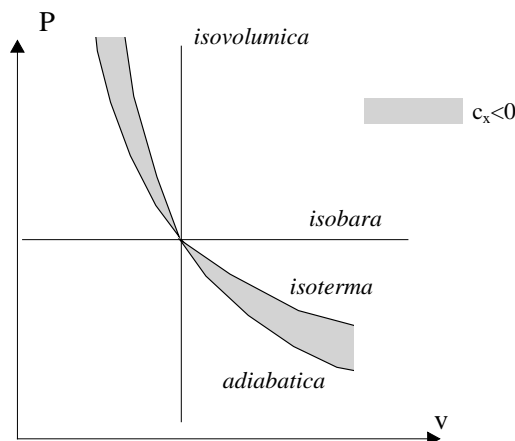


Figura 3.5 Trasformazioni politropiche per un gas ideale nel piano  $P, v$



Trasformazione	$c_x$	$n$
isoterma $T=\text{cost}$	$\pm\infty$	1
isocora $v=\text{cost}$	$c_v$	$\pm\infty$
isobara $P=\text{cost}$	$c_p$	0
adiabatica $q=0$	0	$k=c_p/c_v$

Tabella 3.III Schema delle trasformazioni politropiche per un gas ideale

Questa relazione ricavata per il gas perfetto può essere utilizzata per approssimare le trasformazioni nei gas reali ed, in tal caso, permette il calcolo del lavoro. Infatti la trasformazione politropica, per essere una trasformazione generica che con opportuno indice collega due qualsiasi stati termodinamici, è utilizzata nei casi pratici ogni qualvolta si ignori l'esatta trasformazione che subisce il sistema (trasformazione che può essere non reversibile).

Le diverse trasformazioni elementari possono inoltre essere considerate come casi particolari della generica politropica (tabella 3.III) e sono illustrate nel piano termodinamico  $P,v$  in figura 3.5.

Nel caso di trasformazione adiabatica ( $c_x = 0$ ) l'indice della politropica si indica  $k$  ed è detto indice della adiabatica. E' pari al rapporto tra i calori specifici a pressione ed a volume costante:

$$k = \frac{c_p}{c_v}$$

Lo studio della funzione  $pv^n = \text{cost}$  porta alla rappresentazione di figura 3.6 nella quale si nota che  $c_x$  ha valore negativo per  $n$  compreso tra 1 e  $k$  ovvero per una trasformazione intermedia tra l'isoterma e l'adiabatica. Le trasformazioni a  $c_x$  negativo vengono talvolta chiamate politropiche naturali (fig.3.5). In questo caso, se si fornisce calore al sistema la sua temperatura decresce.

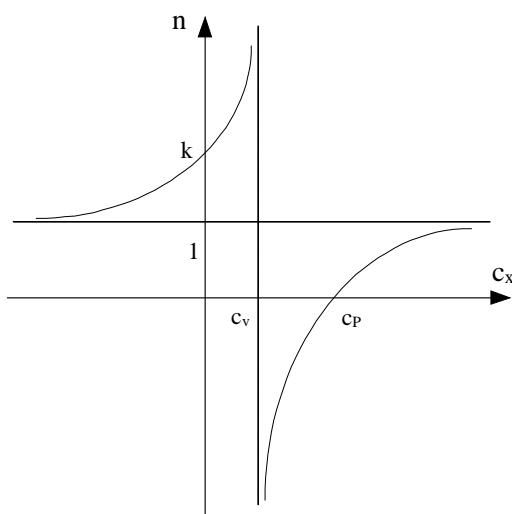


Figura 3.6 Rappresentazione del legame tra il calore specifico della trasformazione e l'indice della politropica

Per l'equazione della politropica possono essere utilizzate altre espressioni derivabili dalla  $Pv=R*T$  che esprimono questa relazione in differenti coppie di coordinate termodinamiche  $P, T$  e  $T, v$ :

$$Tv^{n-1} = \text{cost}$$

$$PT^{\frac{n}{1-n}} = \text{cost}$$

Conoscendo l'equazione della politropica, è possibile determinare una espressione generale per il lavoro ceduto dal sistema, ottenibile integrando l'espressione che definisce il lavoro quasi-statico con l'ipotesi che il legame tra la pressione ed il volume sia dato dall'equazione citata:

$$l = \int_{v_1}^{v_2} Pdv$$

$$l = \int_{v_1}^{v_2} P_1 v_1^n \frac{dv}{v^n}$$

$$l = \frac{P_1 v_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1} \right]$$

l'espressione precedente può essere scritta come:

$$l = \frac{P_1 v_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]$$

dove n può assumere diversi valori tra  $-\infty$  e  $+\infty$ , tra cui  $n = k$  (trasformazione adiabatica) e  $n = 0$  (trasformazione isobara). Per  $n = 1$  (trasformazione isoterma) l'integrale del lavoro diventa:

$$l = P_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = P_1 v_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

### 3.5 Il calore specifico del fluido incompressibile ideale

Il fluido incompressibile ideale è un sistema semplice caratterizzato dall'avere il coefficiente di comprimibilità isoterma  $K_T$  uguale a zero:

$$K_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = 0$$

I liquidi ed i solidi reali, come visto nel § 1.7.2 hanno un coefficiente di comprimibilità isoterma  $K_T$  molto piccolo per cui il loro comportamento è in prima approssimazione descrivibile con il modello di fluido incompressibile ideale.

Vedremo più avanti che il calore specifico a pressione costante e a volume costante di liquidi e solidi coincidono e dipendono dalla sola funzione temperatura:

$$c_p = c_v = c(T)$$

Poiché per i liquidi ed i solidi reali è assai debole la dipendenza del volume specifico dalla temperatura talvolta il loro comportamento è considerato quello di un fluido incompressibile perfetto. Questo è definito come quel fluido che ha calore specifico costante:

$$c_p = c_v = c = \text{cost}$$

### 3.6 L'entropia dei fluidi ideali

Sono stati introdotti in precedenza due modelli che consentono di descrivere il legame tra le variabili  $P$ ,  $v$  e  $T$  di una sostanza pura in condizioni omogenee che sono il modello di gas ideale ed il modello di fluido incompressibile ideale. In un processo reversibile per un sistema costituito da una sostanza pura (gas ideale o liquido incompressibile) si ha:

$$du = Tds - Pdv$$

che risolta rispetto a  $ds$  consente di ricavare:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T} dv$$

Questa è l'espressione differenziale della variazione di entropia di un generico sistema.

Nell'ipotesi che il sistema sia costituito da un gas ideale per il quale si ha:

$$du = c_v dT \quad Pv = R^* T$$

si ottiene:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R^* \frac{dv}{v}$$

Questa relazione rappresenta l'espressione del differenziale dell'entropia in coordinate  $T, v$ . Utilizzando l'equazione di stato del gas ideale si possono ottenere le due espressioni del differenziale

dell'entropia in coordinate T,P e P,v:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R^* \frac{dP}{P}$$

$$ds = c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dP}{P}$$

Per un gas perfetto, per il quale  $c_p$  e  $c_v$  sono costanti, integrando le relazioni sopra riportate si determinano le tre diverse espressioni che consentono di calcolare la variazione di entropia di un gas perfetto:

$$s = s_o + c_v \ln \frac{T}{T_o} + R^* \ln \frac{v}{v_o}$$

$$s = s_o + c_p \ln \frac{T}{T_o} - R^* \ln \frac{P}{P_o}$$

$$s = s_o + c_p \ln \frac{v}{v_o} + c_v \ln \frac{P}{P_o}$$

Nel caso di un liquido incompressibile ideale si ottiene invece:

$$ds = c \frac{dT}{T}$$

che integrata con l'ipotesi di un fluido incompressibile perfetto ( $c=\text{cost}$ ) diventa:

$$s = s_o + c \ln \frac{T}{T_o}$$

Si osservi che la variazione di entropia (funzione di stato) è indipendente dal cammino che porta il sistema tra lo stato iniziale e lo stato finale. Infatti nelle espressioni riportate compaiono solo le coordinate termodinamiche relative agli stati iniziali e finali. *Ne consegue che la variazione  $\Delta S$  per una trasformazione irreversibile è pari alla variazione  $\Delta S$  per una qualsiasi trasformazione reversibile tra gli stessi estremi.*

### 3.7 Problemi

1. Calcolare il lavoro di compressione isoterma di una massa  $M=5$  kg di rame alla temperatura  $T=0^\circ\text{C}$ , quando si faccia aumentare la pressione da 1 a 1000 bar. Sono noti la massa volumica del rame  $\rho_{Cu}=8930$  kg/m<sup>3</sup>, ed il coefficiente di comprimibilità isoterma  $K_T=0.77 \cdot 10^{-3}$  bar<sup>-1</sup>. **(R. -21.6 kJ)**
2. Calcolare il lavoro di compressione isoterma di una massa  $M=5$  kg di azoto alla temperatura  $T=0^\circ\text{C}$ , quando la pressione viene portata da 1 a 10 bar. Si consideri l'azoto un gas ideale. **(R. -933 kJ)**
3. Calcolare il lavoro di compressione di una massa di ossigeno, considerato gas ideale, nell'ipotesi che il gas esegue una trasformazione termodinamica quasistatica data dalla relazione  $Pv^n = \text{cost}$ . La trasformazione è eseguita tra lo stato iniziale  $P_1=10$  ata e  $T_1=50^\circ\text{C}$  e lo stato finale  $P_2=3$  ata e  $T_2=20^\circ\text{C}$ . **(R. 88.5 kJ/kg)**

## 4. Termodinamica del secondo principio

### 4.1 Formulazioni classiche del secondo principio

La storia della termodinamica è ricca di definizioni differenti del secondo principio della termodinamica che specialmente agli albori dello sviluppo di questa disciplina hanno giustificato, attraverso alcune osservazioni sperimentali, l'introduzione della grandezza entropia e l'esigenza di un principio opportuno.

Le diverse formulazioni classiche del secondo principio della termodinamica possono essere così sinteticamente espresse:

- a) Il calore passa spontaneamente da un corpo caldo ad uno freddo.
- b) Non esiste una macchina ciclica il cui unico effetto sia l'assorbimento di calore da una sorgente calda e la produzione di una equivalente quantità di lavoro (Lord Kelvin).
- c) Non esiste una macchina ciclica che non produca altro effetto che il trasferimento di calore da una sorgente fredda ad una sorgente calda (Clausius).

La verifica delle enunciazioni classiche attraverso l'uso dei postulati entropici permette di dimostrare che i postulati entropici nella formulazione illustrata non conducono a risultati in contrasto con la sperimentazione.

### 4.2 Le macchine termodinamiche

Prima di illustrare la validità delle enunciazioni classiche del secondo principio della termodinamica rilette con l'approccio postulatorio è opportuno introdurre il concetto di macchina termodinamica e classificare le diverse tipologie che possono essere identificate.

Prima di tutto è bene notare come ogni generico sistema può essere ricondotto, attraverso opportuni accorgimenti, ad un sistema isolato.

Si consideri, per esempio, un sistema chiuso in grado di scambiare con l'esterno calore e lavoro e si introducano altri sistemi termodinamici in grado di scambiare esclusivamente o calore (serbatoio di calore) o lavoro (serbatoio di lavoro). Il sistema composto dal sistema chiuso originario e dal serbatoio di calore e dal serbatoio di lavoro è un sistema isolato (fig. 4.1). Si ricorda che un serbatoio è anche detto sorgente se cede calore o lavoro o pozzo se riceve calore o lavoro.

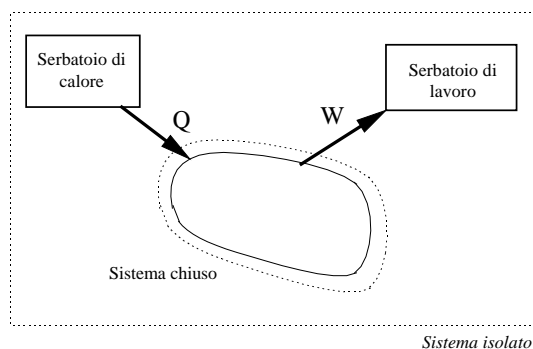


Figura 4.1      *Sistema termodinamico isolato composto da un sistema chiuso e da un serbatoio di calore ed un serbatoio di lavoro*

Definiamo, infatti, serbatoio di calore un sistema termodinamico che scambia soltanto calore con l'esterno senza alterare il suo stato termodinamico (il sistema a temperatura costante è realizzabile con un sistema di massa infinita). Inoltre gli scambi avvengono lungo trasformazioni quasistatiche (internamente reversibili).

Si definisce invece serbatoio di lavoro un sistema termodinamico che scambia solo lavoro con l'esterno: gli scambi di lavoro avvengono lungo trasformazioni quasistatiche (internamente reversibili) e sono sempre riconducibili alla variazione di quota di un grave. Per essere il serbatoio di lavoro adiabatico e reversibile la sua entropia è costante.

La macchina termodinamica è un sistema termodinamico composto ed isolato che, nella sua forma più semplice, è realizzato da due serbatoi di calore, da un serbatoio di lavoro e da una macchina ciclica che è in grado di produrre od assorbire con continuità lavoro interagendo con il serbatoio di lavoro ed i serbatoi di calore.

La schematizzazione cui si è fatto riferimento è descritta nella figura 4.2 con le due generiche tipologie che dipendono dalla direzione dello scambio di lavoro con il serbatoio di lavoro presente nel sistema.

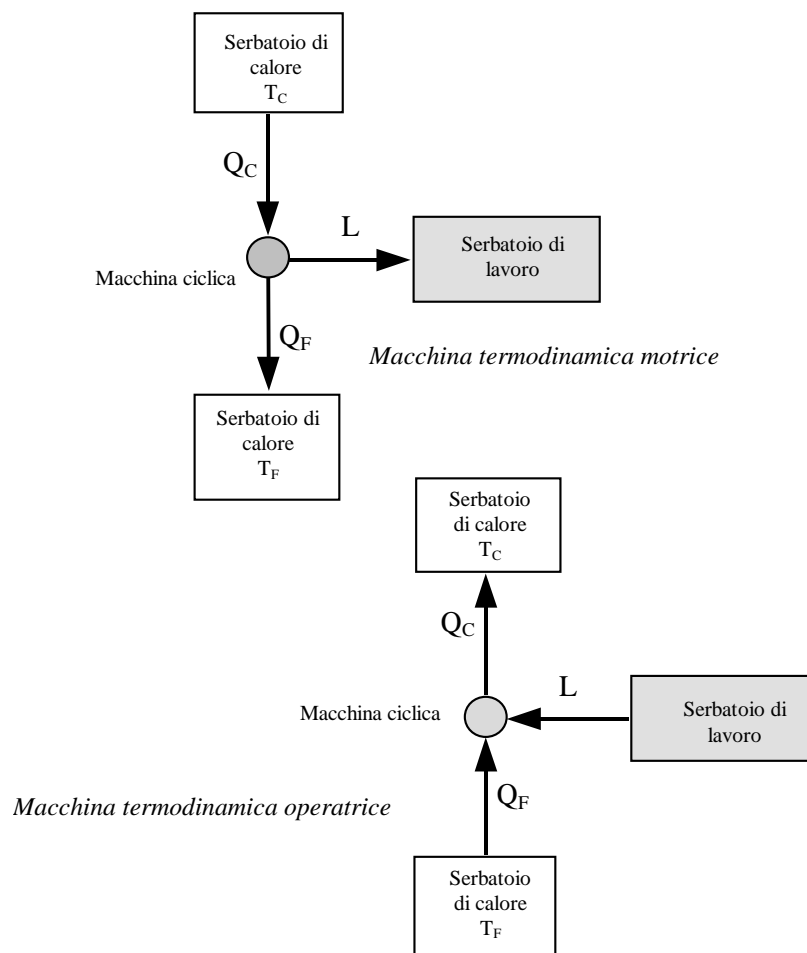


Figura 4.2 Macchine termodinamiche

Si fa riferimento ad una macchina motrice quando il sistema è destinato alla produzione di lavoro e quindi alla cessione di lavoro al serbatoio di lavoro. Si fa riferimento invece ad una macchina operatrice quando il sistema è deputato al trasferimento di calore dal serbatoio a temperatura inferiore in quello a temperatura maggiore tramite l'assorbimento di lavoro dal serbatoio di lavoro (figura 4.2).

La trattazione dal punto di vista termodinamico è sostanzialmente analoga nelle due soluzioni anche se, in questo testo, si illustreranno in maniera separata le analisi energetiche ed entropiche per la macchina motrice e la macchina operatrice.

#### 4.2.1 Macchina motrice

La schematizzazione della macchina motrice è riportata in figura 4.3 e, come già detto, questo sistema consente di produrre lavoro ( $L$ ) prelevando calore ( $Q_C$ ) del serbatoio a temperatura maggiore ( $T_C$ ) cedendo nel contempo calore ( $Q_F$ ) al serbatoio a temperatura minore ( $T_F$ ).

Le ipotesi che sono adottate per la scrittura delle equazioni di bilancio prevedono che  $T_C > T_F$  e che i serbatoi di calore siano schematizzabili come serbatoi di calore a temperatura costante.

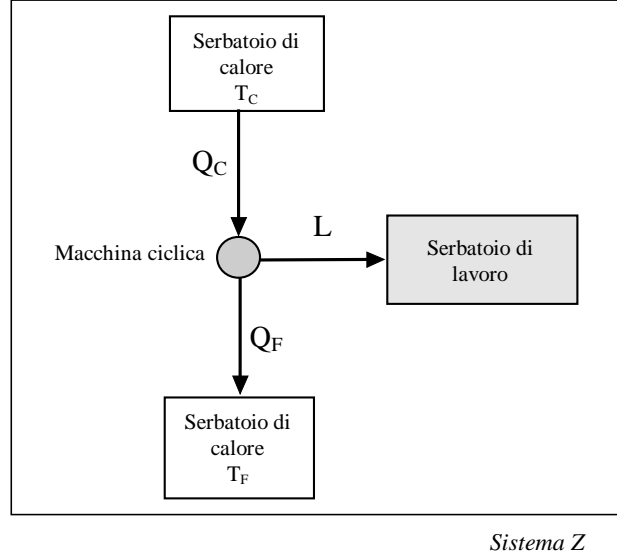


Figura 4.3 Schema di macchina termodinamica motrice

Applicando i due principi della termodinamica al sistema isolato Z illustrato in figura 4.3 si ha:

$$\begin{cases} \Delta U_Z = 0 \\ \Delta S_Z = S_{irr} \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta U_C + \Delta U_M + \Delta U_{sl} + \Delta U_F = 0 \\ \Delta S_C + \Delta S_M + \Delta S_{sl} + \Delta S_F = S_{irr} \end{cases}$$

esplicitando i diversi termini presenti attraverso le definizioni date dei diversi sottosistemi e con l'ipotesi di disporre di una macchina ciclica che compie un numero finito di cicli si ha:

$$\begin{cases} \Delta U_C = Q_C^{\leftarrow} \\ \Delta S_C = \frac{Q_C^{\leftarrow}}{T_C} \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta U_M = 0 \\ \Delta S_M = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta U_{sl} = -L_{sl}^{\rightarrow} \\ \Delta S_{sl} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta U_F = Q_F^{\leftarrow} \\ \Delta S_F = \frac{Q_F^{\leftarrow}}{T_F} \end{cases}$$

Dai bilanci energetico ed entropico ne viene quindi che:

$$\begin{cases} Q_C^{\leftarrow} + Q_F^{\leftarrow} - L_{sl}^{\rightarrow} = 0 \\ \frac{Q_C^{\leftarrow}}{T_C} + \frac{Q_F^{\leftarrow}}{T_F} = S_{irr} \end{cases}$$

la prima di queste due relazioni può leggersi come: il calore che esce dal serbatoio caldo 1 (C), in parte si trasforma in lavoro ed in parte in calore versato al serbatoio freddo 2 (F); se, infatti, si sostituisce alle quantità di calore entranti nei serbatoi la quantità di calore evidenziata nello schema di figura 4.3 (i termini  $Q_C$  e  $Q_F$  sono i moduli dei termini  $Q_C^{\leftarrow}$  e  $Q_F^{\leftarrow}$ ) si ha per i bilanci energetico ed entropico:

$$\begin{cases} -Q_C + Q_F + L = 0 \\ -\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = S_{irr} \end{cases}$$

ovvero risolvendo rispetto a  $Q_F$  e a  $L$  si ha:

$$\begin{cases} Q_F = Q_C - L \\ L = Q_C \left( 1 - \frac{T_F}{T_C} \right) - T_F S_{irr} \end{cases}$$

Con le ipotesi fatte ( $T_C > T_F$  e  $L > 0$ ) la relazione mette in evidenza che il lavoro prodotto diventa massimo quando il processo è reversibile (ovvero si annulla  $S_{irr}$ ).

In questa ultima relazione ottenuta il termine  $T_F S_{irr}$  prende il nome di energia dissipata o lavoro perso; si dimostra infatti che il lavoro che può essere ottenuto con la macchina reversibile è maggiore di quello che si può ottenere, a parità di serbatoi, con una macchina reale e che la loro differenza, che è chiamata lavoro perso, è pari al termine  $T_F S_{irr}$  (intrinsecamente positivo).

Nel caso di macchina reversibile ( $S_{irr}=0$ ) la relazione precedente diventa:

$$L_{rev} = Q_C \left( 1 - \frac{T_F}{T_C} \right)$$

Per una valutazione della bontà di una macchina si introduce il concetto di rendimento. Questo è una grandezza adimensionale definita come il rapporto tra il risultato energetico che la macchina fornisce e la spesa energetica per raggiungere questo obiettivo.

Nel caso di macchine motrici, il risultato è produrre lavoro ( $L$ ) mentre l'energia spesa è costituita dal calore prelevato dal serbatoio superiore ( $Q_C$ ).

Il rendimento di una macchina motrice termodinamica  $\eta$  è definito quindi dalla relazione:

$$\eta = \frac{L}{Q_C}$$

e per essere, dal bilancio energetico per una macchina motrice, sempre  $Q_C > L$  ne consegue che il rendimento di una macchina motrice ha un valore teorico compreso nell'intervallo  $0 < \eta < 1$ .

Sfruttando i risultati ottenuti con il bilancio energetico e con il bilancio entropico si può pervenire ad una diversa scrittura del rendimento termodinamico:

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C} - \frac{T_F}{Q_C} S_{irr}$$

Questa relazione mette in evidenza come il rendimento sia massimo per  $S_{irr} = 0$  e quindi per un processo reversibile. Nel caso di macchina che opera reversibilmente si ha:

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Tale macchina è anche detta macchina di Carnot e rappresenta una macchina termodinamica motrice ideale il cui rendimento, a parità di temperature massima e minima dei serbatoi di calore, ha il valore massimo.

Si ricorda che questo risultato rappresenta l'espressione del rendimento termodinamico di una macchina motrice che opera reversibilmente con due serbatoi di calore (a temperatura costante).

#### 4.2.2 Macchina operatrice

Come già detto la macchina operatrice consente di prelevare calore ( $Q_F$ ) dal serbatoio a temperatura minore ( $T_F$ ), cedere calore ( $Q_C$ ) al serbatoio a temperatura maggiore ( $T_C$ ) prelevando lavoro ( $L$ ) dal serbatoio di lavoro. La schematizzazione della macchina operatrice è riportata in figura 4.4. Questa macchina può essere utilizzata al fine di prelevare calore dal serbatoio inferiore (macchina frigorifera o frigorifero) oppure cedere calore al serbatoio superiore (pompa di calore).

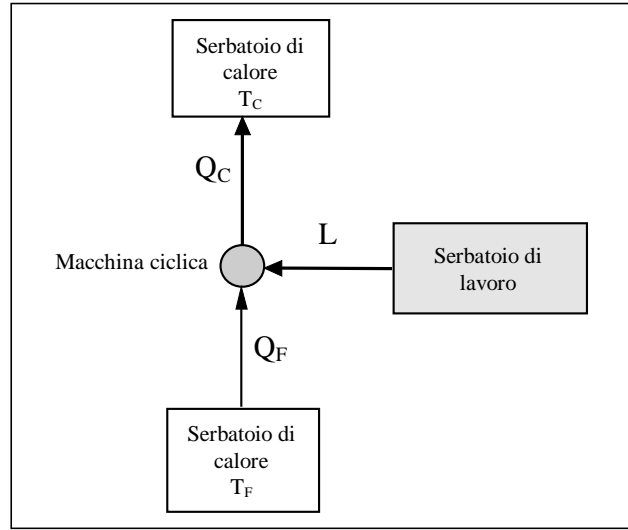
In ogni caso le ipotesi che vengono adottate per la scrittura delle equazioni di bilancio prevedono che  $T_C > T_F$  e che i serbatoi di calore siano a temperatura costante.

Applicando i due principi della termodinamica al sistema isolato Z illustrato in figura 4.4 si ha:

$$\begin{cases} \Delta U_Z = 0 \\ \Delta S_Z = S_{irr} \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta U_C + \Delta U_M + \Delta U_{sl} + \Delta U_F = 0 \\ \Delta S_C + \Delta S_M + \Delta S_{sl} + \Delta S_F = S_{irr} \end{cases}$$

esplicitando i diversi termini presenti attraverso le definizioni date dei diversi sottosistemi e con l'ipotesi di disporre di una macchina ciclica che compie un numero finito di cicli si ha:

$$\begin{cases} \Delta U_C = Q_C^{\leftarrow} \\ \Delta S_C = \frac{Q_C^{\leftarrow}}{T_C} \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta U_M = 0 \\ \Delta S_M = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta U_{sl} = -L_{sl}^{\rightarrow} \\ \Delta S_{sl} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta U_F = Q_F^{\leftarrow} \\ \Delta S_F = \frac{Q_F^{\leftarrow}}{T_F} \end{cases}$$



*Sistema Z*

*Figura 4.4 Schema di macchina termodinamica operatrice*

Dai bilanci energetico ed entropico ne viene quindi che:

$$\begin{cases} Q_C^{\leftarrow} + Q_F^{\leftarrow} - L^{\rightarrow} = 0 \\ \frac{Q_C^{\leftarrow}}{T_C} + \frac{Q_F^{\leftarrow}}{T_F} = S_{\text{irr}} \end{cases}$$

Il risultato ottenuto è formalmente identico a ciò che emergeva dall'analisi della macchina motrice.

Se a questo punto si sostituisce alle quantità di calore entranti nei serbatoi di calore il loro modulo come evidenziato nello schema di figura 4.4 si ha per i bilanci energetico ed entropico:

$$\begin{cases} Q_C - Q_F - L = 0 \\ \frac{Q_C}{T_C} + \frac{-Q_F}{T_F} = S_{\text{irr}} \end{cases}$$

ovvero risolvendo rispetto a  $Q_F$ ,  $Q_C$  e a  $L$  si ha:

$$\begin{cases} Q_F = Q_C - L \\ L = Q_C \left( 1 - \frac{T_F}{T_C} \right) + T_F S_{\text{irr}} \\ L = Q_F \left( \frac{T_C}{T_F} - 1 \right) + T_C S_{\text{irr}} \end{cases}$$

Con le ipotesi fatte ( $T_C > T_F$  e  $L > 0$ ) la relazione mette in evidenza che il lavoro ceduto dal serbatoio di lavoro diventa minimo quando il processo è reversibile (ovvero si annulla  $S_{\text{irr}}$ ).

Per una valutazione della bontà della macchina operatrice si introduce il concetto di efficienza. Questo è, come il rendimento, una grandezza adimensionale definita come il rapporto tra il risultato che la macchina si propone di raggiungere e la spesa energetica per raggiungerlo. Secondo la terminologia anglosassone, l'efficienza è anche detta coefficient of performance (COP).

Nel caso di macchina frigorifera, l'obiettivo è prelevare calore dal serbatoio di calore a temperatura inferiore ( $Q_F$ ) mentre l'energia spesa è costituita dal lavoro prelevato dal serbatoio di lavoro ( $L$ ).

L'efficacia della macchina frigorifera  $\varepsilon_f$  è definita quindi dalla relazione:

$$\varepsilon_f = \frac{Q_F}{L}$$

Si può osservare che l'efficienza frigorifera ha un valore che può essere superiore ad uno. Nel caso illustrato in cui i serbatoi di calore sono a temperatura costante si ricava:



$$\varepsilon_f = \frac{T_F}{T_C - T_F + \frac{T_C T_F S_{irr}}{Q_F}}$$

Nel caso di macchina frigorifera che opera reversibilmente si ha:

$$\varepsilon_{frev} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

Nel caso di pompa di calore, l'obiettivo è cedere calore al serbatoio superiore ( $Q_C$ ) mentre l'energia spesa è costituita dal lavoro prelevato dal serbatoio di lavoro ( $L$ ).

L'efficacia della pompa di calore è definita quindi dalla relazione:

$$\varepsilon_p = \frac{Q_C}{L}$$

Si può osservare che l'efficienza della pompa di calore ha un valore teorico maggiore di uno, per essere, dal bilancio energetico,  $Q_C > L$ . Nel caso in cui le sorgenti di calore siano a temperatura costante si ricava:

$$\varepsilon_p = \frac{T_C}{T_C - T_F + \frac{T_F T_C S_{irr}}{Q_C}}$$

Nel caso di macchina frigorifera che opera reversibilmente si ha:

$$\varepsilon_{prev} = \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

Si può inoltre dimostrare che esiste un legame, a parità di sorgenti, tra l'efficienza di una macchina frigorifera e quella di una pompa di calore. E' infatti:

$$\varepsilon_p = \frac{Q_C}{L} = \frac{Q_F + L}{L} = \varepsilon_f + 1$$

L'efficienza di una pompa di calore sarà quindi espresso da un numero maggiore di uno essendo  $\varepsilon_f$  positivo.

### 4.3 La macchina operante con serbatoi a massa finita

La trattazione riportata relativa all'analisi di una macchina termodinamica, sia essa motrice sia operatrice, ha adottato come ipotesi che la macchina interagisse con due serbatoi di calore a temperatura costante. Questa condizione descrive correttamente molte situazioni reali in cui è possibile questa schematizzazione come ad esempio ogni qualvolta si ha interazione con l'ambiente, che è il classico serbatoio a temperatura costante perché di massa infinita. Esistono comunque molti casi nei quali i serbatoi di calore sono costituiti da sistemi a massa finita. In tali casi l'ipotesi di serbatoio a temperatura costante non è corretta e l'espressione delle variazioni di energia interna e di entropia dei serbatoi devono fare riferimento alla opportuna equazione di stato del sistema che rappresenta il serbatoio di calore.

Le possibili combinazioni che possono derivare dall'ipotesi di avere uno o due serbatoi a massa variabile sono, per macchina motrice e/o per macchina operatrice:

- serbatoio superiore a  $T=\text{cost}$  e serbatoio inferiore di massa finita;
- serbatoio superiore di massa finita e serbatoio inferiore a  $T=\text{cost}$ ;
- serbatoio superiore ed inferiore a massa finita.

Come esempio dell'analisi termodinamica che si rende necessaria, si considererà il caso di macchina motrice che opera con un serbatoio superiore costituito da una massa  $M$  di gas perfetto a volume costante che si raffredda dalla temperatura iniziale  $T_1$  sino alla temperatura finale  $T_2$  mentre il serbatoio inferiore è costituito da un serbatoio di calore a temperatura costante  $T_F < T_2$ .

Applicando i due principi della termodinamica al sistema isolato  $Z$  illustrato in figura 4.3 si ha:

$$\begin{cases} \Delta U_Z = 0 \\ \Delta S_Z = S_{irr} \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta U_C + \Delta U_M + \Delta U_{sl} + \Delta U_F = 0 \\ \Delta S_C + \Delta S_M + \Delta S_{sl} + \Delta S_F = S_{irr} \end{cases}$$

esplicitando i termini presenti attraverso le definizioni date dei diversi sottosistemi e con l'ipotesi di

disporre di una macchina ciclica che compie un numero finito di cicli si ha:

$$\begin{cases} \Delta U_C = Mc_v (T_2 - T_1) \\ \Delta S_C = Mc_v \ln \frac{T_2}{T_1} \end{cases} \begin{cases} \Delta U_M = 0 \\ \Delta S_M = 0 \end{cases} \begin{cases} \Delta U_{sl} = -L_{sl}^{\rightarrow} \\ \Delta S_{sl} = 0 \end{cases} \begin{cases} \Delta U_F = Q_F^{\leftarrow} \\ \Delta S_F = \frac{Q_F^{\leftarrow}}{T_F} \end{cases}$$

Dai bilanci energetico ed entropico ne viene quindi che:

$$\begin{cases} Mc_v (T_2 - T_1) + Q_F^{\leftarrow} - L_{sl}^{\rightarrow} = 0 \\ Mc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{Q_F^{\leftarrow}}{T_F} = S_{irr} \end{cases}$$

Utilizzando i moduli sarà  $Q_F = Q_F^{\leftarrow}$  e  $L = -L_{sl}^{\rightarrow}$  e le relazioni sopra scritte si trasformano in:

$$\begin{cases} Mc_v (T_2 - T_1) + Q_F + L = 0 \\ Mc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{Q_F}{T_F} = S_{irr} \end{cases}$$

Questo sistema di equazioni consente di determinare due variabili incognite non note attraverso i dati del problema.

Nell'ipotesi ulteriore di avere una macchina che opera reversibilmente si ha  $S_{irr} = 0$ ; se sono note inoltre le temperature dei serbatoi si ricava:

$$Q_C = -Mc_v (T_2 - T_1)$$

$$Q_F = Mc_v T_F \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$L = Mc_v \left( T_1 - T_2 - T_F \ln \frac{T_1}{T_2} \right)$$

La definizione del rendimento è:

$$\eta = \frac{L}{Q_C}$$

per cui si ottiene:

$$\eta_{rev} = \frac{\left( T_1 - T_2 - T_F \ln \frac{T_1}{T_2} \right)}{T_1 - T_2}$$

## 4.4 Verifica delle enunciazioni classiche del secondo principio

Per la verifica del primo postulato si consideri il sistema isolato rappresentato in figura 4.5 e costituito da due serbatoi a temperatura costante  $T_1$  e  $T_2$ , essendo  $T_1$  la temperatura (misurata in una scala per ora non definita) del serbatoio caldo (o sorgente) e  $T_2$  la temperatura del serbatoio freddo (o pozzo). Si immagini di mettere in contatto termico i due serbatoi di calore in modo che una certa quantità di calore  $Q$  venga scambiata tra essi.

Si esegua ora il bilancio energetico ed entropico per il sistema Z.

Il primo principio (o bilancio energetico) permette di scrivere per il sistema isolato:

$$\Delta U_Z = 0$$

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

ed essendo il sistema costituito da due serbatoi di calore è:

$$Q_1^{\leftarrow} + Q_2^{\leftarrow} = 0$$

Il secondo principio (o bilancio entropico) permette di scrivere per il sistema isolato:

$$\Delta S_Z = S_{irr}$$

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = S_{irr}$$

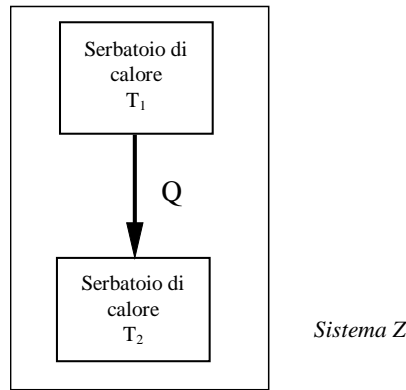


Figura 4.5 Sistema termodinamico isolato costituito da due sorgenti di calore.

Essendo il sistema costituito da due serbatoi di calore a temperatura costante il bilancio entropico diventa:

$$\frac{Q_1^{\leftarrow}}{T_1} + \frac{Q_2^{\leftarrow}}{T_2} = S_{\text{irr}}$$

ed anche:

$$\frac{-Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} = S_{\text{irr}}$$

e risulta quindi in definitiva, per essere  $S_{\text{irr}} > 0$ :

$$Q \left( -\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) = S_{\text{irr}} > 0$$

Di conseguenza se  $T_1 > T_2$  risulta  $Q > 0$  ovvero il calore esce dal serbatoio 1 ed entra nel serbatoio 2; questo significa che il calore va spontaneamente nel senso delle temperature decrescenti (dal caldo al freddo). Questa conclusione ricalca la prima delle formulazioni classiche del secondo principio: "Il calore passa spontaneamente da un corpo caldo ad uno freddo".

Nello stesso tempo questa analisi mette in evidenza come sia impossibile trasferire calore da un serbatoio freddo ad un serbatoio caldo senza avere alcuna interazione con altri sottosistemi. Infatti se  $T_1 > T_2$  e fosse  $Q < 0$  si avrebbe  $S_{\text{irr}} < 0$ . Questo risultato dimostra la terza formulazione classica del secondo principio (Clausius).

Inoltre nel caso di trasformazione reversibile ( $S_{\text{irr}} = 0$ ) è:

$$Q \left( -\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) = 0$$

Questa espressione mostra che il calore viene trasmesso ( $Q \neq 0$ ) reversibilmente ( $S_{\text{irr}} = 0$ ) solo con differenza di temperatura nulla ( $T_1 = T_2$ ). Questa conclusione sta a significare che il trasporto di calore avverrebbe reversibilmente solo in un mezzo a resistenza termica nulla, nel quale cioè siano assenti processi dissipativi e gradienti termici o, in altre parole, il trasporto di calore tende a divenire reversibile, cioè non dissipativo, al diminuire del salto termico.

In realtà se la temperatura nei due mezzi in contatto termico è la stessa, risulta nulla la variazione di entropia ( $\Delta S = 0$ ), perché non c'è trasformazione essendo nullo il calore scambiato  $Q$ .

Il significato fisico di quest'ultima osservazione è che le condizioni di equilibrio termico non vincolato sono caratterizzate dall'uguaglianza della temperatura nei due mezzi a contatto.

La verifica della formulazione classica di Lord Kelvin secondo la quale non è possibile il funzionamento di una macchina che prelevando calore da un unico serbatoio lo trasformi per intero in lavoro, si può fare utilizzando la disposizione sperimentale descritta in figura 4.6 con un solo serbatoio di calore ed un serbatoio di lavoro. Si applichi al sistema composto isolato Z il primo ed il secondo principio della termodinamica:

$$\begin{cases} \Delta U_Z = 0 \\ \Delta S_Z = S_{\text{irr}} \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta U_{\text{sc}} + \Delta U_M + \Delta U_{\text{sl}} = 0 \\ \Delta S_{\text{sc}} + \Delta S_M + \Delta S_{\text{sl}} = S_{\text{irr}} \end{cases}$$

esplicitando i diversi termini presenti attraverso le definizioni date dei diversi sottosistemi e con l'ipotesi di disporre di una macchina ciclica che compie un numero finito di cicli si ha:

$$\begin{cases} \Delta U_{sc} = Q_{sc}^{\leftarrow} \\ \Delta S_{sc} = \frac{Q_{sc}^{\leftarrow}}{T_{sc}} \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta U_M = 0 \\ \Delta S_M = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta U_{sl} = -L_{sl}^{\rightarrow} \\ \Delta S_{sl} = 0 \end{cases}$$

Dal bilancio entropico ne viene quindi che:

$$\frac{Q_{sc}^{\leftarrow}}{T_{sc}} = S_{irr}$$

e per essere  $S_{irr} > 0$ , la temperatura termodinamica del serbatoio di calore anch'essa positiva, se ne conclude che il termine  $Q_{sc}^{\leftarrow}$  deve essere positivo e quindi entrante nel serbatoio di calore.

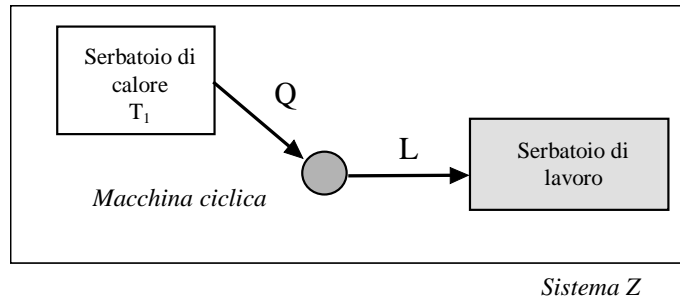


Figura 4.6 Macchina termodinamica che opera con una sola sorgente di calore

Questo significa che la situazione illustrata nella figura 4.6 viola il secondo principio della termodinamica e quindi si può affermare che questa macchina è "incapace" di produrre lavoro. Il bilancio energetico indicherebbe come possibile un lavoro  $L_{sl}^{\rightarrow}$  positivo e quindi uscente dal serbatoio di calore ed entrante nella macchina. Il solo senso possibile della trasformazione è quindi quello di lavoro entrante nella macchina che si trasforma in eguale quantità di calore che dalla macchina viene versato nel serbatoio di calore.

## 4.5 Interpretazione fisica del concetto di entropia

La grandezza entropia non è una grandezza misurabile con qualsivoglia dispositivo sperimentale. Ne deriva una intrinseca difficoltà nella interpretazione del suo ruolo fisico e di conseguenza la sua importanza viene talvolta sottovalutata nell'analisi di un sistema termodinamico. Diversi studiosi hanno tentato di dare interpretazioni a questa grandezza che ne facesse comprendere un suo significato fisico.

In questa ottica appare interessante, tra le altre, l'interpretazione dovuta a GN. Hatsopoulos e JH. Keenan ("Principles of General Thermodynamics", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965, p. 382) che definiscono l'entropia  $S$  di un sistema termodinamico come una proprietà del sistema la cui variazione  $dS$  a seguito di una trasformazione termodinamica è proporzionale alla differenza tra la variazione dell'energia totale del sistema  $dE$  e la variazione dell'energia disponibile per produrre lavoro  $dE_{disp}$  (valutata quest'ultima rispetto ad un serbatoio standard):

$$dS = C(dE - dE_{disp})$$

dove  $C$  è una costante positiva arbitraria il cui valore dipende dal serbatoio standard. Questa definizione implica che l'entropia  $S$  è proporzionale alla energia non disponibile  $E_{nondisp}$  e che è una grandezza estensiva.

Occorre fare alcune precisazioni per meglio capire il significato di quanto è stato riportato.

E' evidente alla nostra esperienza che l'energia di un sistema isolato si conserva. A questo occorrerebbe aggiungere che in un sistema isolato la qualità dell'energia, intesa come capacità di produrre lavoro, non può essere conservata. Questa ultima affermazione è anche nota come principio di degradazione dell'energia che, per come è stata proposta in questo testo, è  $dS_{irr} > 0$ .

L'energia del sistema termodinamico è quindi possibile esprimerla come la somma di due termini:

l'energia disponibile ad essere convertita in lavoro ( $E_{\text{disp}}$ ) e l'energia che non è possibile convertire in lavoro ( $E_{\text{nondisp}}$ ):

$$E = E_{\text{disp}} + E_{\text{nondisp}}$$

Per un sistema isolato all'interno del quale, a seguito di rimozione di vincoli, si ha un processo spontaneo verso una diversa condizione di equilibrio il principio di conservazione dell'energia consente di affermare che  $dE=0$  mentre il principio di degradazione dell'energia consente di affermare che  $dE_{\text{disp}} < 0$  ovvero l'energia disponibile diminuisce. Ne consegue che la variazione di entropia di un sistema isolato è:

$$dS_{\text{is}} \geq 0$$

Questa relazione rappresenta l'espressione del secondo principio della termodinamica per un sistema isolato. Secondo quindi questa interpretazione l'entropia risulta essere una misura della energia non disponibile.

Oltre a questa interpretazione se ne riporta un'altra che correla l'entropia di un sistema al numero di microstati di equilibrio ( $\pi_i$ ) del sistema compatibili con i vincoli a cui il sistema è sottoposto:

$$S = k \log \pi_i$$

La costante di proporzionalità  $k$  è nota come costante di Boltzman ( $k=1.3806 \cdot 10^{-23}$  J/K). Questa espressione è dimostrabile con la termodinamica statistica, e quindi con un approccio microscopico allo studio del sistema termodinamico, e rappresenta l'interpretazione dell'entropia come misura del disordine di un sistema.

## 4.6 Le condizioni di equilibrio non vincolato

L'entropia può essere utilizzata come funzione estremante allo scopo di determinare le condizioni di equilibrio non vincolato di un sistema termodinamico composto.

Sia un sistema isolato costituito da due sottosistemi in equilibrio separati da una parete diatermana, mobile ed impermeabile. Siano  $U_1, V_1, U_2, V_2$  l'energia interna ed il volume totale dei due sottosistemi. Il secondo assioma del secondo principio stabilisce che in un sistema isolato sede di trasformazioni termodinamiche la variazione della funzione entropia è positiva e tende a zero solo con il tendere dei processi alla condizione di reversibilità. Questo assioma stabilisce di conseguenza che il sistema termodinamico sede di trasformazioni reali, e quindi irreversibili, tende spontaneamente ad evolvere verso la condizione di massima entropia. L'entropia in condizioni di equilibrio sarà perciò la massima compatibile con i vincoli.

La condizione necessaria per avere il massimo relativo della funzione:

$$S = S(U, V)$$

è data dalla relazione:

$$dS = 0$$

da cui si ricava la relazione:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

Si immagini ora di eseguire uno spostamento virtuale di energia interna e di volume da un sottosistema all'altro mediante scambio di calore e di lavoro, lasciando invariata l'entropia totale  $S$ .

Si otterrà quindi:

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0$$

dove:

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2$$

e per essere il sistema composto isolato si ha:

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0$$

$$dV = dV_1 + dV_2 = 0$$

si otterrà quindi:

$$dS = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 = 0$$

Questa condizione deve essere verificata per ogni variazione arbitraria indipendente di  $U_1$  e  $V_1$ , e pertanto essa può essere verificata per:

$$T_1 = T_2$$

$$P_1 = P_2$$

La condizione di massima entropia porta in definitiva a concludere che si ha equilibrio termico non vincolato (e tale è il caso esaminato in quanto la parete di separazione è diatermana) per  $T_1 = T_2$  e la condizione di equilibrio meccanico non vincolato (e tale è il caso esaminato in quanto la parete di separazione è mobile) si ha per  $P_1 = P_2$ .

## 4.7 La scala pratica di temperatura

Il secondo principio nell'introdurre e definire la funzione entropia utilizza la funzione temperatura, definita pragmaticamente come quella coordinata intensiva che si misura con il termometro, senza alcun preciso riferimento alla scala di misura.

Il secondo principio mette dunque in relazione entropia e temperatura ed implicitamente ne sancisce le caratteristiche, definendo di conseguenza una scala di temperatura.

In base alle considerazioni fin qui svolte, le caratteristiche della funzione temperatura sono:

1. La temperatura del sistema che cede spontaneamente calore (più caldo) risulta più elevata di quella del sistema che riceve tale calore (più freddo);
2. Come conseguenza se due sistemi sono posti in contatto termico, conservano lo stato di equilibrio soltanto se hanno la stessa temperatura. La temperatura è dunque la grandezza intensiva la cui eguaglianza definisce le condizioni di equilibrio termico non vincolato dei sistemi.
3. Le temperature di due sistemi in equilibrio termico con un altro sistema sono anche uguali tra loro. Questa relazione è detta talvolta Principio Zero della Termodinamica e su di essa sono fondati i termometri, che altro non sono che sistemi termodinamici ausiliari in equilibrio termico con il sistema di cui si vuol conoscere la temperatura.
4. Il secondo principio indica il modo di misurare la temperatura che compare nella espressione assiomatica del principio stesso, attraverso la definizione:

$$ds = \frac{\delta q}{T}$$

La definizione della scala di temperatura termodinamica nasce perciò dal secondo principio applicato alla macchina ciclica reversibile.

La macchina di Carnot permette di definire una scala di temperatura indipendente dal tipo di fluido evolvente nella macchina. Tale possibilità discende direttamente dalla definizione di rendimento della macchina reversibile che opera con serbatoi di calore:

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{Q_F}{Q_C} \quad \eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

da cui:

$$\frac{Q_F}{Q_C} = \frac{T_F}{T_C}$$

Si supponga di avere una macchina di Carnot operante tra due serbatoi le cui temperature non sono note ma riproducibili (punti fissi): ad esempio acqua sotto forma di ghiaccio fondente alla pressione atmosferica e acqua bollente alla pressione atmosferica.

Si supponga inoltre di misurare sperimentalmente il rapporto  $Q_F/Q_C$  che nel caso descritto della macchina di Carnot con le sorgenti alle temperature costanti delle transizioni di fase dell'acqua vale 0.732. Questo rapporto viene a giocare il ruolo di proprietà termometrica.

Poiché  $\frac{Q_F}{Q_C} = \frac{T_F}{T_C}$  sarà possibile assegnare arbitrariamente il valore di temperatura ad uno dei due

serbatoi oppure assegnare arbitrariamente il valore della differenza tra le due temperature e ricavare il valore dell'altra temperatura (non nota). Ponendo quindi:

$$\frac{T_F}{T_C} = 0.732$$

$$T_C - T_F = 100$$

da questa relazione si calcolano, alla pressione atmosferica, la temperatura di fusione del ghiaccio  $T_C$  e di ebollizione dell'acqua  $T_F$ :

$T_C = 273.15$  K (temperatura del ghiaccio fondente a pressione atmosferica);

$T_F = 373.15$  K (temperatura dell'acqua bollente a pressione atmosferica).

La temperatura così definita prende il nome di temperatura termodinamica ed è indipendente dalla natura del fluido evolvente nella macchina.

Essa di fatto è stata fatta coincidere con la temperatura assoluta (scala Kelvin), misurabile con il termometro a gas.

Si noti che la scelta fatta fa sì che l'ampiezza del grado Kelvin (K) sia pari all'ampiezza del grado Celsius (°C).

E' chiaro che è possibile creare altre scale termodinamiche di temperatura assegnando valori diversi alla differenza delle temperature tra gli stessi punti fissi: la scala Rankine (scala utilizzata nei paesi anglosassoni) é costruita imponendo:

$$\frac{T_F}{T_C} = 0.732$$

$$T_C - T_F = 180$$

e consente di avere come risultato

$T_C = 491.67$  R (temperatura del ghiaccio fondente a pressione atmosferica);

$T_F = 671.67$  R (temperatura dell'acqua bollente a pressione atmosferica).

La proposta di assegnare un valore arbitrario alla temperatura di un solo punto fisso fu avanzata la prima volta da Lord Kelvin nel 1854 ma fu approvata soltanto 100 anni più tardi, alla X Conferenza Internazionale di Pesi e Misure, nel 1954.

In quella seduta si decise infatti di assegnare il valore di 273.16 K al punto triplo dell'acqua. Tale valore è sufficiente a realizzare il termometro a gas a volume costante (più comune del termometro a pressione costante), essendo di fatto impossibile realizzare un termometro primario a ciclo reversibile che fornisca la temperatura derivata dalla definizione termodinamica.

Poiché però anche le misure con il termometro a gas non risultano di facile esecuzione, ci si era da tempo preoccupati di realizzare una scala riproducibile con facilità ed il più possibile coincidente con la scala termodinamica. E' stato conveniente pertanto definire, mediante misure molto accurate, i valori di temperature di punti facilmente riproducibili (punti tripli o di fusione o ebollizione normale di sostanze pure).

A questo scopo già nel 1927 alla VII Conferenza Internazionale di Pesi e Misure, era stata definita la scala internazionale pratica di temperatura: essa è indicata con la sigla IPTS-68, perché successivamente modificata nel 1948, 1960, 1968.

Questa scala coincide con la scala Celsius ai due punti fissi seguenti:

- acqua al punto triplo = 0.01 °C
- acqua in ebollizione a pressione atmosferica = 100 °C.

L'adozione di questa scala soddisfa l'esigenza di avere termometri facilmente e rapidamente utilizzabili per taratura di strumenti scientifici e industriali. Le disposizioni precisano il valore di alcuni punti fissi, di cui 11 primari (tab. 4.I), che sono utilizzati per la taratura degli strumenti-campione ed indicano con precisione le modalità di misura. Il campo di temperatura è stato così suddiviso:

Stato di equilibrio	T (K)
Stato triplo H <sub>2</sub>	13.81
Punto di ebollizione H <sub>2</sub> a P= 33330.6 Pa	17.042
Punto di ebollizione H <sub>2</sub> a P= 101325 Pa	20.28
Punto di ebollizione Ne a P= 101325 Pa	27.102
Stato triplo O <sub>2</sub>	54.361
Punto di ebollizione O <sub>2</sub> a P= 101325 Pa	90.188
Stato triplo H <sub>2</sub> O	273.16
Punto di ebollizione H <sub>2</sub> O a P= 101325 Pa	373.15
Punto di fusione Zn a P= 101325 Pa	692.73
Punto di fusione Ag a P= 101325 Pa	1235.08
Punto di fusione Au a P= 101325 Pa	1337.58

Tab. 4.1 Punti di definizione della SIPT

• *Temperature da -190 °C a 0 °C*

Il termometro campione è un termometro a resistenza di platino con filo di diametro compreso tra 0.05 e 0.2 mm, per il quale si è assunta valida la seguente relazione tra temperatura  $\theta$  (°C) e resistenza  $R$  ( $\Omega$ )

$$R = R_0 (1 + A\theta + B\theta^2 + C\theta^3)$$

dove  $R_0$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  sono calcolati sperimentalmente in base a misure di resistenza a quattro diversi punti fissi. Determinati sperimentalmente i coefficienti del polinomio, si ha a disposizione il mezzo per ricavare dal valore misurato  $R$  il valore incognito  $\theta$ .

• *Temperature da 0°C a 660 °C*

Il termometro è il medesimo e la relazione è quella precedente privata dell'ultimo termine:

$$R = R_0 (1 + A\theta + B\theta^2)$$

I punti fissi utilizzati per il calcolo delle costanti sono: punto triplo dell'acqua, punto di ebollizione normale dell'acqua e punto di ebollizione normale dello zolfo. Determinati sperimentalmente i coefficienti del polinomio, si ha a disposizione il mezzo per ricavare dal valore misurato  $R$  il valore incognito  $\theta$ .

• *Temperature da 660°C a 1063 °C*

Si usa come termometro campione una termocoppia Pt(90%) - Rh(10%) avente diametro di filo tra 0.35 e 0.5 mm e giunto freddo a 0 °C. La forza elettromotrice è data dalla relazione:

$$e = A + B\theta + C\theta^2$$

dove  $A$ ,  $B$  e  $C$  sono determinati sperimentalmente attraverso misure di forza elettromotrice a tre diversi punti fissi (antimonio, argento, oro).

Determinati sperimentalmente i coefficienti del polinomio, si ha a disposizione il mezzo per ricavare dal valore misurato  $e$  il valore incognito  $\theta$ .

• *Temperature > 1063 °C*

Le misure vengono fatte con metodi ottici basati sulla legge di Plank.

## 4.8 Problemi

1. Una macchina termica ciclica riceve la potenza termica  $Q_C = 1000 \text{ J}$  da una sorgente alla temperatura  $T_C = 1200 \text{ K}$  e versa la potenza termica  $Q_F = 350 \text{ J}$  ad un serbatoio alla temperatura  $T_F = 400 \text{ K}$ . Si chiede di determinare il lavoro ottenuto ed il lavoro massimo teoricamente ottenibile a parità di  $Q_C$ .

(R. 650 kJ, 666.67 kJ)

2. In un capannone industriale con un volume  $V_0 = 4000 \text{ m}^3$  l'aria ha una temperatura  $T_0 = 14 \text{ °C}$  ed una pressione  $P_0 = 1 \text{ atm}$ . Il capannone, supposto termicamente isolato verso l'esterno ed a volume costante, viene riscaldato sino alla temperatura finale  $T_f = 25 \text{ °C}$  con l'impiego di una pompa di calore con efficienza  $\varepsilon_P = 10$  che opera utilizzando una sorgente fredda alla temperatura costante  $T_A = 10 \text{ °C}$ . Determinare il lavoro necessario per



*eseguire il riscaldamento; se il processo è reversibile (a), irreversibile (b) o impossibile (c) e nel caso di processo irreversibile la produzione di entropia per irreversibilità.*

**(R. 3883.5 kJ, b, 132.7 kJ/K)**

3. *Un sistema chiuso subisce un processo che ne determina un aumento di entropia. Si chiede, sfruttando una deduzione che utilizzi i principi della termodinamica, se è possibile riportare il sistema nello stato iniziale attraverso un processo adiabatico.*

**(R. impossibile)**

4. *Una macchina frigorifera opera con tre serbatoi di calore. In particolare sottrae calore da un serbatoio freddo a temperatura  $T_f = -5^\circ\text{C}$  utilizzando, al posto della sorgente di lavoro il calore proveniente da un serbatoio caldo a temperatura  $T_c = 200^\circ\text{C}$ , e cedendo calore ad un terzo serbatoio a temperatura  $T_o = 25^\circ\text{C}$ . Utilizzando la definizione di efficienza pari al rapporto tra il calore sottratto al serbatoio freddo e l'energia spesa si determini l'efficienza massima di tale macchina.*

**(R. 3.03)**

## 5. Il sistema aperto

### 5.1 Bilanci sui sistemi aperti

Nell'esposizione iniziale dei principi della termodinamica si è fatto riferimento, per comodità, ad un sistema chiuso agli scambi di massa. Questo sistema rappresenta un caso particolare di un più generale sistema termodinamico, il sistema aperto, per il quale sono possibili gli scambi di massa attraverso il contorno.

Lo studio del sistema aperto consente quindi di estendere i risultati ottenuti con l'analisi del sistema chiuso. Le equazioni di bilancio che saranno scritte riguarderanno:

- bilancio di massa
- bilancio di energia
- bilancio di entropia

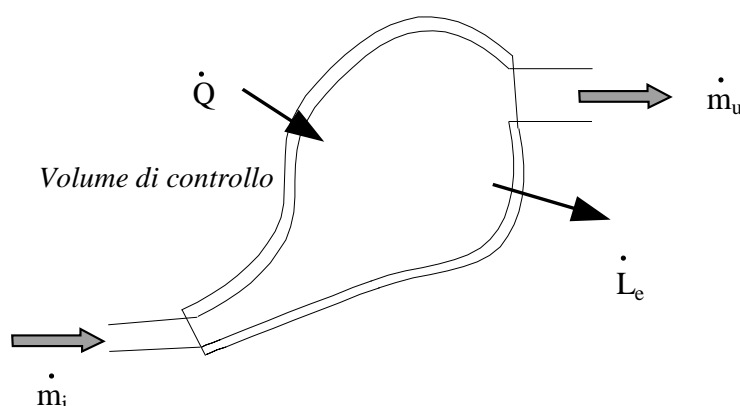


Figura 5.1 Sistema aperto

Per studiare questi sistemi è utile introdurre il concetto di volume di controllo, che rappresenta la porzione di spazio per il quale si scriveranno le equazioni di bilancio, ed il concetto di superficie di controllo, che rappresenta la superficie che delimita il volume di controllo (fig. 5.1): tale superficie può essere in parte reale ed in parte immaginaria. Inoltre nella trattazione che segue si adotterà un sistema di riferimento euleriano; questo significa che il volume di controllo è fisso rispetto ad un sistema di riferimento inerziale.

Per semplicità espositiva si applicheranno le equazioni di bilancio ad un volume di controllo con una sola sezione di ingresso ed una sola sezione di uscita. Sarà possibile in ogni caso estendere i risultati ottenuti al caso più generale di volume di controllo con più sezioni di ingresso e di uscita.

Inoltre si adotterà una ulteriore ipotesi semplificativa. Ovvero si supporrà che il sistema sia percorso da flussi monodimensionali cioè flussi in cui lo stato del fluido è individuato da proprietà termodinamiche e meccaniche costanti ad ogni istante nelle sezioni di ingresso e di uscita del sistema. Ciò equivale ad ipotizzare che siano presenti condizioni di equilibrio termodinamico sulle sezioni di ingresso e di uscita mentre non viene fatta alcuna ipotesi in merito alla trasformazione termodinamica che il fluido subisce all'interno del sistema.

## 5.2 Bilancio di massa

Nella definizione di sistema chiuso (sistema il cui contorno non consente scambi di massa) è contenuto il principio di conservazione della massa mentre per un sistema aperto il bilancio di massa deve essere formulato esplicitamente essendo il sistema, per definizione, aperto agli scambi di massa.

Il sistema termodinamico aperto è inoltre un sistema fluente e di conseguenza è necessario introdurre la variabile tempo. Nelle equazioni di bilancio compariranno di conseguenza i flussi di massa, di energia e di entropia, essendo il flusso la quantità che attraversa il contorno reale o immaginario del sistema nell'unità di tempo.

Per i sistemi aperti il principio di conservazione della massa, ovvero la massa accumulata nell'unità di tempo nel volume di controllo, è pari perciò al flusso di massa netto entrante cioè alla somma dei flussi di massa, presi convenzionalmente positivi se entranti nel sistema:

$$\frac{dM}{dt} = \sum_k \dot{m}_k^{\leftarrow}$$

Se si considerano i moduli dei flussi, la massa accumulata è data dalla differenza tra la massa entrante e quella uscente nell'unità di tempo. Facendo riferimento al sistema illustrato in fig. 5.1 si ha:

$$\frac{dM}{dt} = \dot{m}_i - \dot{m}_u$$

Si rammenta che il numero di equazioni di bilancio di massa per un sistema aperto è pari al numero di flussi indipendenti entro il volume di controllo. A titolo di esempio possono essere considerati flussi indipendenti sia una miscela di un gas ed un vapore non reagenti tra loro sia flussi che non si miscelano perché separati fisicamente da una parete impermeabile.

La determinazione del flusso di massa di un fluido con massa volumica  $\rho$ , con una velocità media  $w$  attraverso una sezione  $\Omega$  di un condotto è dato dalla relazione:

$$\dot{m} = \rho w \Omega$$

Questa equazione viene anche detta equazione di continuità. Nel caso in cui  $M$  è costante nel tempo si parla di regime permanente per lo scambio di massa.

## 5.3 Bilancio di energia

La scrittura del bilancio energetico e del bilancio entropico, che sarà trattato nel prossimo paragrafo, diventa semplice adottando l'approccio indicato in § 2.1.

L'equazione di bilancio energetico è:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{E}^{\leftarrow}$$

dove il primo termine è l'aumento dell'energia nell'unità di tempo della massa contenuta nel volume di controllo mentre  $\dot{E}^{\leftarrow}$  rappresenta l'energia che complessivamente entra attraverso la superficie di controllo nel volume di controllo nell'unità di tempo (potenza netta entrante).

Nel valutare l'energia entrante nel sistema occorre tenere presente che la massa che attraversa la superficie di controllo trasporta con sé energia ( $E_m$ ) che dovrà essere conteggiata nella equazione di bilancio. Questo termine, che dimensionalmente è una potenza, risulta somma delle energie associate ai flussi di massa (energia interna, energia potenziale ed energia cinetica) e quindi:

$$\dot{E}_m = \sum_k \dot{m}_k^{\leftarrow} \left( u + gz + \frac{w^2}{2} \right)_k$$

A questo termine si aggiungono le altre forme di energia che entrano attraverso la superficie di controllo ovvero calore e lavoro entranti nel sistema.

In particolare:

- la potenza termica che entra nel sistema si può scomporre nella somma del calore per unità di tempo che entra nel sistema attraverso le sezioni attraversate dalla massa e quello che entra attraverso le sezioni non attraversate dalla massa. Il primo termine, nella maggior parte delle applicazioni ingegneristiche è trascurabile.

- la potenza meccanica entrante nel sistema si scompone anche essa nella somma del lavoro che entra nel sistema attraverso le sezioni attraversate dalla massa ( $L_p^{\leftarrow}$ ) e quello che entra attraverso le sezioni non attraversate dalla massa e che con le convenzioni adottate nel § 2.1 si indica con ( $-L_e^{\rightarrow}$ ).

Il termine  $L_e^{\rightarrow}$  è detto lavoro d'elica e rappresenta il lavoro utile uscente dal sistema aperto: questa terminologia è dovuta al fatto che in genere esso viene portato all'esterno attraverso l'albero di una elica rotante azionata dal fluido in movimento. Il termine  $L_p^{\leftarrow}$  rappresenta il lavoro necessario per immettere nel sistema la massa che il sistema scambia con l'esterno. La schematizzazione di figura 5.2 illustra questo tipo di lavoro che è detto talvolta lavoro di pulsione.

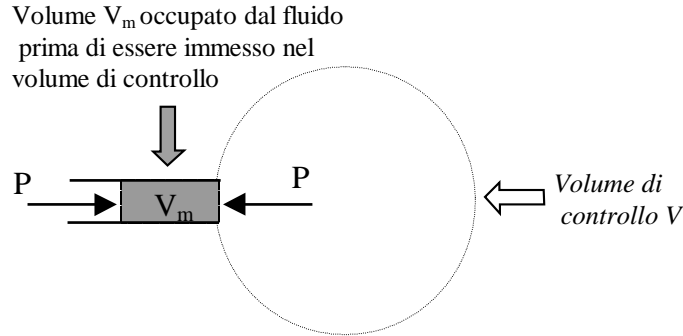


Figura 5.2 Lavoro di pulsione

Si consideri un sistema somma di un volume  $V$  e di un volume  $V_m$  occupato dalla massa  $m_i$ . Se si immette la massa  $m_i$  nel volume  $V$  il sistema complessivo subisce una variazione del suo volume mantenendo costante la massa. Questo è un sistema chiuso che scambia con l'esterno un lavoro  $L_p$ :

$$L_p^{\leftarrow} = -\int_{V+V_m}^V P dV = P \cdot V_m$$

Il termine  $V_m$  può essere espresso in funzione della massa  $m_i$  presente nel volume  $V_m$  sfruttando la definizione del volume specifico  $v_i$ . Si ricava:

$$L_p^{\leftarrow} = m_i P v_i$$

Questo termine di lavoro compare per ogni sezione di ingresso e di uscita della massa. Se si sostituisce alla massa finita  $m_i$  che entra nel sistema la quantità che entra nell'unità di tempo ovvero il flusso di massa  $\dot{m}_i$  l'equazione di bilancio energetico, con l'ipotesi di considerare un sistema con una sezione di ingresso ed una sezione di uscita, diventa:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{m}_i \left( u + gz + \frac{w^2}{2} \right)_i + \dot{Q}^{\leftarrow} - \dot{m}_u \left( u + gz + \frac{w^2}{2} \right)_u - \dot{L}_e^{\rightarrow} + \dot{m}_i (Pv)_i - \dot{m}_u (Pv)_u$$

Riscrivendo questa relazione ed introducendo l'entalpia specifica, che è stata definita come  $h = u + Pv$ , si ha:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{m}_i \left( h + gz + \frac{w^2}{2} \right)_i - \dot{m}_u \left( h + gz + \frac{w^2}{2} \right)_u + \dot{Q}^{\leftarrow} - \dot{L}_e^{\rightarrow}$$

Generalizzando la scrittura dell'equazione di bilancio si ricava:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_k \dot{m}_k^{\leftarrow} \left( h + gz + \frac{w^2}{2} \right)_k + \dot{Q}^{\leftarrow} - \dot{L}_e^{\rightarrow}$$

Si deve notare che la scrittura definitiva della equazione di bilancio energetico contiene termini che dimensionalmente sono potenze e la sommatoria è evidentemente estesa alle  $k$  sezioni di passaggio del fluido.

## 5.4 Bilancio di entropia

Con un approccio analogo è possibile ricavare l'equazione di bilancio entropico. Esso porta a scrivere che l'entropia accumulata nel volume di controllo nell'unità di tempo è data dalla somma di un flusso

entropico associato agli scambi di massa (presi convenzionalmente positivi entranti), un flusso entropico entrante attraverso la superficie di controllo non attraversata dal flusso di massa e funzione della potenza termica ( $\dot{Q}^{\leftarrow}$ ) scambiata con l'esterno e di una potenza entropica prodotta per irreversibilità ( $\dot{S}_{\text{irr}}$ ):

$$\frac{dS}{dt} = \sum_k \dot{m}_k^{\leftarrow} s_k + \dot{S}_Q^{\leftarrow} + \dot{S}_{\text{irr}}$$

La sommatoria è, anche in questo caso, estesa alle  $k$  sezioni di passaggio del fluido.

## 5.5 Regime stazionario e casi particolari

Le espressioni ricavate per i bilanci di massa, energetico ed entropico sono estremamente generali e la loro applicazione ad un caso concreto può consentire delle semplificazioni.

Tra le situazioni che si presentano più frequentemente in ingegneria vi sono le cosiddette condizioni di stazionarietà o di regime permanente. Queste stanno ad indicare i casi in cui non si hanno, contemporaneamente, variazioni nel tempo della massa ( $M$ ), dell'energia ( $E$ ) e dell'entropia ( $S$ ) del sistema caratterizzato dal volume di controllo analizzato.

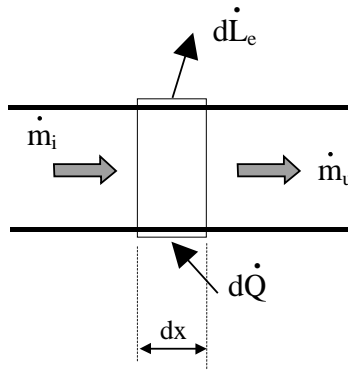


Figura 5.3 Tratto di condotta

In tal caso i termini che matematicamente sono rappresentati con derivate rispetto al tempo sono nulli e le equazioni prima ricavate si semplificano in:

$$\dot{m}_i^{\leftarrow} = -\dot{m}_u^{\leftarrow}$$

$$\dot{m}_i^{\leftarrow} \left[ (h_i - h_u) + g(z_i - z_u) + \frac{w_i^2 - w_u^2}{2} \right] + \dot{Q}^{\leftarrow} - \dot{L}_e^{\rightarrow} = 0$$

$$\dot{m}_i^{\leftarrow} (s_i - s_u) + \dot{S}_Q^{\leftarrow} + \dot{S}_{\text{irr}} = 0$$

Le relazioni scritte possono essere opportunamente elaborate al fine di mettere in evidenza il legame che intercorre tra i termini del bilancio entropico ed il bilancio di energia. Per comodità si farà riferimento ad una porzione infinitesima di volume di controllo con una sola sezione di ingresso ed una sola sezione di uscita come indicato in figura 5.3.

Per il tratto infinitesimo di lunghezza  $dx$ , le equazioni di bilancio energetico ed entropico sono:

$$\frac{de}{dt} dM = \dot{m}_i \left( h + gz + \frac{w^2}{2} \right)_x - \dot{m}_u \left( h + gz + \frac{w^2}{2} \right)_{x+dx} + d\dot{Q}^{\leftarrow} - d\dot{L}_e^{\rightarrow}$$

$$\frac{ds}{dt} dM = \dot{m}_i s_x - \dot{m}_u s_{x+dx} + d\dot{S}_Q + d\dot{S}_{\text{irr}}$$

In questa relazione  $dM$  rappresenta la massa di fluido contenuta nel tratto di condotto di lunghezza infinitesima  $dx$ .

Osservando che una generica grandezza  $G$  ( $h$ ,  $s$ , etc.) valutata in  $x+dx$  è esprimibile attraverso uno sviluppo di Taylor come:

$$G_{x+dx} = G_x + \frac{dG}{dx}dx + o(dx^2)$$

da cui, trascurando gli infinitesimi di ordine superiore, si ricava:

$$G_{x+dx} = G_x + dG$$

e con l'ipotesi di essere in regime di moto stazionario, le equazioni di bilancio energetico ed entropico espresse per unità di portata in massa sono:

$$\begin{aligned} -\left(dh + g dz + \frac{1}{2}d(w^2)\right) + dq^{\leftarrow} - dl_e^{\rightarrow} &= 0 \\ -ds + ds_Q + ds_{irr} &= 0 \end{aligned}$$

Allo scopo di mettere in evidenza il termine di produzione entropica dovuta ad una “irreversibilità interna” associata al moto del fluido e non l'irreversibilità associata agli scambi di calore con il contorno, si farà l'ipotesi che lo scambio di calore con l'esterno sia realizzato in modo reversibile ovvero in equilibrio termico tra il fluido che scorre nel condotto ed il serbatoio esterno.

Indicando con il pedice *rev* la quantità di calore scambiata reversibilmente con l'esterno, si potranno scrivere le equazioni di bilancio energetico ed entropico come:

$$\begin{aligned} -\left(dh + g dz + \frac{1}{2}d(w^2)\right) + dq_{rev}^{\leftarrow} - dl_e^{\rightarrow} &= 0 \\ -ds + \frac{dq_{rev}^{\leftarrow}}{T} + ds_{irr} &= 0 \end{aligned}$$

Introducendo la funzione entalpia ed utilizzando la relazione del bilancio entropico:

$$dh = Tds + vdP$$

$$Tds = dq_{rev}^{\leftarrow} + Tds_{irr}$$

si può sostituire alla variazione di entalpia del fluido nel bilancio energetico la relazione:

$$dh = dq_{rev}^{\leftarrow} + vdP + Tds_{irr}$$

e si ottiene:

$$-g dz - \frac{1}{2}d(w^2) - vdP - dl_e^{\rightarrow} = Tds_{irr}$$

Questa relazione, che esprime ancora il bilancio energetico, consente di evidenziare il termine della relazione che rappresenta l'energia dissipata per irreversibilità interna.

Se si integra questa relazione tra la sezione di ingresso “i” e la sezione di uscita “u” del sistema, la scrittura dell'equazione di bilancio per un volume di controllo finito diventa:

$$\frac{w_i^2}{2} + g z_i - l_e^{\rightarrow} - \int_i^u vdP - \frac{w_u^2}{2} - g z_u = \int_i^u Tds_{irr}$$

Poiché in molti sistemi è trascurabile la variazione di energia potenziale e la variazione di energia cinetica tra le sezioni di ingresso e di uscita, dall'equazione di bilancio si ricava:

$$l_e^{\rightarrow} = -\int_i^u vdP - \int_i^u Tds_{irr}$$

Il lavoro specifico per unità di massa fluente è pari alla somma di due termini. Di questi il secondo è negativo (essendo  $Tds_{irr}$  intrinsecamente positivo) e rappresenta, nel caso di macchina motrice, il lavoro perduto a seguito delle irreversibilità interne.

Nel caso di trasformazione internamente reversibile il lavoro prodotto è:

$$l_{rev}^{\rightarrow} = -\int_i^u vdP$$

mentre nel caso di trasformazione internamente irreversibile si avrà:

$$l_e^{\rightarrow} = l_{rev}^{\rightarrow} - \int_i^u Tds_{irr}$$

Il lavoro prodotto è quindi pari alla differenza tra il lavoro producibile in un caso reversibile (ideale) e l'energia dissipata per irreversibilità. Come già osservato nel caso di macchina motrice ciclica il lavoro prodotto è massimo se la trasformazione è internamente reversibile e si riduce a causa delle

irreversibilità. Anche nel caso di macchina operatrice aperta il lavoro assorbito è minimo nel caso di trasformazione internamente reversibile mentre è maggiore nel caso di trasformazione irreversibile.

C'è la possibilità inoltre di individuare un legame tra il termine di dissipazione entropica e la variazione di energia interna del fluido, utilizzando la definizione di entalpia ( $h = u + Pv$ ):

$$du + Pd v + v dP = dq_{\text{rev}}^{\leftarrow} + v dP + T ds_{\text{irr}}$$

semplificando ed integrando tra le condizioni di ingresso e di uscita si ottiene:

$$u_u - u_i - q_{\text{rev}}^{\leftarrow} + \int_i^u P d v = \int_i^u T ds_{\text{irr}}$$

Come verrà illustrato nel § 5.9 questa espressione nel caso di fluido incomprimibile ( $dv = 0$ ) e trasformazione adiabatica ( $q = 0$ ) indica chiaramente che l'energia dissipata per irreversibilità si ritrova all'interno del fluido ( $\Delta u > 0$ ) che si riscalda ( $\Delta T > 0$ ).

Tra i sistemi aperti più diffusi in ingegneria si identificano alcune classi di sistemi per i quali sono possibili delle semplificazioni nelle equazioni di bilancio. Nei casi che seguono si farà l'ipotesi di regime stazionario.

### 5.5.1 Macchina aperta

E' un dispositivo adiabatico destinato a scambiare lavoro per il quale si ipotizzano trascurabili le variazioni di energia potenziale e di energia cinetica tra le sezioni di ingresso e di uscita. Le equazioni di bilancio energetico ed entropico sono:

$$\dot{m}_{\text{in}}^{\leftarrow} (h_i - h_u) - \dot{L}_e^{\rightarrow} = 0$$

$$\dot{m}_{\text{in}}^{\leftarrow} (s_i - s_u) + \dot{S}_{\text{irr}} = 0$$

Appartengono a questa famiglia macchine motrici (che producono lavoro) e che sono dette genericamente espansori o più comunemente turbine, e macchine operatrici (che assorbono lavoro) e che sono dette compressori (se il fluido che attraversa la macchina è un gas) e pompe (se il fluido che attraversa la macchina è un liquido). In fig. 5.4 sono riportati gli schemi adottati per la rappresentazione delle macchine aperte illustrate.

La rappresentazione della turbina e del compressore sono in apparenza simili ma si differenziano per i versi dei flussi di massa. A causa della variazione dei volumi specifici al variare della pressione la sezione di ingresso della turbina risulta di dimensioni minori di quella di uscita. Questo giustifica la rappresentazione grafica nella quale il lato più corto rappresenta la sezione di ingresso. Con le medesime argomentazioni si può spiegare la rappresentazione del compressore. Nella pompa, essendo il fluido trattato incomprimibile (liquido ideale), le sezioni di ingresso e di uscita sono uguali avendo trascurato le variazioni di energia cinetica.

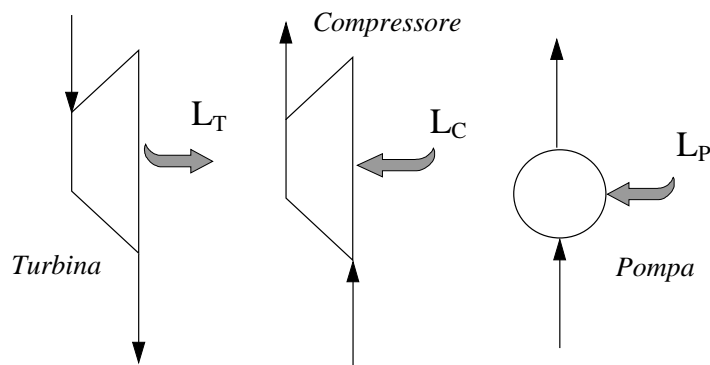


Figura 5.4 Macchine aperte

### 5.5.2 Scambiatore di calore

E' un dispositivo destinato a scambiare calore e che non scambia lavoro per il quale si considerano trascurabili le variazioni di energia potenziale e di energia cinetica tra le sezioni di ingresso e di uscita. Le equazioni di bilancio energetico ed entropico diventano:

$$\dot{m}_{in}^{\leftarrow}(h_i - h_u) + \dot{Q}^{\leftarrow} = 0$$

$$\dot{m}_{in}^{\leftarrow}(s_i - s_u) + \dot{S}_Q^{\leftarrow} + \dot{S}_{irr} = 0$$

In questo dispositivo, essendoci scambio di calore tra il fluido e l'ambiente si ha, necessariamente, produzione di entropia per irreversibilità esterna. A questa si può aggiungere un contributo dovuto alle dissipazioni interne.

### 5.5.3 Diffusore

E' un dispositivo adiabatico che non scambia lavoro per il quale si suppone trascurabile la variazione di energia potenziale tra le sezioni di ingresso e di uscita. Le equazioni di bilancio energetico ed entropico sono:

$$\left[ (h_i - h_u) + \frac{w_i^2 - w_u^2}{2} \right] = 0$$

$$\dot{m}_{in}^{\leftarrow}(s_i - s_u) + \dot{S}_{irr} = 0$$

Questo dispositivo consente di convertire l'entalpia in energia cinetica e viceversa e sarà illustrato in dettaglio in seguito.

### 5.5.4 Valvola di laminazione

E' un dispositivo adiabatico che non scambia lavoro per il quale si suppone trascurabile la variazione di energia potenziale e di energia cinetica tra le sezioni di ingresso e di uscita. Le equazioni di bilancio energetico ed entropico sono:

$$(h_i - h_u) = 0$$

$$\dot{m}_{in}^{\leftarrow}(s_i - s_u) + \dot{S}_{irr} = 0$$

Con questo dispositivo si ottiene un processo detto di laminazione isoentalpica e viene utilizzato quando si vuole ridurre la pressione in un fluido. E' costituito o da una valvola, o da una strozzatura nel condotto o da un setto poroso ed il suo impiego sarà illustrato in dettaglio in seguito.

Il processo di laminazione isoentalpica adiabatica è un processo irreversibile in quanto tale processo comporta un aumento di entropia nel fluido.

Considerando una trasformazione infinitesima si ha la relazione:

$$dh = Tds + vdp$$

e per essere il processo isoentalpico deve risultare:

$$Tds = -vdp$$

Il processo di laminazione attraverso una valvola comporta una riduzione di pressione ( $dp < 0$ ) e pertanto si avrà:

$$ds > 0$$

Avendosi un aumento di entropia nel fluido per il bilancio entropico si avrà che l'entropia prodotta per irreversibilità non può essere nulla ma ovviamente maggiore di zero. Il processo è quindi irreversibile.

## 5.6 Rendimento isoentropico di una macchina aperta

In figura 5.5 sono riportate, in un piano h-s, le trasformazioni che avvengono in una macchina reversibile ed in una macchina reale. Per caratterizzare quest'ultima si fa riferimento al concetto di rendimento di trasformazione.

Si chiama rendimento isoentropico di una macchina motrice aperta (turbina) il rapporto tra la potenza realmente ottenuta e la potenza massima ottenibile in condizioni ideali a parità di condizioni di ingresso e a parità di pressione di fine espansione (Fig.5.5a). Le condizioni ideali citate si riferiscono ad una trasformazione del fluido che sia isoentropica e quindi adiabatica reversibile; il rendimento isoentropico di espansione è minore di 1 ed è dato dalla relazione:



$$\eta_{sT} = \frac{\dot{L}_{\text{reale}}}{\dot{L}_{\text{ideale}}} = \frac{(h_1 - h_{2'})}{(h_1 - h_2)}$$

Si chiama rendimento isoentropico di una macchina operatrice aperta (compressore e pompa) il rapporto tra la potenza minima spesa e la potenza realmente spesa a parità di condizioni di ingresso e di pressione di fine compressione (Fig. 5.5b). Anche in questo caso le condizioni ideali cui si fa riferimento sono relative ad una trasformazione isoentropica reversibile; il rendimento isoentropico di compressione è  $\eta_{sC} \leq 1$  e si determina con la relazione:

$$\eta_{sC} = \frac{\dot{L}_{\text{ideale}}}{\dot{L}_{\text{reale}}} = \frac{(h_1 - h_2)}{(h_1 - h_{2'})}$$

Si osservi nella figura 5.5 che le trasformazioni reali sono rappresentate con una linea tratteggiata. Questo sta a significare che la trasformazione reale non è costituita da una successione di stati di equilibrio e pertanto non è rappresentabile in un diagramma di stato.

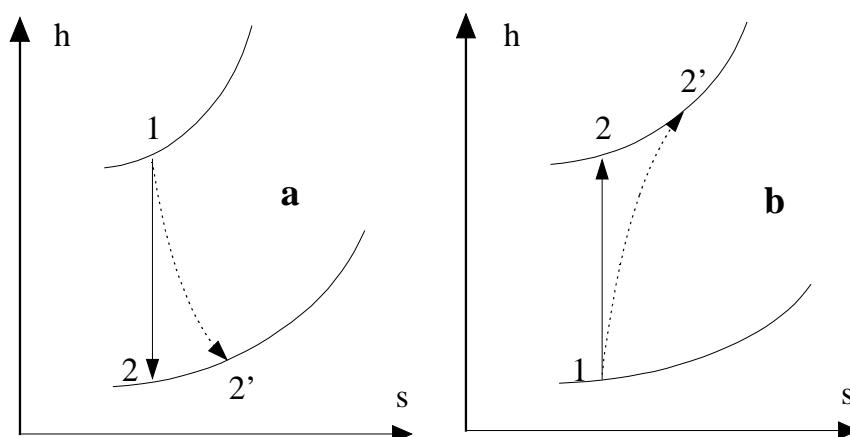


Figura 5.5 Trasformazioni in una macchina aperta

## 5.7 Compressore alternativo

Il compressore alternativo è un caso particolare di macchina aperta nella quale la massa di fluido comprimibile rimane costante durante la sola trasformazione di compressione: di conseguenza lo si può ancora considerare un sistema aperto che non opera in condizioni di stazionarietà.

Nella sua forma più elementare il compressore alternativo è costituito da un cilindro all'interno del quale scorre lo stantuffo (fig. 5.6). Due valvole unidirezionali, dette di aspirazione e di scarico, mettono alternativamente in comunicazione il compressore con due serbatoi di massa a pressione diversa.

Il funzionamento completo della macchina è schematizzato nella successione:

- stato 1                      apertura della valvola di aspirazione
- trasformazione 1-2      introduzione del fluido a bassa pressione
- stato 2                      chiusura della valvola di aspirazione
- trasformazione 2-3      compressione del fluido di lavoro
- stato 3                      apertura della valvola di scarico
- trasformazione 3-4      espulsione del fluido ad alta pressione.

Le trasformazioni indicate avvengono con movimento dello stantuffo e possono essere rappresentate in un diagramma detto diagramma della macchina che riporta sugli assi la pressione del fluido in funzione del volume all'interno del cilindro durante la corsa dello stantuffo.

Il lavoro scambiato dalla macchina aperta  $L_{ca}$  è espresso, con riferimento al diagramma della macchina, dall'area tratteggiata e risulta somma dei lavori di introduzione e di espulsione del fluido (lavori di pulsione) e del lavoro di compressione.

Si può perciò scrivere:

$$L_{ca} = P_1(V_2 - V_1) + \int_{V_2}^{V_3} P dV + P_3(V_4 - V_3)$$

$$L_{ca} = P_1 V_2 + \int_{V_2}^{V_3} P dV - P_3 V_3$$

Dalle regole di analisi matematica relative all'integrazione per parti si ha:

$$L_{ca} = - \int_{P_1}^{P_3} V dP$$

Questo integrale risulta geometricamente pari all'area tratteggiata in figura 5.6 ed inoltre il lavoro risulta essere negativo, perché entrante nel sistema. L'integrazione necessaria per il calcolo del lavoro necessario alla compressione richiede la conoscenza del legame  $V(P)$  e quindi del tipo di trasformazione che subisce il fluido nella macchina.

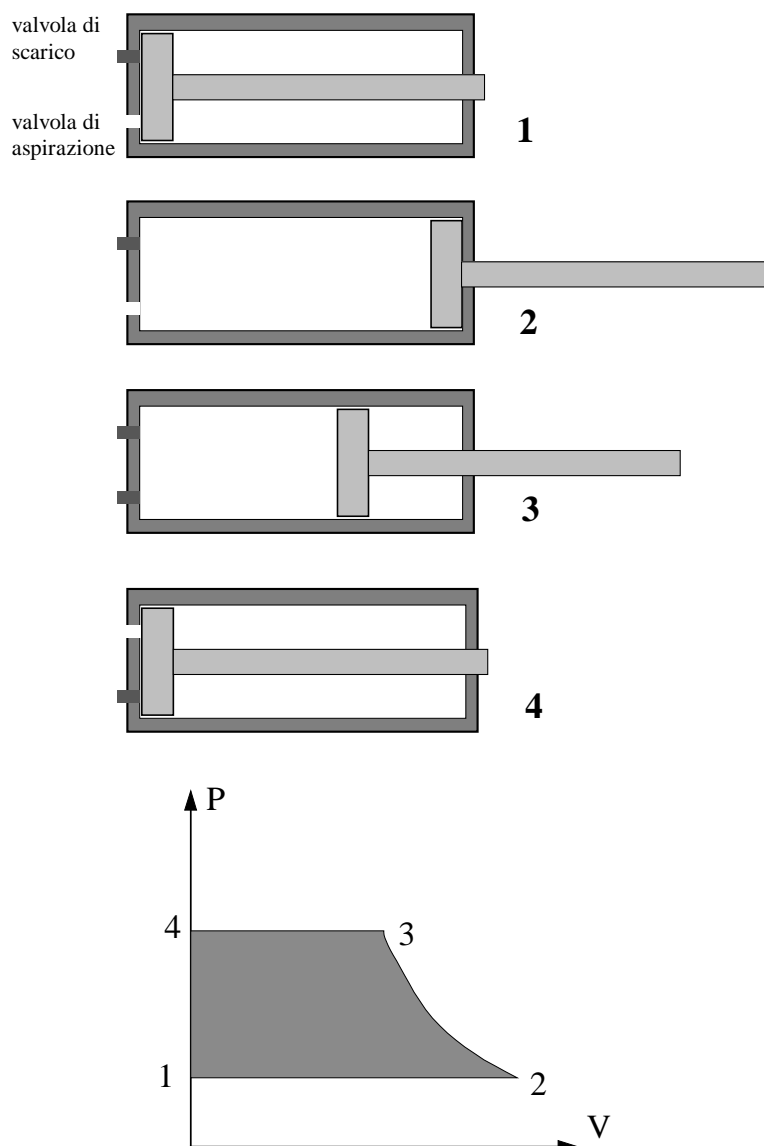


Figura 5.6 Schematizzazione del funzionamento del compressore alternativo

Se per ipotesi il fluido comprimibile è un gas ideale e la compressione è una trasformazione politropica, sia essa adiabatica (2-3) oppure isoterma (2-3'), si possono fare alcune deduzioni (fig. 5.7).

E' necessario preliminarmente osservare che la trasformazione che più si avvicina a quella di un

compressore reale è una trasformazione adiabatica.

Essendo l'area sottesa dalla curva della trasformazione rispetto all'asse delle ordinate proporzionale al lavoro assorbito dal compressore si può notare che, a parità di salto di pressione il lavoro assorbito con una compressione adiabatica è maggiore di quello assorbito con una compressione isoterma.

Il diagramma ottenuto con un compressore reale differisce da quello teorico descritto in quanto la compressione non è una trasformazione quasi-statica ed il fluido compresso non viene espulso per intero dal cilindro per ragioni costruttive, onde evitare che il pistone venga a contatto a fine corsa con la testata del cilindro.

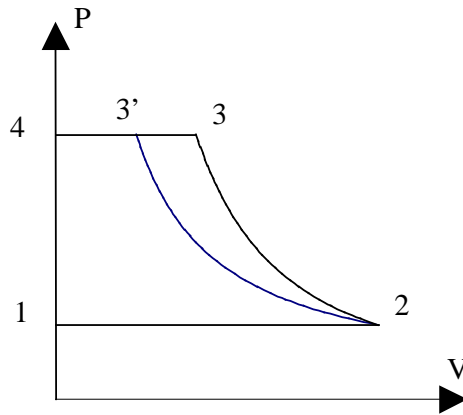


Figura 5.7 Compressione adiabatica (2-3) ed isoterma (2-3')

Il volume corrispondente al gas non espulso viene chiamato spazio morto o volume nocivo ed è in pratica pari a circa il 5% dell'intero volume.

Considerando lo spazio morto e che la valvola di aspirazione si apre quando la pressione nel cilindro è scesa al valore  $P_1$  il diagramma della macchina si modifica come descritto in fig. 5.8.

Si definisce rendimento volumetrico del compressore il rapporto tra il volume effettivamente aspirato e quello generato dallo stantuffo nella sua corsa. Esso è perciò dato da:

$$\eta = \frac{V_2 - V_{1'}}{V_2 - V_{4'}}$$

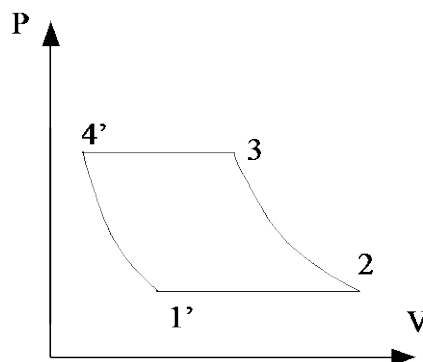


Figura 5.8 Diagramma di un compressore reale

Si noti che il rendimento volumetrico di un compressore diminuisce, a parità di volume morto, al crescere del rapporto di compressione. Questo è definito dal rapporto tra le pressioni di immissione (pressione minima) e di espulsione (pressione massima) della trasformazione:

$$\rho = \frac{P_{\max}}{P_{\min}} = \frac{P_3}{P_2}$$

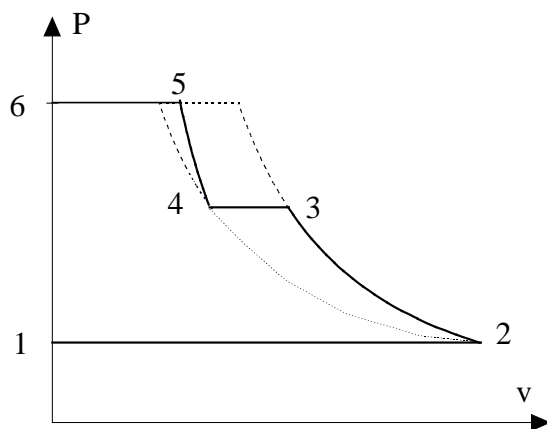


Figura 5.9 Diagramma di un compressore alternativo ideale a 2 stadi

Per evitare rapporti di compressione troppo elevati, si usa suddividere il salto di pressione in più stadi, effettuando tra stadio e stadio un raffreddamento intermedio sino alla temperatura iniziale del gas. Questa suddivisione oltre a consentire di ridurre le temperature massime raggiunte dal fluido nella macchina consente di minimizzare l'area del ciclo, e perciò il lavoro speso, a parità di ogni altra condizione (fig. 5.9).

Si può inoltre dimostrare che nel caso di compressore adiabatico a n stadi il lavoro di compressione risulta minimo se i rapporti di compressione tra stadio e stadio sono tra loro uguali e pari al rapporto:

$$\rho_{\text{opt}} = \left( \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{min}}} \right)^{\frac{1}{n}}$$

## 5.8 Pompa

Le pompe sono macchine operatrici a ciclo aperto destinate ad aumentare la pressione di un fluido incompressibile (caratterizzato cioè dall'avere volume specifico costante).

Il lavoro assorbito dalla pompa per comprimere un fluido da una pressione  $P_i$  ad una pressione  $P_u$  è valutabile attraverso i risultati ottenuti nel § 5.5 con la relazione:

$$l^{\leftarrow} = v(P_u - P_i) + \int_i^u T ds_{\text{irr}}$$

da cui emerge che, nel caso di trasformazione reversibile, il lavoro assorbito è minimo.

La rappresentazione nel piano P-v del ciclo della macchina ideale è illustrato in figura 5.10 ed è ovviamente percorso in verso antiorario (1234).

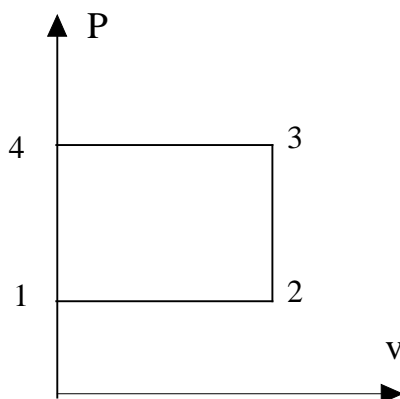


Figura 5.10 Trasformazione di un fluido incompressibile in una pompa

## 5.9 Il termine di degradazione energetica nel moto dei fluidi

Si illustrerà ora quale legame intercorre tra le equazioni di bilancio termodinamico scritte per un sistema aperto e l'equazione di bilancio energetico mutuato dalla meccanica dei fluidi per il moto di un fluido in regime stazionario in un condotto.

Il sistema per il quale si andranno a scrivere le equazioni di bilancio è quindi costituito da un condotto all'interno del quale scorre un fluido. Il risultato ottenuto nel § 5.5 è:

$$\frac{w_i^2}{2} + gz_i - l_e^{\rightarrow} - \int_i^u v dP - \frac{w_u^2}{2} - gz_u = \int_i^u T ds_{irr}$$

Nel caso particolare di un fluido incomprimibile ideale ( $v = \text{cost}$ ) si ottiene la relazione:

$$\frac{w_i^2}{2} + gz_i + vP_i = \frac{w_u^2}{2} + gz_u + vP_u + l_e^{\rightarrow} + \int_i^u T ds_{irr}$$

In meccanica dei fluidi l'equazione di bilancio energetico, nota come equazione di Bernoulli, è scritta come:

$$\frac{w_i^2}{2} + gz_i + vP_i = \frac{w_u^2}{2} + gz_u + vP_u + l_e^{\rightarrow} + r_{iu}$$

Il confronto tra queste due relazioni mostra come il termine di degradazione energetica, che è indicato come  $r_{iu}$ , è una misura della irreversibilità interna nel moto del fluido:

$$r_{iu} = \int_i^u T ds_{irr}$$

L'equazione che correla la variazione di energia interna al termine di dissipazione energetica è, nel caso di un fluido incomprimibile (vd. § 5.5):

$$u_u = u_i + q^{\leftarrow} + r_{iu}$$

Questa scrittura consente di immaginare il termine di degradazione energetica (che è sempre positivo) come calore entrante nel condotto.

Nel caso in cui il fluido incomprimibile ideale scorresse in un condotto adiabatico ( $q = 0$ ) la seconda relazione scritta consente di determinare di quanto aumenta la temperatura del fluido a seguito delle dissipazioni energetiche dovute al moto del fluido nel condotto. Se invece nel fluido non si avessero variazioni di energia interna ( $du = 0$ ) il termine di degradazione energetica si traduce in calore dissipato dal condotto verso l'esterno.

L'espressione del termine di degradazione energetica  $r_{iu}$ , o perdita di carico, dipende da diversi fattori ed è funzione sia delle caratteristiche geometriche del condotto, sia dalle proprietà fisiche del fluido e sia dal valore della portata fluente nel sistema.

Si distinguono in fluidodinamica tra perdite di carico concentrate e perdite di carico distribuite. Con il termine di perdite di carico concentrate si fa riferimento alle dissipazioni energetiche che si hanno nei punti di una condotta in cui sono presenti delle singolarità ovvero brusche variazioni di velocità media sia in modulo (variazione di sezione del condotto) che in direzione (curve, diramazioni, valvole, etc.). Il termine perdite di carico distribuite è legato alle dissipazioni viscosive che si hanno all'interno del fluido durante il moto ed è funzione del regime di moto presente.

Nel caso delle perdite di carico concentrate il termine  $r_{iu}$  si pone convenzionalmente proporzionale al termine cinetico:

$$r_{iu} = K \frac{w^2}{2}$$

con la costante di proporzionalità  $K$  che dipende dalla singolarità geometrica e che è determinata sperimentalmente.

Nel caso di perdite di carico distribuite si suole esprimere il termine di degradazione energetica con la relazione:

$$r_{iu} = f \frac{L}{D} \frac{w^2}{2}$$

ove  $L$  e  $D$  rappresentano rispettivamente la lunghezza ed il diametro del condotto. Il coefficiente adimensionale  $f$  è detto fattore di attrito ed è funzione delle caratteristiche di moto del fluido, in particolare del numero di Reynolds. Tale coefficiente è determinabile graficamente con il diagramma di Moody o analiticamente con correlazioni teorico-sperimentali di cui si ricorda:

$$\text{moto laminare (Re} < 2000) \quad f = \frac{64}{\text{Re}}$$

moto turbolento (Blausius)

$$f = \frac{0.3164}{Re^{0.25}}$$

La relazione di Blasius è stata ricavata per tubi lisci ed ha validità con l'ipotesi di moto turbolento completamente sviluppato con valori del numero di Reynolds inferiori a 100000.

## 5.10 Problemi

1. Attraverso un condotto cilindrico orizzontale con un diametro  $d = 12$  cm fluisce una corrente d'aria. All'imbocco del condotto l'aria ha una temperatura di  $90^\circ\text{C}$ , una pressione di 8 bar ed una velocità di 100 m/s. All'uscita del condotto, la pressione dell'aria si riduce a 6 bar, per effetto degli attriti, mentre la sua velocità aumenta a 132 m/s. Nell'ipotesi che il condotto sia isolato termicamente dall'esterno, che lo stato sia stazionario e che l'aria si comporti come un gas perfetto biatomico di massa molare pari a 29 kg/kmole, determinare la portata in massa di gas nel condotto, la temperatura dell'aria all'uscita del condotto e l'entropia prodotta per irreversibilità durante il processo.

**(R. 8.7 kg/s, 86.3 °C, 628 W/K)**

1. Una portata  $G = 20$  kg/s di aria (gas perfetto biatomico di massa molare  $M_m = 29$  kg/kmole) entra in una turbina adiabatica alla pressione  $P_1 = 40$  bar ed alla temperatura  $T_1 = 500^\circ\text{C}$  e con velocità  $w_1 = 180$  m/s. All'uscita della turbina l'aria ha una velocità  $w_2 = 270$  m/s. Durante il processo viene prodotta la potenza  $L = 6$  MW. Ipotizzando di avere una trasformazione isoentropica si devono determinare temperatura dell'aria all'uscita della turbina e pressione dell'aria all'uscita della turbina. **(R. 454 K, 6.21 bar)**
2. In una macchina frigorifera di un impianto di condizionamento ambientale si tratta un flusso  $G = 30$  kg/min di aria che viene raffreddata a pressione costante  $P_a = 1$  atm dalla temperatura di  $T_i = 35^\circ\text{C}$  alla temperatura  $T_f = 25^\circ\text{C}$ . Come sorgente superiore si utilizza un ambiente alla temperatura costante  $T_o = 38^\circ\text{C}$ . Si chiede, con l'ipotesi di considerare l'aria un gas perfetto di massa molare  $M_m = 29$  kg/kmole, il minimo lavoro necessario per eseguire il processo descritto. **(R. 132.93 W)**
3. Una corrente di fluido percorre una macchina aperta e subisce un processo irreversibile in regime stazionario, durante il quale entra il flusso termico  $Q = 10$  kW ed entra la potenza meccanica  $L = 25$  kW. Determinare, giustificando la risposta, se la variazione di entropia della corrente fluida è positiva (a), negativa (b) o può essere sia positiva che negativa (c). **(R. b)**
4. Un flusso d'aria entra in un compressore alla pressione  $P_o = 1$  bar ed alla temperatura  $T_o = 20^\circ\text{C}$ . All'interno della macchina il gas subisce una compressione adiabatica ed esce alla pressione  $P_u = 10$  bar ed alla temperatura  $T_u = 600$  K. Nell'ipotesi che l'aria possa essere considerata un gas perfetto biatomico con massa molare  $M = 29$  kg/kmole, calcolare il rendimento isoentropico del compressore. **(R. 0.883)**



## 6. I cicli termodinamici a gas

### 6.1 Le macchine cicliche

Le macchine termodinamiche motrice ed operatrice illustrate nel § 4.2 sono schematizzate come sistemi costituiti da una combinazione di sottosistemi che, nella descrizione più classica, sono due serbatoi di calore, un serbatoio di lavoro e una macchina ciclica in cui evolve un fluido.

In questo capitolo è prestata maggiore attenzione a quella che in precedenza era genericamente chiamata macchina ciclica.

Caratteristica principale di una macchina ciclica si può considerare la ripetitività del movimento e quindi della funzione svolta. Questa ripetitività si traduce in una produzione continua di lavoro attraverso una trasformazione termodinamica ciclica del fluido che evolve nella macchina, il cui stato finale (pressione, temperatura, volume specifico, entropia, etc.) è portato a coincidere con lo stato iniziale.

La sostanza che evolve nella macchina ciclica è genericamente un fluido, detto fluido di lavoro, e, per comodità espositiva, si tratteranno separatamente i cicli termodinamici a gas ed i cicli termodinamici a vapore.

Per realizzare una macchina in grado di far compiere al fluido una trasformazione ciclica si possono adottare differenti strategie.

Una soluzione consiste nel modificare nel tempo le condizioni al contorno di un sistema mantenendo il fluido all'interno di un unico componente (per es. un sistema cilindro-stantuffo) in modo che alla fine coincidano condizioni iniziali e finali della trasformazione (macchina ciclica chiusa). In altri casi si ottiene una trasformazione ciclica con l'utilizzo di un impianto nel quale il fluido di lavoro è trattato in successione in opportuni componenti nei quali si attua solo una parte della trasformazione ciclica (impianto). Questi componenti sono dunque macchine aperte all'interno delle quali il fluido fluisce e si trasforma.

Di fatto, la distinzione tra macchina ciclica chiusa ed impianto non è così netta e generalmente si chiama impianto un complesso di apparecchiature di grandi dimensioni, riservando il termine di macchina ad apparecchiature più piccole anche se costituite da più elementi.

Si illustreranno in questo capitolo i principali cicli termodinamici a gas e le soluzioni tecniche che si adottano per realizzare macchine o impianti in grado di far compiere al fluido il ciclo trattato. In particolare si proporranno utili modelli dei cicli termodinamici e tali modelli saranno chiamati cicli ideali. Si rimanda ai testi di Macchine per un approfondimento di questo argomento.

### 6.2 I cicli a gas

L'esame dei cicli termodinamici ideali a gas è importante perché consente di evidenziare le principali caratteristiche di diverse macchine termiche il cui funzionamento è basato sull'impiego di un gas come fluido di lavoro. Questa analisi, anche se realizzata con l'adozione di molte ipotesi semplificative, rappresenta comunque il primo passo da compiere nel processo di progettazione ingegneristica di una macchina termodinamica.

Tali macchine operano generalmente tra due serbatoi di calore allo scopo di rendere disponibile energia meccanica, oppure di trasferire calore dal serbatoio a temperatura inferiore a quello a temperatura superiore. Come già illustrato si potrà far riferimento a macchine motrici o a macchine operatrici (frigoriferi o pompe di calore).



Tra le ipotesi semplificative è importante ribadire che il calore si considera sempre scambiato con serbatoi esterni, anziché proveniente da processi di combustione interna. Nella rappresentazione delle trasformazioni si formulerà l'ipotesi di avere trasformazioni internamente reversibili per le quali si trascureranno inoltre le variazioni di energia cinetica e potenziale del fluido tra gli stati iniziali e finali delle trasformazioni stesse. Le trasformazioni internamente reversibili saranno rappresentate in un piano termodinamico da linee a tratto continuo mentre, nel caso in cui si analizzassero trasformazioni non internamente reversibili, si rappresenteranno con linee tratteggiate: in questo caso la trasformazione riportata è puramente qualitativa e non rappresentativa di uno stato termodinamico e pertanto non sarà possibile associare significati alle aree sottese da queste trasformazioni nei piani termodinamici.

I piani termodinamici prevalentemente usati per la rappresentazione dei cicli a gas sono il piano P-v ed il piano T-s detti rispettivamente piano del lavoro e piano del calore per il significato fisico assunto dalle aree sottese alle trasformazioni in esso rappresentate.

Di seguito si illustreranno i cicli termodinamici più importanti facendo seguire alla trattazione termodinamica alcune informazioni sulle soluzioni tecnologiche che sono utilizzate per la realizzazione delle macchine termodinamiche. In particolare saranno illustrati il ciclo di Carnot, il ciclo Joule-Brayton, il ciclo Otto, il ciclo Diesel, il ciclo Stirling ed il ciclo Ericson.

Tutti i cicli riportati sono costituiti da quattro diverse trasformazioni termodinamiche. Dapprima si metterà in evidenza la proprietà di cui godono i cicli a gas simmetrici che sono costituiti da quattro politropiche, uguali a due a due.

### 6.2.1 Cicli simmetrici

Si consideri un ciclo a gas simmetrico costituito da due coppie di politropiche diverse di indici  $n$  e  $m$  realizzato, in dettaglio, dalle trasformazioni illustrate in figura 6.1:

- trasformazione 1-2 politropica di indice  $n$ ;
- trasformazione 2-3 politropica di indice  $m$ ;
- trasformazione 3-4 politropica di indice  $n$ ;
- trasformazione 4-1 politropica di indice  $m$ .

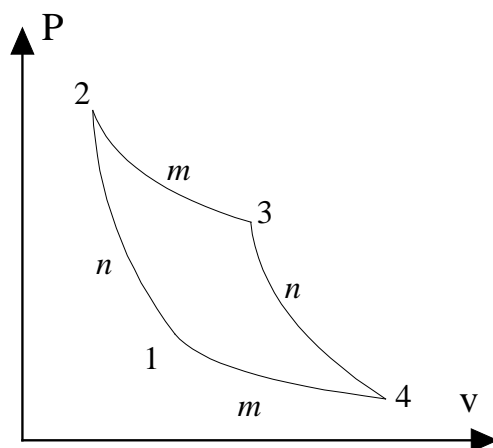


Figura 6.1 Ciclo a gas simmetrico

Le grandezze  $P$ ,  $v$  e  $T$  negli stati iniziali e finali delle singole trasformazioni sono tra loro legati dalla equazione della trasformazione politropica che consente di passare dallo stato iniziale allo stato finale:

$$P_1 v_1^n = P_2 v_2^n$$

$$P_2 v_2^m = P_3 v_3^m$$

$$P_3 v_3^n = P_4 v_4^n$$

$$P_4 v_4^m = P_1 v_1^m$$

Moltiplicando membro a membro le due equazioni relative alle politropiche di pari indice si ottiene:

$$P_1 P_3 (v_1 v_3)^n = P_2 P_4 (v_2 v_4)^n$$

$$P_3 P_1 (v_3 v_1)^m = P_2 P_4 (v_2 v_4)^m$$

dividendo membro a membro le due relazioni ottenute e con opportuni passaggi, avendosi  $n \neq m$ , si ha:

$$v_1 v_3 = v_2 v_4$$

da questa relazione ed utilizzando la equazione di stato del gas ideale si ottengono anche:

$$P_1 P_3 = P_2 P_4 \quad T_1 T_3 = T_2 T_4$$

e si dimostra così che, in un ciclo simmetrico, i prodotti delle variabili  $P$ ,  $v$  e  $T$  relative a vertici opposti sono uguali tra loro.

### 6.3 Ciclo di Carnot

Nel § 4.2 si è dimostrato che il rendimento di una macchina motrice reversibile e l'efficienza o efficacia di una macchina operatrice reversibile sono entrambi funzione delle sole temperature dei serbatoi tra i quali la macchina ciclica opera.

Questa constatazione permette di definire il ciclo della macchina che può essere "pensata" come elemento in un sistema reversibile costituito sia dalla macchina ciclica sia da due serbatoi di calore a temperatura costante.

Tale macchina può essere una macchina a ciclo diretto (macchina motrice) o inverso (macchina operatrice), realizzato da due trasformazioni isoterme alla temperatura dei serbatoi e da due adiabatiche reversibili (isoentropiche).

Solo in questo caso, infatti, lo scambio termico con i serbatoi avviene solo lungo le due isoterme, lungo le quali si può pensare che il calore sia scambiato reversibilmente, cioè con salto termico nullo.

Lungo le due adiabatiche che collegano tra loro le isoterme sono assenti fenomeni di scambio termico e perciò fenomeni di irreversibilità termica al contorno.

Questo ciclo è detto ciclo di Carnot e la macchina nella quale si realizza questo ciclo è chiamata macchina di Carnot.

Il ciclo di Carnot diventa il modello con cui confrontare il comportamento del ciclo reale tra gli stessi serbatoi e può essere pensato realizzato utilizzando come fluido di lavoro un gas ideale (fig. 6.2).

Il rendimento del ciclo di Carnot si determina in base alla sua definizione:

$$\eta = \frac{L}{Q_C} = 1 - \frac{Q_F}{Q_C}$$

Per essere isoterme le due trasformazioni nelle quali si scambia calore si avrà:

$$Q_F = T_1 (S_4 - S_1)$$

$$Q_C = T_2 (S_3 - S_2)$$

Essendo  $S_1 = S_2$  e  $S_3 = S_4$  si ottiene:

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

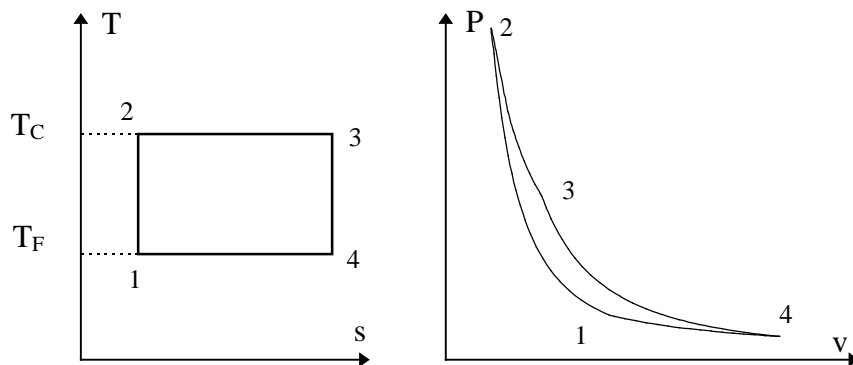


Figura 6.2

Ciclo di Carnot a gas nei piani  $T$ - $s$  e  $P$ - $v$

In questo caso il rendimento del ciclo coincide con il rendimento termodinamico massimo ottenibile con una macchina termodinamica che opera tra gli stessi serbatoi di calore.

La macchina a ciclo di Carnot che impieghi come fluido di lavoro un gas è realizzabile ma non utilizzabile ai fini pratici per le difficoltà costruttive che devono essere affrontate nella sua realizzazione. Sono, infatti, contemporaneamente presenti trasformazioni adiabatiche e trasformazione isoterme. I requisiti progettuali che si devono adottare per avere trasformazioni adiabatiche sono generalmente opposti ai requisiti per la realizzazione di una trasformazione isoterma: una trasformazione adiabatica la si ottiene riducendo le superfici di scambio e la durata della trasformazione mentre uno scambio termico tra un serbatoio ed un gas senza differenza finita di temperatura richiede una trasformazione molto lenta e superfici di scambio elevate.

Inoltre, come si può notare osservando la rappresentazione del ciclo di Carnot nel piano P-v, il lavoro specifico della macchina di Carnot, proporzionale all'area inclusa nel ciclo, è molto bassa e pertanto sono richieste dimensioni molto elevate per avere potenze prodotte pari a quelle che si ottengono con altri cicli motore.

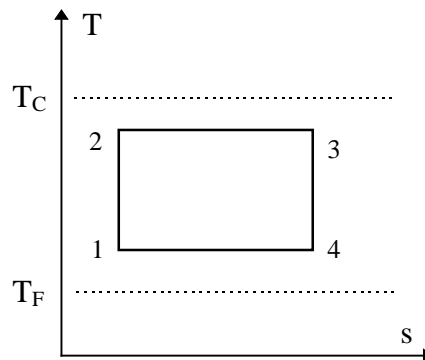


Figura 6.3 Ciclo di Carnot con sorgenti a temperatura diversa dalle isoterme

Il ciclo di Carnot che è stato descritto è caratterizzato dall'avere le singole trasformazioni ideali (quasi-statiche) mentre in un caso reale possono essere presenti trasformazioni irreversibili. Si ricorda che il rendimento della macchina reversibile è sempre maggiore di quello della corrispondente macchina irreversibile tra le stesse sorgenti:

$$\eta_{\text{rev}} > \eta_{\text{irrev}}$$

Le possibili fonti di irreversibilità sono riassumibili nelle cosiddette irreversibilità esterne ed irreversibilità interne del ciclo.

Alcuni esempi consentiranno di chiarire quanto affermato.

Si consideri il sistema termodinamico composto Z costituito dalla macchina ciclica funzionante secondo un ciclo di Carnot ideale, e quindi internamente reversibile, e dai due serbatoi di calore (uno caldo ed uno freddo), anch'essi sede di processi internamente reversibili, che rispettivamente forniscono calore e ricevono calore e che sono indispensabili al fine di produrre lavoro.

Si abbiano inoltre differenze finite di temperatura tra le isoterme del ciclo ( $T_1$  e  $T_2$ ) ed i serbatoi di calore ( $T_C$  e  $T_F$ ) della macchina (Fig. 6.3) in modo che:

$$T_1 > T_F$$

$$T_2 < T_C$$

Un sistema termodinamico costituito da una macchina reversibile che operasse tra i due serbatoi di calore indicati avrebbe un rendimento termodinamico:

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

mentre la sola macchina a ciclo di Carnot illustrata in fig. 6.3 ha un rendimento termodinamico pari a:

$$\eta_{\text{ciclo}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Per essere  $T_F < T_1$  e  $T_C > T_2$  ne consegue che  $\eta_{\text{rev}} > \eta_{\text{ciclo}}$  e quindi il sistema costituito dalla macchina ciclica di Carnot e dai due serbatoi di calore non opera reversibilmente. Il bilancio entropico per il

sistema isolato ( $Q^{\leftarrow} = 0$  e  $S_Q^{\leftarrow} = 0$ ) costituito dalla macchina ciclica ( $\Delta S_M = 0$ ) e dai serbatoi è infatti:

$$\Delta S = S_Q^{\leftarrow} + S_{\text{irr}}$$

$$\Delta S_C + \Delta S_F + \Delta S_M = S_{\text{irr}}$$

Utilizzando la definizione di variazione di entropia dei serbatoi di calore si ha:

$$-\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = S_{\text{irr}}$$

Il legame tra  $Q_C$  e  $Q_F$  lo si determina analizzando il ciclo di Carnot. E' semplice dimostrare che vale la relazione:

$$\frac{Q_C}{T_2} = \frac{Q_F}{T_1}$$

che risolta rispetto a  $Q_F$  e sostituita nel bilancio entropico già scritto consente di ricavare la relazione:

$$Q_C \left( \frac{1}{T_F} \frac{T_1}{T_2} - \frac{1}{T_C} \right) = S_{\text{irr}}$$

$$Q_C \left( \frac{T_C T_1 - T_F T_2}{T_2 T_C T_F} \right) = S_{\text{irr}}$$

Ed essendo  $T_C > T_2$  e  $T_1 > T_F$  si ha  $S_{\text{irr}} > 0$  ovvero il sistema opera complessivamente in modo irreversibile. Questa forma di irreversibilità è detta irreversibilità esterna ed è dovuta alla differenza finita di temperatura tra i serbatoi di calore ed il fluido che compie il ciclo durante le trasformazioni in cui si scambia calore.

In conclusione si può affermare che la macchina di Carnot è la macchina reversibile a massimo rendimento tra due serbatoi di calore a temperatura costante in quanto per essa (e solo per essa) è possibile far tendere a zero l'irreversibilità termica esterna facendo tendere a zero il salto termico (nel caso limite di reversibilità c'è coincidenza tra la temperatura di ciascun serbatoio e ciascuna isoterma e lo scambio termico avviene con differenza di temperatura nulla).

Si consideri ora, come secondo esempio, il caso in cui il sistema termodinamico composto Z sia costituito dalla macchina ciclica funzionante secondo un ciclo di Carnot con le trasformazioni adiabatiche reali (irreversibili), e dai due serbatoi di calore (uno caldo ed uno freddo), sede di processi internamente reversibili, che sono ad una temperatura pari a quella delle trasformazioni isoterme della macchina ciclica. In figura 6.4 è rappresentato il ciclo nel piano T-s. Le trasformazioni di compressione e di espansione adiabatiche sono rappresentate con una linea tratteggiata in quanto non costituite da una successione di stati di equilibrio. L'entropia al termine della trasformazione adiabatica è aumentata per tenere conto della irreversibilità del processo.

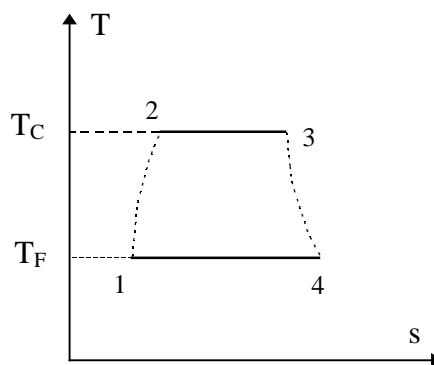


Figura 6.4 Ciclo di Carnot con trasformazioni adiabatiche irreversibili

Il bilancio entropico per il sistema isolato ( $Q^{\leftarrow} = 0$  e  $S_Q^{\leftarrow} = 0$ ) è dato dalla relazione:

$$\Delta S = S_Q^{\leftarrow} + S_{\text{irr}}$$

$$\Delta S_C + \Delta S_F + \Delta S_M = S_{\text{irr}}$$

Utilizzando la definizione di variazione di entropia dei serbatoi di calore e l'ipotesi di macchina

ciclica ( $\Delta S_M = 0$ ) si ha:

$$-\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = S_{irr}$$

Essendo per le trasformazioni isoterme:

$$\frac{Q_C}{T_C} = S_3 - S_2$$

$$\frac{Q_F}{T_F} = S_4 - S_1$$

il bilancio entropico diventa:

$$S_2 - S_3 + S_4 - S_1 = S_{irr}$$

Ed essendo  $S_2 > S_1$  e  $S_4 > S_3$  si ha  $S_{irr} > 0$  ovvero il sistema opera complessivamente in modo irreversibile. Questa forma di irreversibilità è detta irreversibilità interna ed è dovuta alla presenza di trasformazioni irreversibili nel ciclo.

Come è già stato osservato l'importanza del ciclo di Carnot a gas è soprattutto teorica mentre non è pensabile la realizzazione di una macchina reale in grado di funzionare secondo un ciclo di Carnot ideale.

## 6.4 Ciclo Joule-Brayton

Il ciclo Joule-Brayton è uno dei cicli termodinamici a gas più importanti a causa della diffusione di impianti per generazione di potenza con turbina a gas che utilizzano questo ciclo.

Esso è utilizzato come ciclo diretto in impianti per la produzione di potenza (e quindi come macchina motrice) e come ciclo inverso in macchine frigorifere. Il ciclo Joule-Brayton è un ciclo simmetrico costituito da due trasformazioni isobare e due trasformazioni adiabatiche (Fig. 6.5) che, nel caso di ciclo ideale, sono da considerarsi trasformazioni quasi-statiche.

Nel caso di ciclo diretto (motore) la quattro trasformazioni sono:

- trasformazione 1-2 compressione isoentropica;
- trasformazione 2-3 riscaldamento isobaro;
- trasformazione 3-4 espansione isoentropica;
- trasformazione 4-1 raffreddamento isobaro.

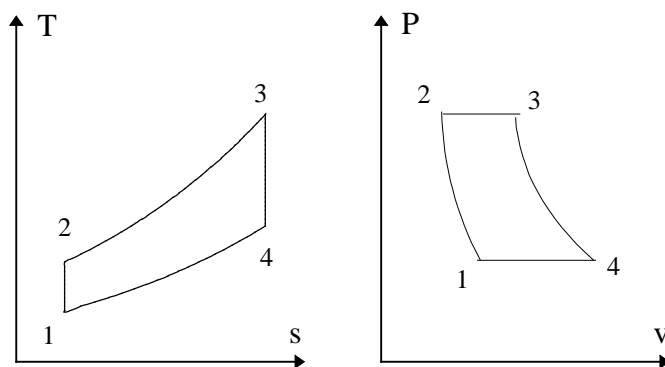


Figura 6.5 Rappresentazione del ciclo Joule-Brayton nei piani T-s e P-v

I componenti essenziali di un impianto a ciclo Joule-Brayton sono illustrati in figura 6.6 e già individuati nelle trasformazioni indicate. Questi sono un compressore (1-2), uno scambiatore di calore (2-3), una turbina (3-4) ed uno scambiatore di calore (4-1). Come si può osservare dallo schema illustrato la turbina ed il compressore sono calettati sullo stesso albero in modo tale che la potenza prodotta dalla turbina consenta, in condizioni di regime, di fornire la potenza al compressore.

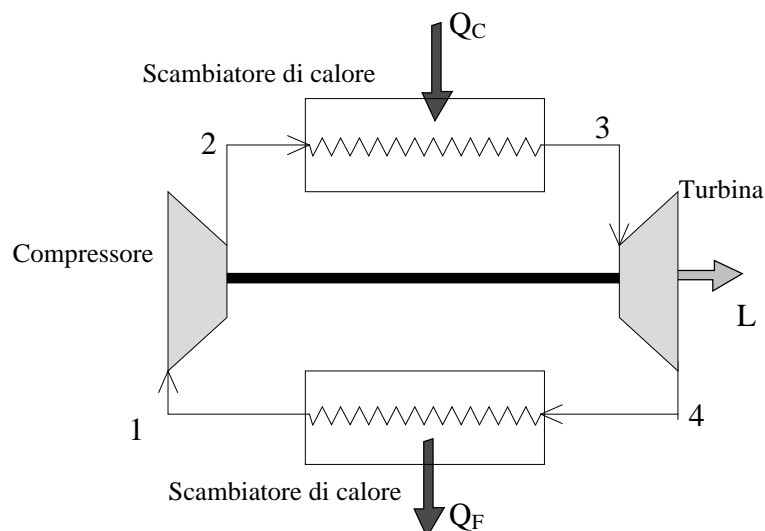


Figura 6.6 Schema di impianto per la produzione di potenza a Ciclo Joule

Per un ciclo Joule-Brayton si definisce un parametro caratteristico, rapporto di compressione  $r_p$ , come rapporto tra le pressioni assolute massime e minime del ciclo:

$$r_p = \frac{P_2}{P_1}$$

Il rendimento  $\eta$  del ciclo Joule-Brayton può essere determinato dalla definizione generale di rendimento:

$$\eta = 1 - \frac{\dot{Q}_F}{\dot{Q}_C}$$

La portata in massa nell'impianto a ciclo Joule-Brayton sarà indicata con  $\dot{m}$ . L'equazione di bilancio energetico per i due scambiatori di calore, in regime stazionario e trascurando la variazione di energia cinetica e di energia potenziale, sono:

$$\dot{Q}_F = \dot{m}(h_4 - h_1)$$

$$\dot{Q}_C = \dot{m}(h_3 - h_2)$$

Con l'ipotesi che il fluido di lavoro sia un gas perfetto si ha:

$$\dot{Q}_F = \dot{m}c_p(T_4 - T_1)$$

$$\dot{Q}_C = \dot{m}c_p(T_3 - T_2)$$

e pertanto il rendimento del ciclo ideale è dato dalla relazione:

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

Osservando che il ciclo Joule-Brayton è un ciclo simmetrico si può sviluppare il rapporto tra i due salti di temperatura negli scambiatori in modo tale da ottenere:

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

Come può essere immediatamente osservato il rendimento del ciclo Joule-Brayton è inferiore al rendimento di un ciclo di Carnot tra i medesimi serbatoi di calore essendo  $T_4 > T_1$  e  $T_2 < T_3$  ( $\eta_{\text{Carnot}} = 1 - T_1/T_3$ ).

La potenza utile complessivamente prodotta da una macchina a ciclo Joule-Brayton è valutabile con le due diverse relazioni:

$$\dot{L} = \dot{Q}_C - \dot{Q}_F$$

$$\dot{L} = \dot{L}_T - \dot{L}_C$$

avendo indicato con  $\dot{L}_T$  ed  $\dot{L}_C$  rispettivamente la potenza prodotta dalla turbina e quella assorbita dal compressore.

Le potenze meccaniche prodotte ed assorbite dalle macchine aperte del sistema si possono determinare con le relazioni del primo principio per i sistemi aperti:

$$\dot{L}_T = \dot{m}(h_3 - h_4)$$

$$\dot{L}_C = \dot{m}(h_2 - h_1)$$

Con l'ipotesi che il fluido di lavoro sia un gas perfetto si ha:

$$\dot{L}_T = \dot{m}c_p(T_3 - T_4)$$

$$\dot{L}_C = \dot{m}c_p(T_2 - T_1)$$

Il rendimento del ciclo di Joule-Brayton, se tutte le trasformazioni sono internamente reversibili, può essere espresso in funzione del rapporto di compressione  $r_p$ .

Prendendo infatti in considerazione la trasformazione in una delle due macchine (turbina o compressore) è possibile individuare un legame tra la temperatura e la pressione durante la trasformazione. Nel caso ipotizzato di trasformazione isoentropica e gas perfetto tra le condizioni dello stato 1 e quelle dello stato 2 (ingresso ed uscita del compressore) varrà la relazione:

$$T_1 P_1^{\frac{1-k}{k}} = T_2 P_2^{\frac{1-k}{k}}$$

e pertanto:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-k}{k}}$$

essendo il rapporto di compressione pari al rapporto tra le pressioni  $P_2$  e  $P_1$  il rendimento termodinamico del ciclo Joule-Brayton è:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r_p^{\frac{k-1}{k}}}$$

Questa relazione mette in evidenza come il rendimento del ciclo Joule-Brayton è funzione solo del rapporto di compressione.

Una volta fissate le temperature minime e massima del ciclo il rapporto di compressione può assumere un valore compreso tra un minimo ed un massimo; si tende al valore minimo quando la pressione  $P_2$  tende alla pressione  $P_1$  e quindi:

$$r_{p\min} = 1$$

mentre il valore massimo lo si ottiene quando la temperatura di fine compressione  $T_2$  tende alla temperatura massima  $T_3$ , e pertanto:

$$r_{p\max} = \left( \frac{T_3}{T_1} \right)^{\frac{k}{k-1}}$$

Il lavoro specifico utile prodotto ( $l$ ) può anche esso essere espresso in funzione del rapporto di compressione:

$$l = c_p(T_3 - T_4) - c_p(T_2 - T_1)$$

e raccogliendo il termine  $T_3$  (temperatura massima del ciclo) nel primo termine della sommatoria e  $T_1$  (temperatura minima del ciclo) nel secondo termine della relazione si ha:

$$l = c_p T_3 \left( 1 - \frac{T_4}{T_3} \right) - c_p T_1 \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right)$$

$$l = c_p T_3 \left( 1 - \frac{1}{r_p^{\frac{k-1}{k}}} \right) - c_p T_1 \left( r_p^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right)$$

Questa relazione indica che, per un ciclo Joule-Brayton ideale operante tra due serbatoi di calore a temperature assegnate, il lavoro netto prodotto è funzione solo del rapporto di compressione. In particolare i lavori specifici assorbito dal compressore ( $l_C$ ) e prodotto dalla turbina ( $l_T$ ) sono:

$$l_C = c_p T_1 \left( r_p^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right) \quad l_T = c_p T_3 \left( 1 - \frac{1}{r_p^{\frac{k-1}{k}}} \right)$$

La relazione determinata per il lavoro netto prodotto può essere interpretata come una funzione  $l = l(r_p)$  ed è interessante valutare per quale rapporto di compressione si ha il massimo del lavoro specifico prodotto, ottenendo:

$$r_{popt} = \left( \frac{T_3}{T_1} \right)^{\frac{k}{2(k-1)}}$$

Il confronto tra questo risultato ed il rapporto di compressione massimo mette in evidenza che:

$$r_{popt} = \sqrt{r_{pmax}}$$

La temperatura di fine espansione in turbina per la quale il ciclo produce il massimo lavoro specifico è determinabile con la relazione della trasformazione isoentropica che si ha in questo componente:

$$\frac{T_3}{T_4} = \left( \frac{P_3}{P_4} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

Se si sostituisce al rapporto di compressione  $P_3/P_4$  il rapporto di compressione per il quale è massimo il lavoro specifico ( $r_{popt}$ ) si ricava:

$$\frac{T_3}{T_4} = r_{popt}^{\frac{k-1}{k}}$$

e quindi:

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

Sfruttando le proprietà per i cicli simmetrici si ricava:

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

e quindi il lavoro specifico massimo si ha con un ciclo nel quale la temperatura di fine espansione in turbina è uguale alla temperatura di fine compressione nel compressore.

### 6.4.1 Ciclo Joule-Brayton con rigenerazione

Un miglioramento del rendimento del ciclo Joule-Brayton può essere ottenuto con una opportuna soluzione impiantistica nei casi in cui la temperatura dei gas all'uscita della turbina sia superiore alla temperatura dei gas all'uscita del compressore. In tal caso è possibile sfruttare il contenuto entalpico dei gas di scarico della turbina per preriscaldare il gas da inviare allo scambiatore di calore superiore. Questa operazione è possibile, ovviamente, solo se la temperatura  $T_4 > T_2$ . In figura 6.7 è riportato nel piano T-s il ciclo con rigenerazione e la soluzione impiantistica che occorre adottare per realizzare la rigenerazione.

Dal punto di vista energetico si ha una riduzione della potenza termica prelevata dal serbatoio superiore ed una riduzione della potenza termica ceduta al serbatoio inferiore. Rimane invece inalterato la potenza utile prodotta e di conseguenza si ha un aumento del rendimento termodinamico del ciclo.

L'utilizzo del bilancio energetico, nel caso di ciclo rigenerativo ideale, consente di determinare le potenze termiche scambiate con i serbatoi e le potenza prodotta dalla turbina ed assorbita dal



compressore:

$$\dot{Q}'_C = \dot{m}(h_3 - h_{2'}) \quad \dot{Q}'_F = \dot{m}(h_{4'} - h_1)$$

$$\dot{L}_T = \dot{m}(h_3 - h_4) \quad \dot{L}_C = \dot{m}(h_2 - h_1)$$

e con le ipotesi di avere un gas perfetto si ha:

$$\dot{Q}'_C = \dot{m}c_p(T_3 - T_{2'}) \quad \dot{Q}'_F = \dot{m}c_p(T_{4'} - T_1)$$

$$\dot{L}_T = \dot{m}c_p(T_3 - T_4) \quad \dot{L}_C = \dot{m}c_p(T_2 - T_1)$$

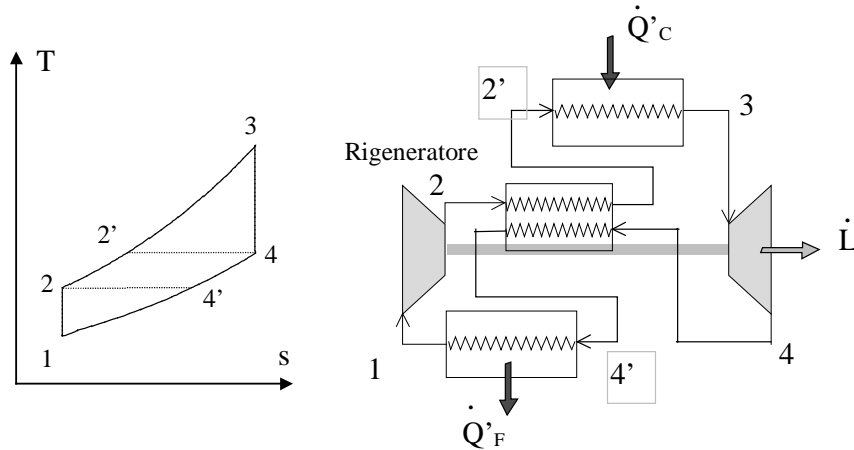


Figura 6.7 Ciclo Joule-Brayton con rigenerazione

Nel caso di rigenerazione ideale si ha  $T_{2'}=T_4$  e  $T_{4'}=T_2$ . Osservando che la potenza prodotta dalla turbina e la potenza assorbita dal compressore non sono variati se ne conclude che la potenza utile dell'impianto non è influenzata dalla presenza del rigeneratore. Il rendimento termodinamico è invece aumentato essendosi ridotta la potenza termica prelevata dal serbatoio a temperatura maggiore:

$$\eta_{\text{rig}} = \frac{\dot{L}}{\dot{Q}'_C} \quad \eta_{\text{rig}} = \frac{(T_3 - T_4) - (T_2 - T_1)}{T_3 - T_4}$$

$$\eta_{\text{rig}} = 1 - \frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_4}$$

sviluppando l'espressione del rendimento raccogliendo  $T_1$  a numeratore e  $T_3$  a denominatore ed osservando che il ciclo è simmetrico si ha:

$$\eta_{\text{rig}} = 1 - \frac{T_1}{T_3} \frac{\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right)}{\left(1 - \frac{T_4}{T_3}\right)} = 1 - \frac{T_1}{T_3} \frac{\left(\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1\right)}{\left(1 - \left(\frac{P_4}{P_3}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right)} = 1 - \frac{T_1}{T_3} \frac{\left(r_p^{\frac{k-1}{k}} - 1\right)}{\left(1 - r_p^{\frac{1-k}{k}}\right)}$$

ed in definitiva si ha:

$$\eta_{\text{rig}} = 1 - \frac{T_1}{T_3} r_p^{\frac{k-1}{k}}$$

In tal caso il rendimento del ciclo rigenerativo è direttamente proporzionale al rapporto di compressione. In figura 6.8 è riportato l'andamento del rendimento del Ciclo Joule-Brayton semplice e con rigenerazione oltre che l'andamento del lavoro utile specifico prodotto.

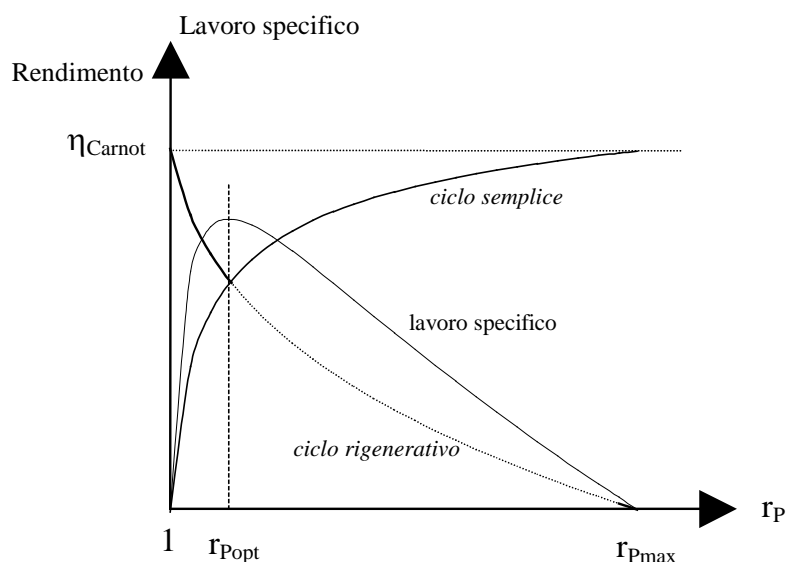


Figura 6.8 Andamento del rendimento e del lavoro specifico in funzione del rapporto di compressione. La linea tratteggiata per il caso con rigenerazione non ha significato fisico in quanto per  $r_p > r_{Popt}$  la temperatura  $T_4 < T_2$ .

### 6.4.2 Le applicazioni del Ciclo Joule-Brayton

Il ciclo Joule-Brayton ha una vasta applicazione in campo tecnico sia in impianti di grossa potenza che in impianti di piccola potenza. La sua applicazione prevede spesso soluzioni tecniche che implicano sia una modifica del ciclo effettivo sia una modifica dal punto di vista impiantistico rispetto alle soluzioni già illustrate nelle figure 6.6 e 6.7.

Prima di illustrare le diverse applicazioni è interessante vedere i risultati che si ottengono nell'analisi del ciclo Joule-Brayton nel caso di trasformazioni tutte reali. La rappresentazione nel piano T-s è riportata in figura 6.9.

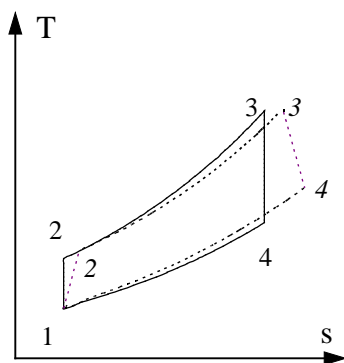


Figura 6.9 Ciclo Joule-Brayton ideale (1234) e reale (1234)

Le trasformazioni che avvengono nel compressore e nella turbina sono, nel caso reale, trasformazioni adiabatiche ad entropia crescente mentre negli scambiatori di calore, a seguito degli attriti interni del fluido durante il moto le trasformazioni non sono a pressione costante ma a pressione decrescente. In figura 6.9 è illustrato il ciclo ideale (1234) e quello reale (1234) che si hanno a parità di condizioni di ingresso (1), di temperatura massima del ciclo e di rapporto di compressione del compressore.

Lo scostamento dal comportamento reale del compressore e della turbina è individuato dai rendimenti isoentropici rispettivamente di compressione  $\eta_{sC}$  e di espansione  $\eta_{sT}$  così come sono stati definiti nel § 5.6. Per gli scambiatori di calore si introduce il coefficiente di perdita di carico definito per i due scambiatori di calore con le relazioni:

$$\beta_C = \frac{P_3}{P_2} \quad \beta_F = \frac{P_1}{P_4}$$

Questi coefficienti sono numeri positivi, minori di uno e adimensionali che consentono di valutare di quanto si riduce

la pressione nel singolo scambiatore. Utilizzando queste definizioni è possibile valutare il rapporto di espansione della turbina in funzione del rapporto di compressione del compressore ( $r_{PC}$ ):

$$r_{PC} = \frac{P_2}{P_1} \quad r_{PT} = \frac{P_3}{P_4} = \beta_C \beta_F r_{PC}$$

Con questi dati, e richiamando i risultati ottenuti nello studio del ciclo ideale, i lavori specifici assorbito dal compressore e prodotto dalla turbina sono:

$$l_{Cr} = \eta_C c_p T_1 \left( r_{PC}^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right) \quad l_{Tr} = \eta_T c_p T_3 \left( 1 - \frac{1}{(\beta_C \beta_F r_{PC})^{\frac{k-1}{k}}} \right)$$

La differenza tra il lavoro prodotto dalla turbina ( $l_{Tr}$ ) e quello assorbito dal compressore ( $l_{Cr}$ ) è il lavoro netto prodotto dal ciclo Joule-Brayton reale.

Dividendo il lavoro netto prodotto per  $c_p T_1$  si ha:

$$w_r = \eta_T \frac{T_3}{T_1} \left( 1 - \frac{1}{(\beta_C \beta_F r_{PC})^{\frac{k-1}{k}}} \right) - \eta_C \left( r_{PC}^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right)$$

La quantità  $w_r$  è conosciuta con il termine di potenza specifica prodotta dal ciclo ed è una quantità adimensionale. Si può osservare che per assegnati valori delle grandezze  $\eta_C$ ,  $\eta_T$ ,  $c_p$ ,  $k$ ,  $\beta_C$ ,  $\beta_F$  e  $T_3/T_1$  esiste un valore ottimale del rapporto di compressione che massimizza  $w_r$ :

$$r_{Popt} = \left( \frac{T_3}{T_1} \frac{\eta_C \eta_T}{(\beta_C \beta_F)^{\frac{k-1}{k}}} \right)^{\frac{k}{2(k-1)}}$$

Analizzando il termine potenza specifica prodotta emerge che, a parità di questo termine, il lavoro specifico prodotto è maggiore per quei cicli che utilizzano come fluido di lavoro un gas ad elevato  $c_p$ . Questo risultato giustifica l'utilizzo in alcuni impianti di gas come l'elio che avendo elevato calore specifico necessita, a parità di potenza complessiva prodotta, di dimensioni di impianto minori.

Il ciclo Joule-Brayton è applicato principalmente negli impianti a turbina a gas per i quali si sono sviluppate soluzioni sia secondo gli schemi cosiddetti a ciclo chiuso sia secondo quelli a ciclo aperto. Gli impianti a turbina a gas coprono un campo di potenze piuttosto esteso (da 5 kW a 1000 MW).

Gli impianti a ciclo chiuso hanno uno schema uguale a quello che è già stato illustrato in cui sono presenti due scambiatori di calore che scambiano calore con serbatoi di calore esterni. Questo tipo di soluzione si è sviluppata per impianti di grande potenza quali centrali termoelettriche ed in particolare per quelle con reattore nucleare. In tal caso il fluido di lavoro è separato dall'atmosfera e questo consente una ottimizzazione nella scelta del fluido di lavoro (ad elevato  $c_p$ ). Ultimamente il crescente interesse nelle tecnologie di combustione a letto fluido con l'utilizzo di combustibili a basso costo come il carbone hanno dato nuovo impulso alla realizzazione di impianti a ciclo chiuso.

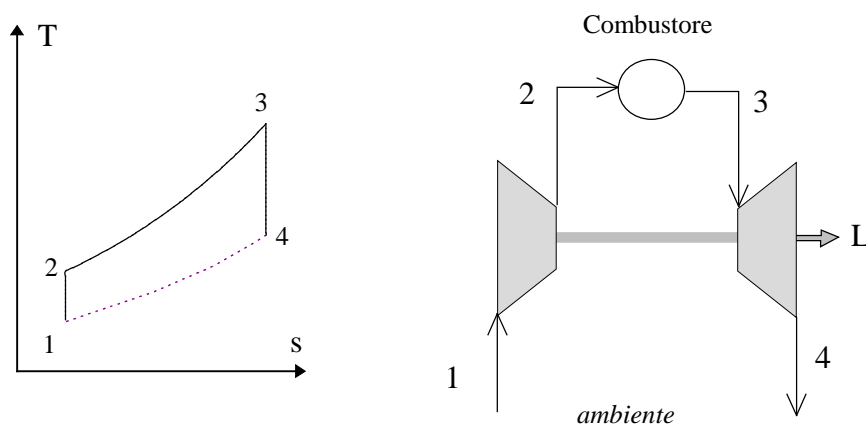


Figura 6.10 Schematizzazioni di un ciclo Joule-Brayton aperto.

Negli impianti a ciclo aperto non è presente lo scambiatore di calore inferiore in quanto si utilizza

come fluido di lavoro l'aria prelevata direttamente dall'ambiente nel quale viene poi scaricato il gas all'uscita dalla turbina. In figura 6.10 è illustrato il ciclo nel piano T-s e lo schema di un impianto in cui è presente, al posto dello scambiatore di calore superiore, un combustore. In questo componente si attua la combustione tra aria e combustibile immesso con un processo a pressione costante che fa aumentare la temperatura del gas.

Lo sviluppo delle turbine a gas a ciclo aperto ha seguito linee diverse dettate da diversi obiettivi:

- in campo aeronautico la necessità di contenere masse ed ingombri ha portato all'adozione di cicli semplici senza rigenerazione caratterizzati da rapporti di compressione piuttosto elevati;
- in campo industriale il ciclo aperto viene utilizzato con bassi valori del rapporto di compressione e con cicli rigenerativi.

Occorre comunque osservare che la maggior parte delle turbine a gas vengono utilizzate nella propulsione a getto degli aeromobili. Gli stessi motori a turboelica e turbojet sono soluzioni che dal punto di vista termodinamico utilizzano un ciclo Joule e hanno una soluzione tecnica molto compatta.

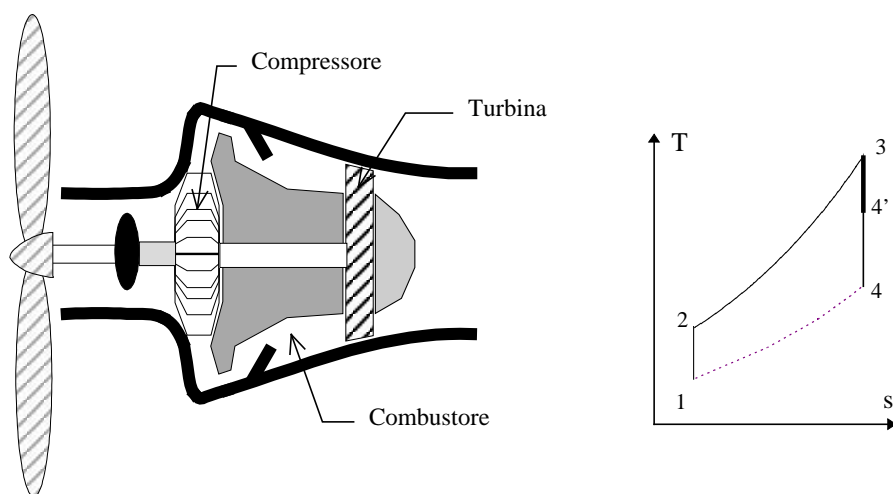


Figura 6.11 Motore a turboelica. Il salto entalpico 3-4 è pari al lavoro prodotto dalla turbina che in parte (3-4') aziona il compressore ed in parte (4'-4) è utilizzato per azionare l'elica del motore.

Nel caso di turboelica (fig. 6.11) la turbina, oltre a far ruotare il compressore, mette in rotazione una elica con cui si realizza la spinta; il suo utilizzo è limitato all'impiego in aeroplani per il trasporto di merci o passeggeri con velocità non elevate ( $<140 \text{ ms}^{-1}$ ).

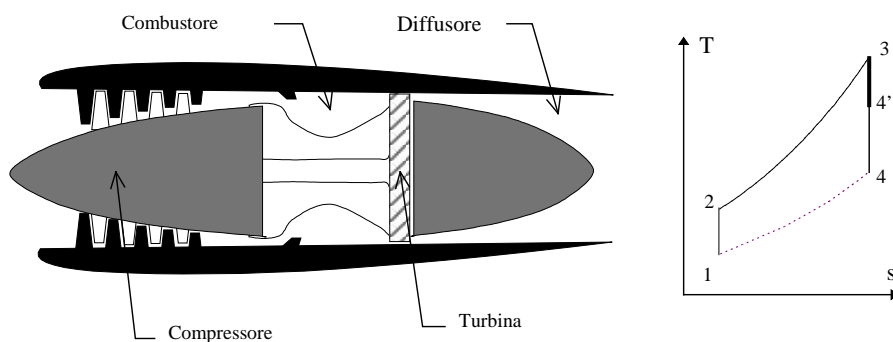


Figura 6.12 Motore a turbojet. Il salto entalpico 3-4' è uguale al salto entalpico 1-2 ed il lavoro prodotto dalla turbina aziona il compressore. Il salto entalpico 4'-4 è utilizzato per aumentare l'energia cinetica del gas in uscita e creare la spinta per il movimento.

Nel caso del turbojet (o turboreattore semplice) (fig. 6.12) il lavoro prodotto dalla turbina serve solo ad azionare il compressore mentre la rimanente parte del salto entalpico dell'espansione 3-4 è utilizzato per accelerare in modo opportuno il gas all'uscita del motore e creare una spinta. Le velocità di volo che vengono raggiunte sono superiori rispetto a quelle ottenute con il turboelica e le applicazioni tipiche sono

questa volta prevalentemente nel campo dell'aviazione militare.

Una importante informazione da riportare è che nelle turbine a gas le temperature massime raggiungibili con le tecnologie oggi disponibili sono normalmente di circa 1300 K negli impianti civili e possono arrivare a 1800 K nel caso di applicazioni militari per le quali si ricorre sia a materiali più pregiati sia a soluzioni più sofisticate per il raffreddamento dei componenti delle pale della turbina.

## 6.5 Ciclo Otto

Questo ciclo rappresenta il modello ideale di funzionamento del motore a scoppio: è un ciclo simmetrico costituito da due trasformazioni isocore e da due trasformazioni isoentropiche che sono realizzate con la successione illustrata in figura 6.13:

- trasformazione 1-2 compressione isoentropica
- trasformazione 2-3 riscaldamento isocoro
- trasformazione 3-4 espansione isoentropica
- trasformazione 4-1 raffreddamento isocoro

La realizzazione di questo ciclo è esclusivamente possibile nel caso di ciclo motore. Come è noto la macchina nella quale praticamente si realizza il ciclo Otto ideale è costituita da un sistema cilindro stantuffo all'interno del quale sono possibili le diverse trasformazioni del ciclo (fig. 6.13) ottenendo quella che viene definito motore alternativo a ciclo Otto a combustione interna. Nel motore a combustione interna il gas è rinnovato ad ogni ciclo ed inoltre cambia composizione chimica durante le trasformazioni e di conseguenza anche il ciclo reale sarà significativamente diverso da quello ideale descritto. Per il ciclo Otto si definisce il rapporto di compressione volumetrico  $r_v$ , come rapporto tra i volumi massimo e minimo del ciclo:

$$r_v = \frac{V_1}{V_2}$$

mentre viene detta cilindrata la differenza tra il volume massimo ed il volume minimo del ciclo, ovvero la cilindrata è il volume spazzato dal pistone nella sua corsa.

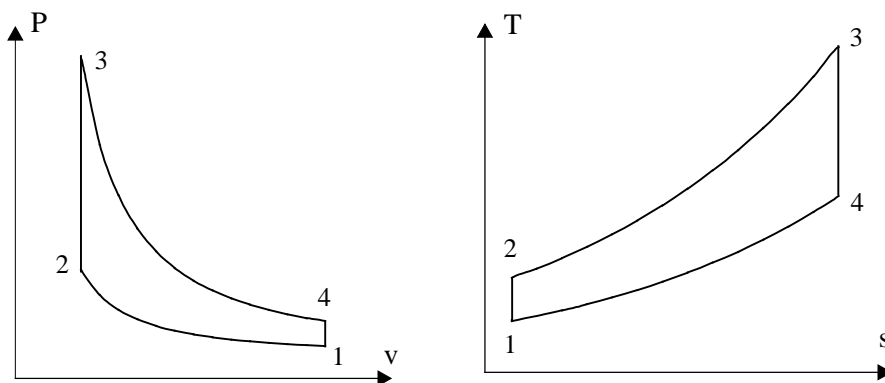


Figura 6.13 Ciclo Otto

Il rendimento del ciclo Otto, può essere determinato con un approccio analogo a quello illustrato per il ciclo Joule-Brayton e si ottiene:

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

ed in funzione del rapporto di compressione volumetrico:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r_v^{k-1}}$$

Nel ciclo Otto ideale il rendimento aumenta all'aumentare del rapporto di compressione volumetrico. Nel ciclo Otto ideale il fluido evolvente è aria, nella pratica è una miscela aria-benzina. In questo caso si hanno valori di  $r_v$  compresi nell'intervallo 6-10 in quanto per valori superiori si raggiungono temperature durante la compressione 1-2 che possono innescare l'accensione spontanea e non voluta della miscela.

Anche in questo caso si può dimostrare che esiste un particolare valore del rapporto di compressione volumetrico per il quale il lavoro specifico prodotto dal ciclo ha un massimo:

$$r_{\text{vopt}} = \left( \frac{T_3}{T_1} \right)^{\frac{1}{2(k-1)}}$$

Nel ciclo Otto reale (fig. 6.14) ci si discosta in modo significativo dalla schematizzazione del ciclo ideale, ottenendo quello che viene detto ciclo indicato, e questo è dovuto sia a limitazioni realizzative che, come già illustrato, alla necessità di rinnovare ad ogni ciclo l'aria immessa nel sistema cilindro-stantuffo. L'accensione della miscela è ottenuta attraverso l'innesco di una scintilla con l'impiego delle cosiddette candele. La macchina nella quale è utilizzato il ciclo Otto è una macchina cilindro-stantuffo ed ha applicazioni prevalentemente in campo automobilistico.

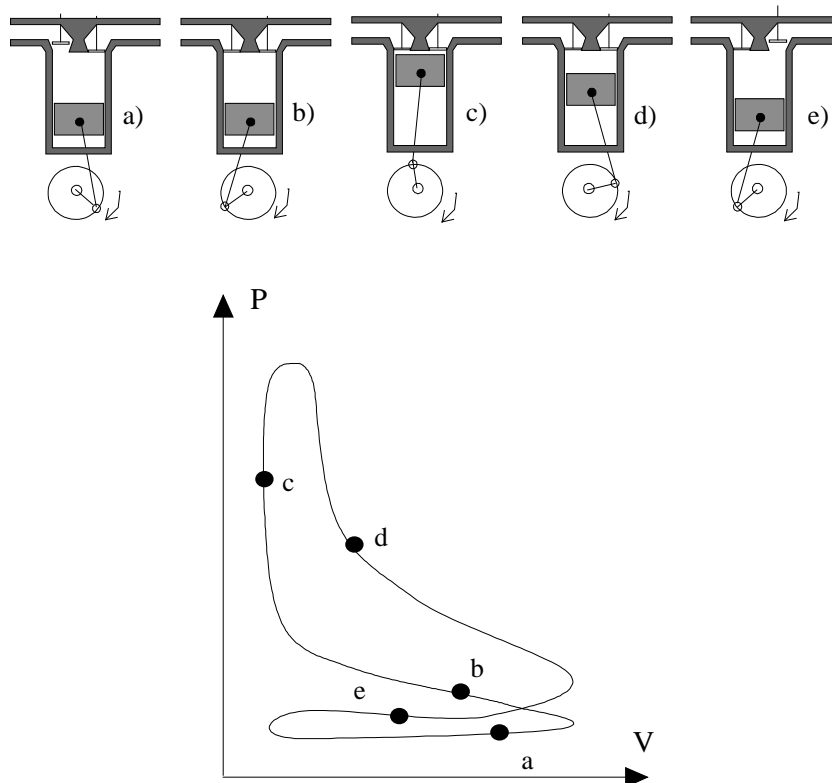


Figura 6.14 Rappresentazione nel piano PV del ciclo indicato, ovvero quello rilevato strumentalmente, e rappresentazione delle diverse fasi del ciclo: a) aspirazione, b) compressione, c) combustione, d) espansione, e) scarico.

Nel motore alternativo a combustione interna l'intervallo di temperatura, entro cui avviene il ciclo, è così ampio che il gas a bassa temperatura da comprimere (stato 1) ha valori di pressione minori di quelli del gas che viene fatto espandere durante la fase 3-4 a parità di variazione di volume e quindi il lavoro prodotto dalla espansione è molto maggiore del lavoro assorbito dalla compressione. Inoltre nei motori alternativi a combustione interna è possibile raggiungere temperature estremamente elevate (sino a 2800 K), proprio perché il moto alternativo fa sì che le parti del motore affacciate alla camera di combustione vengano esposte per tempi brevissimi a temperature elevate e per tempi invece più lunghi a temperature basse ottenendo mediamente temperature compatibili con i materiali con cui è realizzato il sistema cilindro-stantuffo.

## 6.6 Ciclo Diesel

Questo ciclo rappresenta un modello ideale di funzionamento del motore Diesel. A differenza dei cicli già illustrati questo non è un ciclo simmetrico in quanto costituito da due trasformazioni isoentropiche, da una trasformazione isocora e da una trasformazione isobara che sono realizzate con la successione

illustrata in figura 6.15:

- trasformazione 1-2 compressione isoentropica
- trasformazione 2-3 riscaldamento isobaro
- trasformazione 3-4 espansione isoentropica
- trasformazione 4-1 raffreddamento isocoro

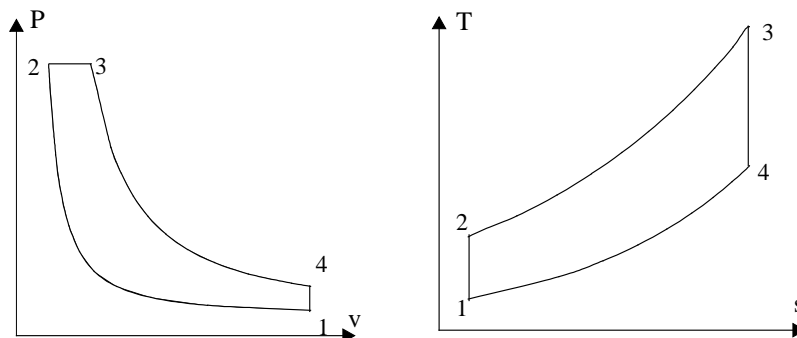


Figura 6.15 Ciclo Diesel

Anche la realizzazione di questo ciclo è esclusivamente possibile nel caso di un ciclo motore e si ricorre anche in questo caso ad una macchina cilindro-stantuffo nella quale viene aspirata aria, mentre il combustibile (gasolio) viene iniettato al termine della fase di compressione. A questo punto l'accensione della miscela è spontanea.

Nella trattazione del ciclo ideale si trascurano i contributi energetici che si hanno durante le fasi di aspirazione e scarico e si introducono inoltre il rapporto di compressione volumetrico  $r$  ed il rapporto di combustione  $z$  rispettivamente definiti come:

$$r = \frac{V_1}{V_2} \quad z = \frac{V_3}{V_2}$$

Con l'introduzione di queste grandezze si può determinare il rendimento del ciclo Diesel ottenendo:

$$\eta = 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)}$$

ed in funzione del rapporto di compressione  $r$  e del rapporto di combustione  $z$  si ottiene:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{k-1}} \frac{1}{k} \frac{(z^k - 1)}{(z - 1)}$$

Il rapporto  $(z^k - 1)/(z - 1)$  tende al valore  $k$  per  $z$  tendente a 1 ed è crescente con  $z$ : segue da ciò che, a parità di rapporto di compressione  $r$ , il rendimento del ciclo Diesel è inferiore al rendimento del ciclo Otto.

I valori comunemente utilizzati per  $r$  nel ciclo Diesel sono compresi tra 12 e 20. Come è già stato osservato ciò è possibile in quanto nella fase 1-2 reale viene compressa aria e non una miscela aria-benzina come nel ciclo Otto.

A causa di questi elevati valori del rapporto di compressione, la struttura del motore deve essere meccanicamente più resistente di quella che si ha per un motore a ciclo Otto.

## 6.7 Altri cicli a gas: Ciclo Stirling e ciclo Ericson

Oltre ai più importanti cicli a gas già illustrati è utile citare altri due importanti cicli termodinamici ideali che, come vedremo, hanno la proprietà di avere rendimenti termodinamici pari a quelli del ciclo di Carnot. Questi due cicli sono noti come ciclo Stirling e ciclo Ericson.

### 6.7.1 Ciclo Stirling

Il ciclo Stirling è un ciclo simmetrico costituito da due trasformazioni isoterme e da due trasformazioni isocore che sono realizzate con la successione illustrata in figura 6.16:

trasformazione 1-2 compressione isoterma  
trasformazione 2-3 riscaldamento isocoro  
trasformazione 3-4 espansione isoterma  
trasformazione 4-1 raffreddamento isocoro

Osservando la rappresentazione del ciclo Stirling sul piano T-s si nota come si ha immissione di calore nella macchina durante le trasformazioni 2-3 e 3-4 mentre si ha cessione al serbatoio inferiore durante le trasformazioni 4-1 e 1-2. Il calore scambiato per unità di massa evolvente nella macchina con i serbatoi è dato dalle relazioni:

$$q_C = c_v(T_3 - T_2) + T_3(s_4 - s_3)$$

$$q_F = c_v(T_4 - T_1) + T_1(s_1 - s_2)$$

Essendo  $T_3 = T_4$  e  $T_1 = T_2$  e nell'ipotesi che  $c_v$  sia funzione solo di T o costante si nota come il calore fornito al ciclo durante la trasformazione 2-3 è pari al calore ceduto dal ciclo, agli stessi livelli di temperatura, durante la trasformazione 4-1.

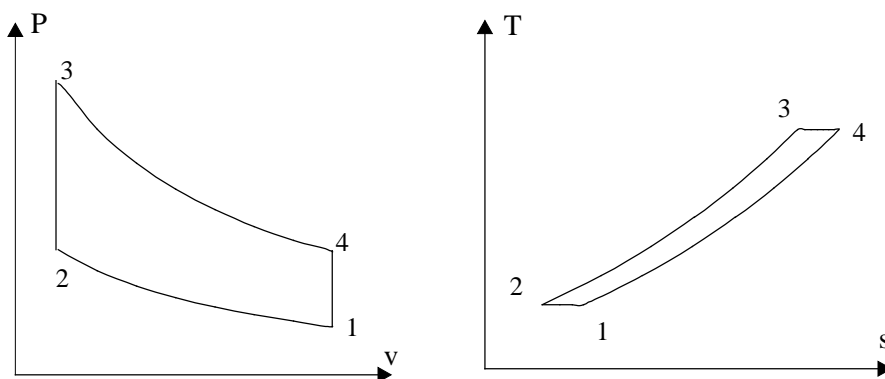


Figura 6.16 Ciclo Stirling

Come per il ciclo Joule-Brayton è quindi possibile effettuare idealmente una rigenerazione totale. In tal caso il fluido che scorre nella macchina scambia calore con i serbatoi esterni solo nelle due trasformazioni isoterme. Ne consegue che il rendimento del ciclo Stirling è:

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

e quindi pari al rendimento di un ciclo di Carnot che opera tra le medesime due sorgenti. Questo risultato non è interessante solo dal punto di vista teorico ma anche perché, mentre non è conveniente realizzare una macchina a ciclo di Carnot, la soluzione con ciclo Stirling è realizzabile con sistemi meccanici particolarmente compatti e operanti con un buon rapporto di compressione. Questi sistemi non sono a combustione interna e pertanto scambiano calore con serbatoi di calore. Per un approfondimento specifico sui motori a ciclo Stirling si consiglia G. Walker, *Stirling Engine*, Oxford University Press, Oxford, 1980.

### 6.7.2 Ciclo Ericson

Il ciclo Ericson è un ciclo simmetrico costituito da due trasformazioni isoterme e da due trasformazioni isobare che sono realizzate con la successione illustrata in figura 6.17:

trasformazione 1-2 compressione isoterma  
trasformazione 2-3 riscaldamento isobaro  
trasformazione 3-4 espansione isoterma  
trasformazione 4-1 raffreddamento isobaro



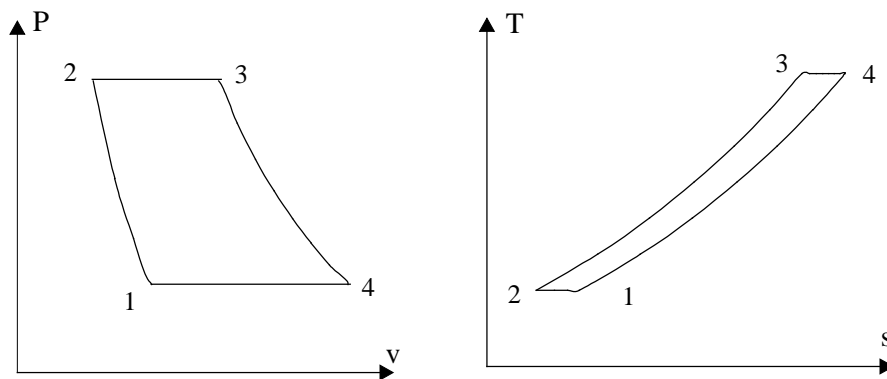


Figura 6.17 Ciclo Ericson

Osservando la rappresentazione del ciclo Ericson sul piano T-s si nota come anche in questo caso sia possibile una rigenerazione totale. In tal caso il fluido che scorre nella macchina scambia calore con i serbatoi esterni solo nelle due trasformazioni isoterme. Ne consegue che anche il rendimento del ciclo Ericson è dato da:

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

e quindi pari al rendimento di un ciclo di Carnot che opera tra le medesime due sorgenti. Questo risultato è, come intuibile, estendibile a qualsiasi trasformazione ciclica simmetrica costituita da due trasformazioni isoterme e da due politropiche generiche.

I cicli di Carnot, Stirling ed Ericson hanno il medesimo rendimento a parità di temperature massima e minima e con l'ipotesi di ciclo Stirling ed Ericson con rigenerazione totale. E' interessante capire come varia il lavoro specifico prodotto dal ciclo mantenendo fissati anche i valori della pressione massima e minima del ciclo. Si può dimostrare in questo caso che il lavoro prodotto risulta massimo per il ciclo Ericson e minimo per il ciclo di Carnot. Lavoro utile ridotto prodotto da un ciclo per fissate condizioni operative del fluido significa ridotta differenza tra lavoro tecnico di espansione e di compressione. Ciò, nei casi pratici, determina una forte dipendenza del rendimento del ciclo dai rendimenti isoentropici della turbina e del compressore, ed una modesta riduzione di questi rendimenti può ridurre significativamente il lavoro utile prodotto.

## 6.8 Cicli frigoriferi a gas

I cicli a gas fino ad ora illustrati erano intesi essere percorsi, nella rappresentazione nel piano T-s e P-v, in senso orario e quindi con una successione di trasformazioni che aveva come risultato ultimo la produzione di lavoro. In linea di principio potrebbe essere possibile utilizzare tali cicli in macchine frigorifere avendo quindi come obiettivo il trasferimento di calore dal serbatoio a temperatura inferiore al serbatoio a temperatura superiore. Appare facilmente intuibile che i cicli realizzati con motori a combustione interna (Otto, Diesel e Joule-Brayton aperto) non consentono tale utilizzo e pertanto l'applicazione come ciclo inverso è teoricamente limitata ai cicli di Carnot, Joule-Brayton, Stirling ed Ericson.

Per quanto riguarda il ciclo di Carnot inverso si tralascia la sua trattazione e analisi in quanto, in pratica, gli svantaggi dovuti all'applicazione del ciclo di Carnot inverso sono analoghi agli svantaggi illustrati per il ciclo di Carnot motore limitando quindi l'interesse per questo sistema ad una analisi teorica. Un discorso analogo vale per i cicli Stirling ed Ericson quindi, in definitiva, si illustrerà solamente il ciclo Joule-Brayton inverso il cui impiego è frequente in particolari impianti.

### 6.8.1 Ciclo Joule-Brayton inverso

La sua applicazione è relativamente diffusa negli impianti frigoriferi industriali di grandi dimensioni.

Come è noto questo ciclo è un ciclo simmetrico costituito da due trasformazioni isobare e due trasformazioni adiabatiche (Fig. 6.18) che nel caso di ciclo ideale sono da considerarsi trasformazioni

quasi-statiche:

- trasformazione 1-2 riscaldamento isobaro;
- trasformazione 2-3 compressione isoentropica;
- trasformazione 3-4 raffreddamento isobaro;
- trasformazione 4-1 espansione isoentropica.

I componenti essenziali di un impianto con ciclo Joule-Brayton inverso sono identici a quelli del corrispondente ciclo motore: si avrà uno scambiatore di calore (1-2), un compressore (2-3), uno scambiatore di calore (3-4) ed una turbina (4-1). L'utilizzo di questo sistema non è limitato alla macchina frigorifera intesa in senso stretto, ma viene anche utilizzato come pompa di calore, ed a soluzioni impiantistiche che prevedono sia il ciclo chiuso sia il ciclo aperto (senza lo scambiatore freddo). Nella trattazione che segue si farà riferimento solo alla soluzione come macchina frigorifera a ciclo chiuso.

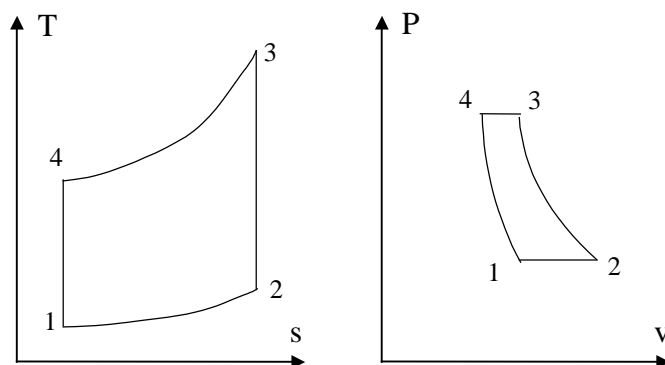


Figura 6.18 Rappresentazione del ciclo Joule-Brayton inverso nei piani T-s e P-v

L'efficienza frigorifera  $\varepsilon$  del ciclo Joule-Brayton inverso può essere determinata con la relazione:

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_F}{\dot{Q}_C - \dot{Q}_F}$$

Con l'ipotesi che il fluido di lavoro sia un gas perfetto si ha:

$$\dot{Q}_F = \dot{m} c_p (T_2 - T_1)$$

$$\dot{Q}_C = \dot{m} c_p (T_3 - T_4)$$

e pertanto l'efficienza frigorifera è data dalla relazione:

$$\varepsilon = \frac{(T_2 - T_1)}{(T_3 - T_4) - (T_2 - T_1)}$$

Sviluppando questa relazione e sfruttando le proprietà dei cicli simmetrici si ha:

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

ed introducendo il rapporto di compressione si ha:

$$\varepsilon = \frac{1}{r_p^{\frac{k-1}{k}} - 1}$$

Questa relazione mette in evidenza come l'efficienza frigorifera del ciclo Joule-Brayton inverso è funzione solo del rapporto di compressione ed aumenta al ridursi di questo rapporto. Per contro una riduzione del rapporto di compressione comporta un aumento delle dimensioni dell'impianto per i maggiori volumi specifici del gas al punto da rendere svantaggiosa questa soluzione.

Un miglioramento dell'efficienza frigorifera del ciclo Joule-Brayton inverso può essere ottenuta con l'impiego della rigenerazione.

## 6.9 Problemi

1. Ricavare la relazione che esprime il rendimento del ciclo Otto in funzione del rapporto di compressione volumetrico.
2. La pressione e la temperatura all'inizio della compressione in un ciclo Otto ad aria sono  $P_1 = 101 \text{ kPa}$  e  $T_1 = 300 \text{ K}$ . Il rapporto di compressione è  $r = 8$ . Durante la combustione viene ceduto al fluido una quantità di calore  $Q_C = 2000 \text{ kJ/kg}$ . Determinare il rendimento del ciclo e la massima temperatura raggiunta.  
(R. 0.565; 3480 K)
3. La pressione e la temperatura all'inizio della compressione in un ciclo Diesel ad aria sono  $P_1 = 101 \text{ kPa}$  e  $T_1 = 300 \text{ K}$ . Il rapporto di compressione è  $r = 15$ . Durante la combustione viene ceduto al fluido una quantità di calore  $Q_C = 2000 \text{ kJ/kg}$ . Determinare il rendimento del ciclo e la massima temperatura raggiunta.  
(R. 0.548; 2878 K)
4. Un impianto a ciclo Joule-Brayton opera utilizzando aria come gas ed è realizzando con temperatura massima del ciclo  $T_{\max} = 1150 \text{ K}$ , temperatura minima  $T_{\min} = 300 \text{ K}$ , pressione massima  $P_{\max} = 505 \text{ kPa}$ , pressione minima  $P_{\min} = 101 \text{ kPa}$ . Determinare il rendimento del ciclo, il lavoro assorbito dal compressore, quello prodotto dalla turbina e la portata di gas per avere una potenza utile di 1 MW. (R. 0.369; 175.7 kJ/kg; 425.6 kJ/kg; 14.4 kg/h)
5. Si consideri un impianto a ciclo Joule-Brayton pari a quello proposto nel Problema 3 ma con l'ipotesi che la turbina abbia un rendimento isoentropico di espansione  $\eta_T = 0.85$  mentre il compressore ha un rendimento isoentropico di compressione  $\eta_C = 0.80$ . Determinare il rendimento del ciclo, il lavoro assorbito dal compressore, quello prodotto dalla turbina e la portata di gas per avere una potenza utile di 1 MW.  
(R. 0.224; 219.8 kJ/kg; 361.7 kJ/kg; 25.37 kg/h)
6. In un impianto per la produzione di potenza a turbina a gas si utilizza un ciclo Joule-Brayton con rigenerazione. Il ciclo è ideale e realizzato utilizzando come fluido di lavoro aria (gas perfetto biatomico di massa molare  $M_m = 29 \text{ kg/kmole}$ ). L'aria entra nel compressore ad una pressione  $P_1 = 1 \text{ bar}$  e temperatura  $T_1 = 15^\circ \text{C}$ ; il rapporto di compressione è  $r = 6$  mentre la temperatura massima del ciclo è  $T_3 = 950^\circ \text{C}$ . Si chiede di determinare il lavoro prodotto dal ciclo e il rendimento del ciclo rigenerativo. (R. 298.5 kJ/kg, 0.607)

## 7. Il formalismo termodinamico

### 7.1 Premessa

Nello studio della termodinamica si sono usate inizialmente le grandezze intensive temperatura  $T$  e pressione  $P$  nonché la estensiva specifica volume specifico  $v$ .

Questa scelta è di fatto obbligata in quanto queste grandezze, di cui abbiamo istintiva percezione, sono suscettibili di determinazione sperimentale ed atte a descrivere lo stato del sistema all'equilibrio (quantità o grandezze o funzioni o parametri di stato).

Si è poi affermata l'evidenza sperimentale che tra queste tre grandezze adottate per descrivere lo stato di un sistema semplice all'equilibrio esiste una relazione esprimibile genericamente come:

$$f(P, v, T) = 0$$

relazione formulabile esplicitamente solo in casi semplici come, ad esempio, il gas ideale, ma comunque e sempre esistente anche se non nota.

Inoltre il primo ed il secondo principio della termodinamica hanno reso possibile l'introduzione di altre due grandezze di stato non misurabili sperimentalmente (l'energia interna  $u$  e l'entropia  $s$ ), le cui variazioni sono però molto importanti perché rappresentative di particolari trasformazioni del sistema termodinamico.

Per ragioni di convenienza si sono definite anche altre funzioni ausiliarie misurabili quali il coefficiente di dilatazione isobara  $\beta$ , il coefficiente di comprimibilità isoterma  $K_T$ , l'entalpia specifica  $h$  ed i calori specifici a volume costante  $c_v$  ed a pressione costante  $c_p$ .

Il formalismo termodinamico consentirà di stabilire relazioni tra queste grandezze di stato e consentirà di introdurne di nuove.

Prima di illustrare il metodo adottato è utile ricordare gli obiettivi della termodinamica ingegneristica.

L'obiettivo cui certamente tende la termodinamica è la soluzione dei due problemi fondamentali:

- stabilire relazioni tra le funzioni di stato all'equilibrio ed anche stabilire relazioni tra le variabili delle funzioni di stato all'equilibrio;
- stabilire relazioni tra variazione delle funzioni di stato ed energia (calore e/o lavoro) scambiata al contorno del sistema.

Lo strumento indispensabile è la riorganizzazione di quanto esposto in una struttura logica deduttiva: in questo modo sarà possibile elaborare qualsiasi espressione derivata dai principi, sviluppando relazioni alternative di uguale contenuto informativo ma nelle quali compaiono variabili di stato più maneggevoli. Il formalismo termodinamico utilizza a tal fine alcuni teoremi di analisi matematica.

#### 7.1.1 Richiami di analisi matematica

Se  $x$ ,  $y$ ,  $z$  sono funzioni derivabili, si potrà scrivere:

$$\begin{aligned} y &= y(x) & \frac{dy}{dx} &= \frac{1}{\frac{dx}{dy}} \\ \begin{cases} y = y(x) \\ x = x(z) \end{cases} & & \frac{dy}{dz} &= \frac{dy}{dx} \frac{dx}{dz} \end{aligned}$$

$$\begin{cases} y = y(x) \\ z = z(x) \end{cases} \quad \frac{dy}{dz} = \frac{\frac{dy}{dx}}{\frac{dz}{dx}}$$

Se  $y = y(x, z)$  è una funzione continua con le sue derivate nel campo considerato delle variabili  $(x, z)$  allora si ha:

$$dy = \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz$$

ed anche:

$$\left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = - \frac{\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y}{\left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x} \quad \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = - \frac{\left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y}{\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z}$$

L'espressione differenziale  $Pdx + Qdy$  è un differenziale esatto ovvero è il differenziale di  $z = z(x, y)$  solo se:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial y} \right) = \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right)$$

Se  $y$  è una funzione composta

$$y = y(x, z) \quad g = g(x, z) \quad r = r(x, z)$$

si può scrivere

$$y = y(g(x, z), r(x, z))$$

e di conseguenza:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z &= \left( \frac{\partial y}{\partial g} \right)_r \left( \frac{\partial g}{\partial x} \right)_z + \left( \frac{\partial y}{\partial r} \right)_g \left( \frac{\partial r}{\partial x} \right)_z \\ \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x &= \left( \frac{\partial y}{\partial g} \right)_r \left( \frac{\partial g}{\partial z} \right)_x + \left( \frac{\partial y}{\partial r} \right)_g \left( \frac{\partial r}{\partial z} \right)_x \end{aligned}$$

Le formule di derivazione delle funzioni composte sono utili nel trasformare le derivate da un gruppo di variabili all'altro.

Si consideri la forma differenziale della funzione  $y = y(a, b, \dots, n)$ , funzione di  $n$  variabili:

$$dy = A da + B db + \dots + N dn$$

in cui:

$$\begin{aligned} A &= \left( \frac{\partial y}{\partial a} \right)_{b, \dots, n} & A &= A(a, b, \dots, n) \\ B &= \left( \frac{\partial y}{\partial b} \right)_{a, \dots, n} & B &= B(a, b, \dots, n) \\ &\dots\dots & & \\ N &= \left( \frac{\partial y}{\partial n} \right)_{a, b, \dots} & N &= N(a, b, \dots, n) \end{aligned}$$

Il metodo matematico delle trasformate di Legendre permette di stabilire  $2^n - 1$  funzioni trasformate  $T$ . Esse sono:

$$\begin{aligned} T_1 &= T_1(A, b, \dots, n) = y - Aa \\ T_2 &= T_2(a, B, \dots, n) = y - Bb \\ T_n &= T_n(a, b, \dots, N) = y - Nn \\ T_{1,2} &= T_{1,2}(A, B, \dots, n) = y - Aa - Bb \\ T_{1,n} &= T_{1,n}(A, b, \dots, N) = y - Aa - Nn \\ T_{2,n} &= T_{2,n}(a, B, \dots, N) = y - Bb - Nn \\ T_{1,2,n} &= T_{1,2,n}(A, B, \dots, N) = y - Aa - Bb - Nn \end{aligned}$$

In definitiva il metodo fornisce un formulario per la definizione di un gruppo di nuove possibili funzioni, e precisamente  $2^n - 1$ , coerenti con l'equazione differenziale da cui derivano e aventi lo stesso contenuto informativo. Le nuove funzioni hanno una o più variabili sostituite con le rispettive coniugate: nel caso esaminato  $A, B$  e  $N$  al posto di  $a, b$  e  $n$ . Le funzioni trasformate godono della proprietà che la loro derivata rispetto alla nuova variabile fornisce la variabile trasformata:

$$\left( \frac{\partial T_1}{\partial A} \right)_{b, \dots, n} = a$$

ed inoltre

$$\left(\frac{\partial T_1}{\partial b}\right)_{A,\dots,n} = B$$

$$\left(\frac{\partial T_1}{\partial n}\right)_{A,b,\dots} = N$$

## 7.2 La struttura della termodinamica: i potenziali termodinamici

Utilizzando le regole ed i teoremi dell'analisi matematica appena esposti si sviluppa una procedura detta "formalismo termodinamico" volta, come si è già detto, alla ricerca di rappresentazioni alternative di uguale contenuto informativo, in cui compaiono variabili misurabili.

Il metodo matematico delle trasformate di Legendre permette di trovare nuove e diverse relazioni tra le variabili indipendenti a partire dalla equazione somma del primo e del secondo principio che rappresenta la relazione con il massimo contenuto informativo termodinamico. In forma differenziale è:

$$du = Tds - Pdv$$

In essa l'energia interna  $u$  risulta funzione dell'entropia  $s$  e del volume specifico  $v$ , essendo temperatura  $T$  e pressione  $P$  grandezze coniugate. Di conseguenza, per essere  $n = 2$ , le funzioni trasformate dell'energia interna saranno pari a tre:  $N = 2^n - 1$ .

Secondo il metodo descritto sarà possibile istituire nuove funzioni per le quali le variabili precedenti siano sostituite dalle rispettive coniugate:

$$u = u(s, v)$$

$$T_1 = T_1(P, s) = u + Pv = h \quad \text{funzione entalpia}$$

$$T_2 = T_2(v, T) = u - Ts = f \quad \text{funzione di Helmholtz}$$

$$T_{1,2} = T_{1,2}(T, P) = u - Ts + Pv = g \quad \text{funzione di Gibbs}$$

Esse sono chiamate potenziali termodinamici.

### 7.2.1 L'energia interna

Poiché la funzione  $u$  è da considerarsi continua con le sue derivate prime, nel campo considerato delle variabili  $s$  e  $v$  si può scrivere:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv$$

che confrontata con la

$$du = Tds - Pdv$$

mostra che temperatura e pressione sono interpretabili come derivate parziali dell'energia intera, mentre entropia e volume specifico svolgono il ruolo di variabili naturali dell'energia:

$$u = u(s, v)$$

La precedente equazione differenziale, valida per il sistema semplice, rispetta tutti i postulati e le ipotesi termodinamiche e di conseguenza l'equazione  $u = u(s, v)$  merita il nome di equazione fondamentale. Da essa infatti, se fosse nota la relazione funzionale che la collega alle sue variabili naturali, si potrebbero dedurre tutte le proprietà termodinamiche della sostanza costituente il sistema termodinamico.

Riassumendo, dalla equazione fondamentale:

$$u = u(s, v)$$

si ricavano le equazioni di stato:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T \quad T = f(s, v)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P \quad P = f(s, v)$$

Le derivate seconde consentono di determinare:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right)_v &= \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = f(s, v) \\ \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_s &= \left(-\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = f(s, v) \\ \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}\right) &= \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \\ \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s}\right) &= \left(-\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v\end{aligned}$$

ovvero, per il teorema di Schwartz:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = \left(-\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v$$

Questa relazione e le corrispondenti relazioni di uguaglianza tra le derivate seconde miste dei potenziali termodinamici che saranno ricavate in seguito, prendono il nome di relazioni di Maxwell.

### 7.2.2 L'entalpia

L'entalpia, già introdotta in precedenza, risulta la funzione trasformata dell'energia in cui la pressione compare come variabile indipendente al posto del volume. Essa è generalmente indicata con la lettera  $h$  ed è dimensionalmente una energia specifica. Per essere funzione trasformata di  $u$  sarà:

$$h = u + Pv$$

e le sue variabili naturali sono l'entropia  $s$  e la pressione  $P$ , mentre il suo differenziale risulta:

$$dh = Tds + vdP$$

Esso permette di interpretare  $T$  e  $v$  come derivate parziali dell'entalpia rispetto alle sue variabili naturali. Le relazioni funzionali tra le variabili  $T$  e  $v$  e le variabili  $s$ ,  $P$  della funzione entalpia sono:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P &= T & T &= f(s, P) \\ \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s &= v & v &= f(s, P)\end{aligned}$$

e sono chiamate equazioni di stato.

Le equazioni alle derivate seconde sono:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s^2}\right)_P &= \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_P = f(s, P) \\ \left(\frac{\partial^2 h}{\partial P^2}\right)_s &= \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s = f(s, P) \\ \left(\frac{\partial^2 h}{\partial s \partial P}\right) &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = f(s, P) \\ \left(\frac{\partial^2 h}{\partial P \partial s}\right) &= \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P = f(s, P)\end{aligned}$$

ovvero, per il teorema di Schwartz:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P$$

Questa relazione prende il nome di relazione di Maxwell.

### 7.2.3 La funzione di Helmholtz

La funzione di Helmholtz è la funzione trasformata dell'energia rispetto all'entropia, la quale viene sostituita dalla nuova variabile indipendente temperatura. Essa viene generalmente indicata con la lettera

$f$  ed è dimensionalmente una energia specifica. Per essere funzione trasformata di  $u$  sarà:

$$f = u - Ts$$

La funzione di Helmholtz risulta perciò essere funzione di temperatura e volume:

$$f = f(T, v) \quad \text{equazione fondamentale}$$

ed il suo differenziale:

$$df = -sdT - Pd v$$

permette di interpretare  $s$  e  $P$  come derivate parziali della funzione di Helmholtz rispetto alle sue variabili naturali. Le relazioni funzionali tra le variabili  $s$  e  $P$  e le variabili  $T$ ,  $v$  della funzione di Helmholtz sono:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_v = -s \quad -s = f(T, v)$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = -P \quad -P = f(T, v)$$

e vengono chiamate equazioni di stato.

Le equazioni alle derivate seconde sono:

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right) = \left( -\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = f(T, v)$$

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right) = \left( -\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = f(T, v)$$

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial v} \right) = \left( -\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = f(T, v)$$

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial v \partial T} \right) = \left( -\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = f(T, v)$$

ovvero, per il teorema di Schwartz:

$$\left( -\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left( -\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

Questa relazione prende il nome di relazione di Maxwell.

#### 7.2.4 La funzione di Gibbs

La funzione di Gibbs è la funzione trasformata dell'energia rispetto all'entropia ed al volume specifico, nella quale temperatura e pressione compaiono come variabili indipendenti. Essa viene generalmente indicata con la lettera  $g$  ed è dimensionalmente una energia specifica. Per essere funzione trasformata di  $u$  sarà:

$$g = u - Ts + Pv$$

La funzione di Gibbs risulta perciò essere funzione di temperatura e pressione:

$$g = g(T, P) \quad \text{equazione fondamentale}$$

ed il suo differenziale:

$$dg = -sdT + v dP$$

permette di interpretare  $s$  e  $v$  come derivate parziali della funzione di Gibbs rispetto alle sue variabili naturali:

$$s = -\left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_P \quad v = \left( \frac{\partial g}{\partial P} \right)_T$$

Le relazioni funzionali tra le variabili  $s$  e  $v$  e le variabili  $T$ ,  $P$  della funzione di Gibbs:

$$s = s(T, P) \quad v = v(T, P)$$

vengono chiamate equazioni di stato.

Le equazioni alle derivate seconde sono:



$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right) = \left(-\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = f(T, P)$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2}\right) = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = f(T, P)$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P}\right) = \left(-\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = f(T, P)$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial P \partial T}\right) = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = f(T, P)$$

ovvero, per il teorema di Schwartz:

$$\left(-\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

Questa relazione prende il nome di relazione di Maxwell.

### 7.3 I coefficienti termodinamici

La struttura termodinamica può allora essere vista come una struttura piramidale al cui vertice sta il potenziale termodinamico legato alle sue variabili naturali nell'equazione fondamentale.

Da questa discendono due derivate prime legate funzionalmente alle stesse variabili nelle equazioni di stato, la cui conoscenza equivale, a meno delle costanti di integrazione, a quella dell'equazione fondamentale.

L'ulteriore operazione di derivazione dà luogo a tre derivate seconde, anch'esse legate funzionalmente alle variabili naturali in equazioni che hanno complessivamente lo stesso contenuto informativo dell'equazione fondamentale da cui sono tratte.

Le derivate prime e seconde hanno ben preciso significato fisico, essendo le prime variabili termodinamiche e le seconde coefficienti termodinamici, spesso accessibili alla misura.

La termodinamica sperimentale si occupa della determinazione di questi coefficienti ed i dati di laboratorio sono reperibili in letteratura sotto forma di grafici e tabelle.

Tra i coefficienti termodinamici si possono citare:

$$c_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \quad \text{calore specifico a pressione costante}$$

$$c_V = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V \quad \text{calore specifico a volume costante}$$

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad \text{coefficiente di dilatazione isobara}$$

$$K_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \quad \text{coefficiente di comprimibilità isoterma}$$

$$k_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s \quad \text{coefficiente di comprimibilità isoentropico}$$

Si osservi che la conoscenza di tre coefficienti termodinamici in funzione delle loro variabili naturali equivale, dal punto di vista del contenuto informativo, alla conoscenza dell'equazione di stato.

Tra questi coefficienti i più frequentemente utilizzati sono  $\beta$ ,  $K_T$  e  $c_P$ . I primi due coefficienti derivano da una delle due equazioni di stato nella rappresentazione di Gibbs e precisamente:

$$v = v(T, P)$$

da cui si ricava:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \beta v$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -K_T v$$

mentre utilizzando la prima delle derivate seconde riportate si ricava:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial T}\right) = -\frac{c_P}{T}$$

In definitiva si può concludere che sebbene il metodo non consenta di fatto la ricostruzione delle equazioni fondamentali, esso consente però di esprimere, attraverso i coefficienti termodinamici sperimentalmente noti, qualsiasi relazione termodinamica di minor contenuto informativo.

## 7.4 Il metodo pratico

Il metodo si basa sull'osservazione che la coppia delle variabili naturali proprie di ciascun potenziale appartiene al gruppo delle quattro quantità  $P$ ,  $v$ ,  $T$ ,  $s$ .

Infatti:

$$u = u(s, v) \quad h = h(s, P) \quad f = f(T, v) \quad g = g(T, P)$$

Di esse solo l'entropia non è direttamente misurabile.

E' perciò possibile a partire da una qualsiasi derivata parziale contenente uno o più potenziali termodinamici arrivare ad una espressione contenente soltanto le quattro variabili citate o le loro derivate.

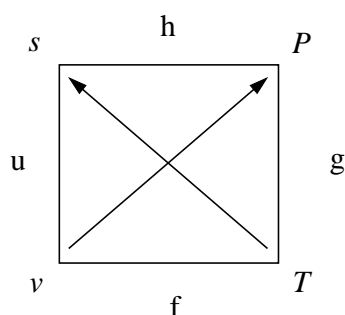


Figura 7.1 Quadrato di Maxwell

Eliminata l'entropia (con i metodi che verranno indicati) si ottiene una espressione che contiene solo quantità sperimentalmente misurabili.

Si utilizzeranno sia le regole dell'analisi matematica sia le già citate relazioni di eguaglianza delle derivate seconde miste dei potenziali termodinamici.

In particolare viene qua di seguito citato un metodo mnemonico che permette di ricavare con facilità le quattro relazioni di eguaglianza alle derivate seconde miste dei potenziali termodinamici dette relazioni di Maxwell.

Su due vertici adiacenti di un quadrato vengono portate le due grandezze estensive entropia  $s$  e volume specifico  $v$ , sui vertici opposti le due intensive coniugate temperatura  $T$  e pressione  $P$  (fig. 7.1).

La regola stabilisce che la derivata parziale venga costruita utilizzando successivamente le tre variabili che si incontrano percorrendo il quadrato in senso orario: essa sarà uguale alla derivata che si ottiene partendo dal vertice adiacente e procedendo nel senso opposto.

Due frecce orientate permettono inoltre di stabilire identità o discordanza di segno: le due derivate hanno lo stesso segno se l'operazione ha termine o sui due piedi o sulle due punte delle frecce.

Un esempio consentirà di meglio comprendere l'utilizzo del quadrato di Maxwell:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$$

Su ogni lato è inoltre riportato il potenziale termodinamico le cui variabili naturali sono segnate sui vertici. Questa disposizione permette di ricostruire facilmente le espressioni differenziali:

$$du = \dots ds \dots dv \quad s \text{ e } v \text{ sono le variabili naturali}$$

$$du = Tds - Pd v \quad T \text{ e } P \text{ sono le grandezze coniugate}$$

$$du = +Tds - Pd v \quad \text{il segno è positivo se la variabile naturale è sulla punta della freccia}$$

Si ricordi inoltre che la derivata contenente due o tre potenziali può sempre ridursi ad una combinazione di derivate contenente un solo potenziale utilizzando le regole di funzione di funzione.

Il procedimento consigliato per la trasformazione delle derivate parziali in combinazioni di grandezze e di derivate delle grandezze direttamente misurabili, può essere così riassunto:

- ◆ utilizzare le regole di funzione di funzione per trasformare la derivata parziale a più potenziali in una combinazione di derivate a un solo potenziale;
- ◆ portare il potenziale al numeratore utilizzando le regole di analisi;
- ◆ sostituire al differenziale del potenziale l'espressione in funzione delle sue variabili naturali: in questo modo la derivata sarà espressa in funzione delle grandezze  $P$ ,  $v$ ,  $T$ ,  $s$ ;
- ◆ eliminare dalle derivate l'entropia, se possibile attraverso una relazione di Maxwell oppure come calore specifico a pressione o a volume costante, moltiplicando e dividendo, se necessario, per  $dT$ .

Avendo eseguito le operazioni indicate, si otterrà una espressione contenente soltanto grandezze misurabili, le loro derivate e i coefficienti termodinamici sperimentalmente misurabili quali  $c_p$  o  $c_v$ .

Le derivate parziali possono essere calcolate ove sia nota la relazione  $f(P,v,T)=0$  (equazione di stato), oppure sostituite da coefficienti termodinamici riportati nelle tabelle, quali  $\beta$  e  $K_T$ .

Ad esempio, nel caso semplice di un gas ideale di cui è nota l'equazione di stato, si ha:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{R^*T}{P}\right)}{\partial P}\right)_T = -\frac{R^*T}{P^2} = -\frac{v}{P}$$

La possibilità di ridurre qualsivoglia derivata parziale ad una espressione contenente soltanto quantità misurabili, offre grandi possibilità pratiche in quanto le derivate parziali altro non sono che l'espressione matematica di un fatto fisico. Ad esempio l'espressione matematica:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$$

sta' a significare di quanto varia l'entropia al variare del volume quando si mantenga costante la temperatura. In questo caso, dal quadrato di Maxwell si ha:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

Se si aggiunge l'ipotesi di gas perfetto si ottiene:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R^*}{v}$$

ed in definitiva:

$$ds = \frac{R^*}{v} dv$$

che integrata consente di ricavare la relazione:

$$s = s_0 + R^* \ln \frac{v}{v_0}$$

## 7.5 Alcune applicazioni del metodo

Tra le possibili utilizzazioni del formalismo termodinamico al fine di ottenere relazioni equivalenti di grande interesse e di pratico impiego si citeranno i casi seguenti:

1. calcolo del coefficiente di laminazione isoentalpica o coefficiente di Joule-Thompson;
2. relazione tra la pressione e la temperatura di transizione di fase o equazione di Clausius-Clapeyron;
3. calcolo della relazione generale tra i calori specifici  $c_p$  e  $c_v$ ;
4. la espansione libera di un gas (esperienza di Joule);
5. le condizioni di stabilità dell'equilibrio termodinamico.

### 7.5.1 Il coefficiente di Joule-Thompson

Il coefficiente di Joule-Thompson trova impiego nello studio della laminazione di gas e vapori ed in particolare nella liquefazione dei gas per l'ottenimento di bassissime temperature (criogenia). Il processo di laminazione si ottiene inserendo una resistenza meccanica (valvola o strozzatura o setto poroso) in un circuito in cui circola un fluido.

Dal primo principio per i sistemi aperti applicato tra monte e valle della valvola nell'ipotesi di regime stazionario, processo adiabatico e variazioni di energia cinetica e potenziale nulle si ricava, come già illustrato nel § 5.5.4, che il processo di laminazione è isoentalpico ed internamente irreversibile (processo dissipativo) accompagnato da una caduta di pressione. Infatti, dalla relazione:

$$dh = Tds + vdP = 0$$

essendo  $Tds > 0$  ne consegue che  $vdP < 0$  ovvero durante il processo si ha una riduzione di pressione ( $dP < 0$ ).

Il coefficiente di Joule-Thompson permette di calcolare la relazione tra la caduta di pressione e la variazione di temperatura.

Si intende qui sviluppare il calcolo al fine di avere una espressione che contiene solo quantità misurabili.

Il coefficiente di Joule-Thompson è definito come:

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

e facendo ricorso alle regole di analisi enunciate e alla definizione dei coefficienti termodinamici si può ottenere:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = - \frac{\left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T}{\left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P}$$

essendo poi:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T &= \left( \frac{Tds + vdP}{\partial P} \right)_T = T \left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T + v \\ \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P &= \left( \frac{Tds + vdP}{\partial T} \right)_P = c_p \end{aligned}$$

Dalle relazioni di Maxwell si ricava:

$$\left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = -\beta v$$

e quindi si trova l'espressione del coefficiente di Joule-Thompson in funzione dei coefficienti termodinamici e di grandezze misurabili:

$$\mu = \frac{v(\beta T - 1)}{c_p}$$

Nel caso di un gas reale possono essere rappresentate su un diagramma di stato T-P le curve ad entalpia costante. In figura 7.2 sono rappresentate le isoentalpiche per due diversi gas: il coefficiente di Joule-Thompson è per definizione un coefficiente funzione dello stato del sistema ed è geometricamente rappresentato dalla tangente alla linea isoentalpica nel diagramma T-P.

La temperatura per cui tale coefficiente si annulla prende in nome di temperatura di inversione. Osservando ancora la figura 7.2 si nota come la linea, luogo delle temperature di inversione, divida lo spazio termodinamico in due zone: la zona cosiddetta di raffreddamento nella quale il coefficiente di

Joule-Thompson è positivo e quindi ad una espansione isoentalpica corrisponde un raffreddamento della sostanza; la zona cosiddetta di riscaldamento nella quale il coefficiente di Joule-Thompson assume un valore negativo cui fisicamente si associa il riscaldamento della sostanza a seguito della espansione.

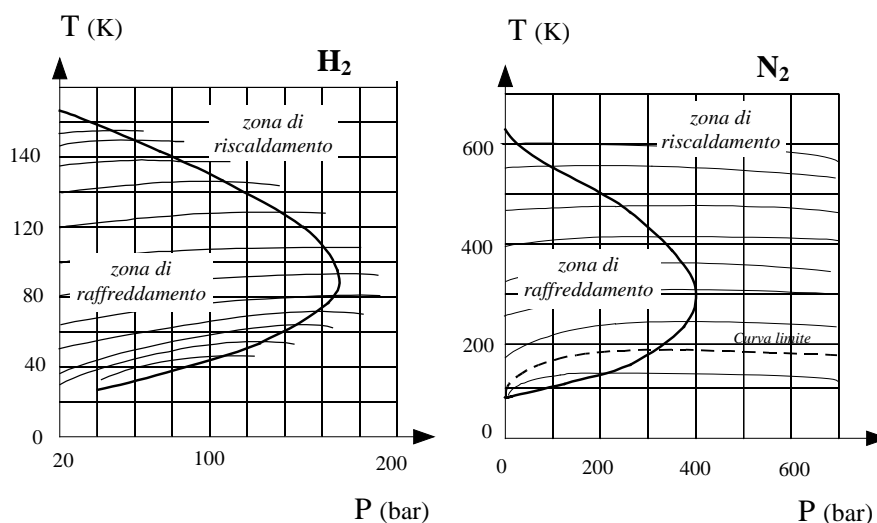


Figure 7.2 Isoentalpiche nel piano T-P per idrogeno ed azoto. E' riportata la curva di inversione

Come può essere notato nei grafici di fig. 7.2, esiste una temperatura detta temperatura massima di inversione, caratteristica del tipo di gas, al disopra della quale l'espansione isoentalpica è sempre accompagnata da un riscaldamento.

### 7.5.2 Equazione di Clausius-Clapeyron

L'equazione di Clausius-Clapeyron indica come varia la pressione se viene modificata la temperatura in un passaggio di stato (e viceversa).

La relazione differenziale tra pressione e temperatura valida per il sistema bifase si ottiene facilmente utilizzando la funzione di Gibbs.

La funzione di Gibbs è il potenziale termodinamico avente quali variabili naturali T e P:

$$g = g(T, P)$$

$$g = u + Pv - Ts$$

$$dg = v dP - s dT$$

A pressione e temperatura costanti è perciò:

$$g_a = g_b$$

$$dg_a = dg_b$$

essendo a e b le fasi in equilibrio (ad esempio liquido saturo e vapore saturo di una miscela a temperatura T e pressione P). Posto ora  $v_a, s_a, g_a$  e  $v_b, s_b, g_b$  i valori delle funzioni termodinamiche di stato nella fase a e nella fase b si può scrivere:

$$dg_a = v_a dP - s_a dT$$

$$dg_b = v_b dP - s_b dT$$

dove  $dg_a$  e  $dg_b$  rappresentano la variazione infinitesima della funzione di Gibbs tra due isoterobariche che differiscono di  $dP$  e  $dT$ .

L'uguaglianza dei differenziali della funzione di Gibbs per la fase "a" e per la fase "b" porta a scrivere:

$$v_a dP - s_a dT = v_b dP - s_b dT$$

$$(v_a - v_b) dP = (s_a - s_b) dT$$

ovvero:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{s_a - s_b}{v_a - v_b}$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{h_a - h_b}{T(v_a - v_b)} = F$$

che rappresenta l'equazione di Clausius-Clapeyron. Il nuovo coefficiente termodinamico  $F$ , essendo la derivata della pressione rispetto alla temperatura in un passaggio di stato, è graficamente rappresentabile con la tangente alla curva di transizione di fase nel piano  $T$ - $P$  nel punto di coordinate  $T$  e  $P$ .

Se si osserva il diagramma  $P$ - $T$  dell'acqua si può notare come questo coefficiente possa assumere valori sia positivi (liquido-vapore o solido-vapore) sia negativi (solido-liquido).

In generale per il passaggio liquido-vapore l'entalpia di evaporazione ( $h_v - h_l$ ) è sempre positiva mentre il volume specifico del vapore è sempre maggiore di quello del liquido ( $v_v - v_l > 0$ ): ne consegue che  $dP/dT > 0$  e la pendenza della curva è positiva.

Analoghe considerazioni sono valide per il passaggio solido-vapore per il quale l'entalpia di sublimazione ( $h_v - h_s$ ) è sempre maggiore di zero ed il volume specifico del vapore è sempre molto maggiore di quello del solido ( $v_v - v_s > 0$ ): ne consegue che anche in questo caso  $dP/dT > 0$  e la pendenza della curva è positiva.

Per il passaggio di fase solido-liquido l'entalpia di fusione ( $h_l - h_s$ ) è sempre maggiore di zero mentre il volume specifico del liquido può essere maggiore o minore di quello del solido: ne consegue che  $dP/dT$  può assumere valori positivi o negativi e di conseguenza la pendenza della curva può essere positiva o negativa (quest'ultimo è il caso dell'acqua in cui la fase solida o ghiaccio ha volume specifico maggiore della fase liquida e  $dP/dT < 0$ ).

### 7.5.3 Relazione tra i calori specifici $c_p$ e $c_v$

La relazione tra i calori specifici a pressione e a volume costante è deducibile attraverso alcune regole già citate.

Le definizioni di calore specifico a pressione e volume costante sono:

$$c_p = \frac{1}{M} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad c_v = \frac{1}{M} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_v$$

che può anche essere scritto come:

$$c_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \quad c_v = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v$$

Queste due ultime relazioni mettono in evidenza che l'entropia  $s$  è, nelle due relazioni scritte, funzione delle coppie di variabili:

$$s = f(T, P) \quad s = f(T, v)$$

Per trovare un legame tra  $c_p$  e  $c_v$  è opportuno esprimere l'entropia come funzione della stessa coppia di variabili (ad esempio  $T$ - $P$ ). Si ricordi che per un sistema monocomponente monofase quale quello considerato è possibile esprimere una funzione di stato attraverso una qualsivoglia coppia di variabili.

Sfruttando le regole di analisi illustrate in § 7.1.1, essendo  $s = s(T, P(T, v))$  si ha:

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

Utilizzando la relazione di Maxwell:

$$\left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

e la relazione:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = - \frac{\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{\left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T} = \frac{\beta}{K_T}$$

Si ottiene il legame cercato tra  $c_p$  e  $c_v$ :

$$\frac{c_v}{T} = \frac{c_p}{T} - \beta v \cdot \frac{\beta}{K_T}$$

$$c_p - c_v = \beta^2 \frac{vT}{K_T}$$

La differenza tra i due calori specifici per i liquidi e per i solidi raggiunge anche il 10%, ed è perciò significativa e da non trascurare nella pratica ingegneristica. Da questa relazione si ritrova la relazione di Mayer per il gas ideale.

#### 7.5.4 L'espansione libera (esperienza di Joule)

L'esperienza di Joule ci permette di dedurre sperimentalmente che l'energia interna per un gas ideale è funzione della sola temperatura:

$$u = u(T)$$

Il formalismo termodinamico ci permette di dimostrare che questa deduzione è contenuta nella equazione di stato per il gas ideale:

$$Pv = R^*T$$

Si parta dalla relazione del tutto generale:

$$u = u(v, T)$$

differenziando questa relazione si ottiene:

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT$$

ed essendo:

$$du = Tds - Pd v$$

sostituendo si ricava:

$$du = \left( \frac{Tds - Pd v}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{Tds - Pd v}{\partial T} \right)_v dT$$

Per cui si ottiene:

$$du = T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv - Pd v + T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT$$

Dal quadrato di Maxwell si ricava una espressione che ci permette di eliminare la prima derivata parziale contenente l'entropia:

$$\left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

che per un gas ideale diventa:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R^*}{v}$$

mentre la seconda derivata parziale è:

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v(T)}{T}$$

Sostituendo si ottiene:

$$du = Pd v - Pd v + c_v dT = c_v dT$$

Per un gas ideale anche l'entalpia risulta funzione della sola temperatura essendo:

$$h = u + Pv$$

con  $u=u(T)$  e  $Pv=R^*T$  si ricava:

$$h = h(T)$$

#### 7.5.5 Le condizioni di stabilità dell'equilibrio

Secondo il principio enunciato da Le Chatelier, un sistema omogeneo si definisce in equilibrio stabile quando reagisce alle perturbazioni sviluppando spontaneamente processi che lo riportano verso le

condizioni di equilibrio.

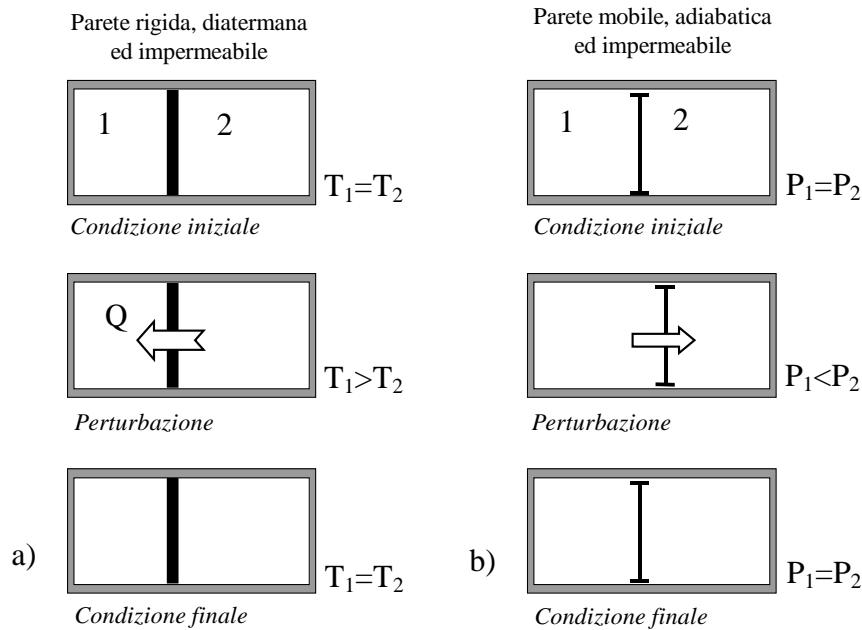


Figura 7.3 Sistema isolato composto

Sia un sistema isolato costituito da due sottosistemi in equilibrio fra di loro (aventi cioè uguali temperatura e pressione) separati da una parete impermeabile, rigida, diatermana (fig. 7.3a).

Si immagini di trasferire la quantità infinitesima di calore  $dq$  dall'uno all'altro sottosistema: nel caso in cui  $c_v > 0$  il calore entrante determinerà un innalzamento di temperatura nel seconda sottosistema ed il calore uscente un abbassamento di temperatura nel sottosistema accoppiato (equilibrio stabile). Soltanto in questo modo infatti i due sottosistemi possono riportarsi nelle iniziali condizioni di equilibrio mediante un flusso di calore dal corpo più caldo a quello più freddo. In caso di  $c_v < 0$  il flusso avrebbe verso opposto ed il sistema si allontanerebbe dalle condizioni di equilibrio.

In un modo del tutto analogo si immagini ora un sistema isolato costituito da due sottosistemi separati da una parete impermeabile, mobile, adiabatica (Fig. 7.3b): la diminuzione di volume  $dv$  di un sottosistema dovrà provocare un aumento di pressione, perché in questo modo si inneschi un processo di scambio di lavoro capace di riportare i due sottosistemi verso le condizioni di equilibrio. La condizione di stabilità dell'equilibrio che né deriva è espressa dalla relazione:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s < 0$$

Processo analogo può immaginarsi avvenga a temperatura costante se i sistemi hanno possibilità di essere a contatto con una sorgente isoterma. In questo caso dovrà essere:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0$$

Le tre condizioni di stabilità possono così riassumersi:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v &> 0 & \frac{c_v}{T} &> 0 & c_v &> 0 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s &< 0 & \frac{1}{k_s v} &> 0 & k_s &> 0 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T &< 0 & \frac{1}{K_T v} &> 0 & K_T &> 0 \end{aligned}$$

Dalla relazione



$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{K_T}{k_s}$$

si dedurrà  $c_p > 0$ .

Dalla relazione

$$c_p - c_v = \frac{\beta^2 T v}{K_T}$$

si dedurrà  $c_p > c_v$ .

Al mutare dello stato del sistema (il che avviene come è noto quando si realizzano scambi energetici al contorno) può raggiungersi uno stato in cui le tre condizioni sopradette vengono a cadere, stato contraddistinto da particolari valori della temperatura e della pressione. Non essendo allora soddisfatta la condizione di equilibrio stabilita per il sistema omogeneo, esso si trasformerà in sistema eterogeneo a due o più fasi.

## 7.6 Problemi

1. Esprimere la variazione di entropia di un sistema semplice monofase in funzione della pressione e della temperatura.  
(R.  $ds = (c_p/T)dT - \beta v dP$ )

2. Esprimere la variazione di temperatura di un sistema semplice monofase in funzione della pressione in un processo isoentropico.

$$(R. dT = (\beta v T / c_p) dP)$$

3. Una massa di acqua inizialmente alla temperatura  $T = 0^\circ\text{C}$ , è compressa dalla pressione  $P_1 = 1\text{ atm}$  alla pressione  $P_2 = 1000\text{ atm}$  con un processo isoentropico. Note le seguenti grandezze per l'acqua alla temperatura  $T_1$ :  $v_1 = 1.00016 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $c_p = 4.22\text{ kJ/kgK}$  e  $\beta = 68.14 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  determinare la variazione di temperatura dell'acqua.  
(R.  $-0.44\text{ K}$ )

4. Un gas reale nel campo di variazione delle grandezze di stato di interesse ha calore specifico a pressione costante  $c_p = 29.1\text{ kJ/kmoleK}$  (che può essere ritenuto costante) e segue l'equazione di stato:  $P(v-b) = RT$  con  $R = 8314\text{ J/kmoleK}$  e  $b = 26.6 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3/\text{kmole}$ . Calcolare lungo una trasformazione di laminazione isoentalpica dalle condizioni iniziali  $P_1 = 7\text{ bar}$  e  $T_1 = 25^\circ\text{C}$  alla condizione finale  $P_2 = 2\text{ bar}$  la temperatura finale raggiunta dal gas.

$$(R. 25.457^\circ\text{C})$$

## 8. Lo stato eterogeneo

### 8.1 Sistema omogeneo e sistema eterogeneo.

Quanto si dirà in questo capitolo ha utilità applicativa perché i sistemi termodinamici studiati per la progettazione di macchine e impianti sono generalmente sistemi omogenei monocomponenti (aeriformi o liquidi) oppure sistemi eterogenei costituiti quasi sempre da liquido e dal suo vapore.

Nel capitolo introduttivo si precisava che il sistema termodinamico viene detto monocomponente (se costituito da una sola specie chimica detta anche sostanza pura) oppure multicomponente (se costituito da più specie chimiche) ed ognuno dei componenti può essere somma di una o più parti distinte (sistema omogeneo o eterogeneo).

Nello studio dei sistemi eterogenei monocomponenti in quanto somma di parti che per ipotesi sono sistemi omogenei, varranno le semplificazioni già introdotte in precedenza.

Ogni parte del sistema eterogeneo verrà perciò trattata come sistema termodinamico semplice all'equilibrio avente le particolari caratteristiche già citate nel capitolo 1 ovvero chimicamente inerte e fisicamente omogeneo ed isotropo e non soggetto a campi di forze (elettriche, magnetiche, di superficie, gravitazionali, etc.).

Le parti distinte in cui si può presentare la sostanza pura o specie chimica costituente il sistema sono:

- tre stati elementari solido, liquido, vapore detti stati di aggregazione;
- le differenti fasi (il sistema è detto monofase, se costituito da una sola fase oppure polifase, se costituito da più fasi).

Ad esempio lo zolfo solido (nello stato di aggregazione solido) può esistere in due diverse fasi caratterizzate da diverse forme cristalline quali lo zolfo rombico e lo zolfo monoclino (si parlerà di sistema monocomponente, eterogeneo, bifase).

La sostanza solida compare spesso in una sola fase e questo fatto spiega la imprecisa terminologia impiegata quando, impropriamente, lo stato di aggregazione viene detto "fase".

Ad illustrare questa terminologia citiamo un esempio a tutti noto: in particolari condizioni di temperatura, l'acqua può comparire in uno stato caratterizzato dalla contemporanea presenza di acqua liquida e solida (ghiaccio): anche in questo caso il sistema è detto monocomponente, eterogeneo, bifase, indipendentemente dalla particolare forma cristallina assunta dal solido.

Nella presente trattazione si prenderanno in esame gli stati (o fasi) solido, liquido, vapore, trascurando di fatto le possibili diverse fasi cristalline dello stato solido, in quanto di scarsissimo rilievo nei processi termodinamici che interessano l'ingegneria.

Nel sistema eterogeneo le diverse fasi e i diversi stati di aggregazione in equilibrio sono fisicamente distinti ed omogenei fino alla superficie di separazione, in corrispondenza della quale alcune delle proprietà di stato (quali ad esempio il calore specifico, l'entropia, l'entalpia, etc.) subiscono una variazione discontinua mentre altre (pressione e temperatura) assumono lo stesso valore nelle fasi in equilibrio contemporaneamente presenti.

#### 8.1.1 Le grandezze estensive del sistema eterogeneo

La caratteristica di additività delle grandezze estensive totali permetterà, come vedremo, di assegnare un valore di queste stesse grandezze estensive specifiche "e" al sistema eterogeneo. Esse risulteranno media pesata sulle masse dei valori delle estensive totali "E" delle singole fasi presenti nella miscela eterogenea costituita da diverse fasi in diverse proporzioni:

$$M = \sum_i M_i$$

$$E = M e = \sum_i M_i e_i$$

Reciprocamente il valore assunto dalla quantità estensiva specifica e della miscela eterogenea permette di calcolare la frazione massica  $x_i$  degli  $i$  componenti il sistema.

Se il sistema è bifase ( $E = E_1 + E_2$ ), noti per la sostanza pura i valori  $e_1$  e  $e_2$  assunti dalla stessa grandezza nelle due fasi, si avrà:

$$e = \frac{M_1}{M} e_1 + \frac{M_2}{M} e_2$$

$$e = (1 - x_2) e_1 + x_2 e_2$$

essendo le frazioni massiche  $x_1$  e  $x_2$  definite con le relazioni:

$$x_1 = \frac{M_1}{M} \quad x_2 = \frac{M_2}{M}$$

### 8.1.2 Le grandezze intensive del sistema eterogeneo

La già citata regola delle fasi (regola di Gibbs) precisa il numero  $V$  (varianza) di variabili intensive (pressione e temperatura) utilizzabili a descrivere lo stato di una sostanza avente  $C$  componenti e  $F$  fasi:

$$V = C + 2 - F$$

Si potrà in definitiva affermare che per il sistema monocomponente monofase ( $V = 2$ )  $P$  e  $T$  risultano variabili indipendenti e che il loro valore univocamente definisce quello di tutte le altre variabili termodinamiche.

In accordo con questa regola, il fatto sperimentale mostra che lo stato termodinamico di un sistema monocomponente monofase è anche descritto compiutamente da qualsiasi coppia di variabili (intensive o estensive specifiche) e che lo stato termodinamico di un sistema monocomponente bifase ( $V = 1$ ) è invece descritto compiutamente dalla coppia costituita da una variabile intensiva ( $P$  oppure  $T$ ) e da una estensiva specifica oppure dalla coppia estensiva-estensiva.

Lo stato termodinamico di un sistema monocomponente trifase ( $V = 0$ ) sarà invece descritto compiutamente dal valore assunto da due estensive specifiche. Infatti in tale stato la pressione e la temperatura sono caratteristiche della sostanza specifica analizzata e sono dette pressione e temperatura dello stato triplo (tabella 8.I).

Sostanza	$T_t$ (K)	$P_t$ (kPa)
Neon	24.57	43.200
Ossigeno	54.36	0.152
Azoto	63.18	12.532
Ammoniaca	195.40	6.075
Anidride carbonica	216.55	517.290
Acqua	273.16	0.610

Tabella 8.I Punto triplo di alcune sostanze

Per passare da un sistema monofase ad un sistema bifase si potrà, mantenendo costante o la temperatura o la pressione, fare opportunamente variare l'altra grandezza intensiva fino a raggiungere il valore in cui si realizza la "transizione di fase".

### 8.1.3 Diagrammi di stato P-v-T

Prima di illustrare le proprietà di un sistema bifase si vogliono estendere qui le osservazioni fatte nel § 1.7 relative alla equazione di stato. Tale equazione è geometricamente rappresentata in uno spazio tridimensionale di coordinate  $P$ ,  $v$  e  $T$  (diagramma di stato) da una superficie detta superficie di stato.

La figura 8.1 è la rappresentazione schematica della superficie di stato di una sostanza che solidificando riduce il proprio volume specifico come è il caso della anidride carbonica.

In figura 8.2 è invece rappresentata la superficie di stato di una sostanza che solidificando aumenta il proprio volume specifico come ad esempio l'acqua.

La maggior parte delle sostanze ha un comportamento simile a quello della  $\text{CO}_2$ .

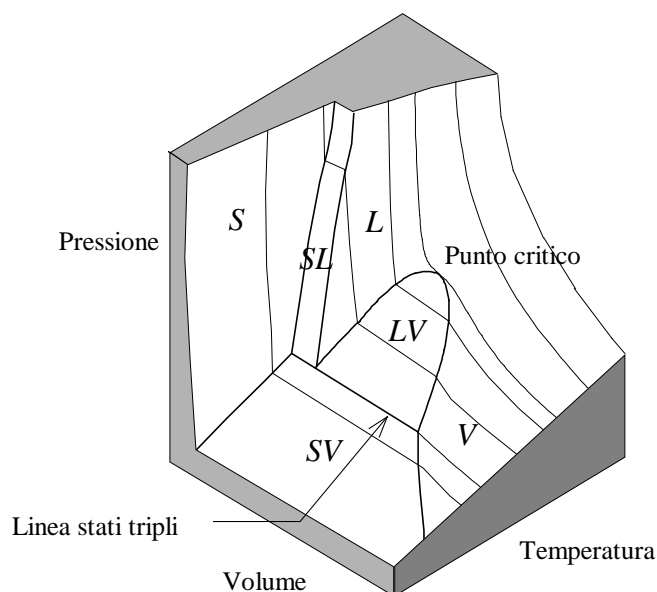


Figura 8.1 Diagramma P-v-T di una sostanza che solidificando riduce il proprio volume specifico ( $\text{CO}_2$ ); S= solido, SV= solido-vapore, L= liquido, V= vapore, LV= liquido-vapore.

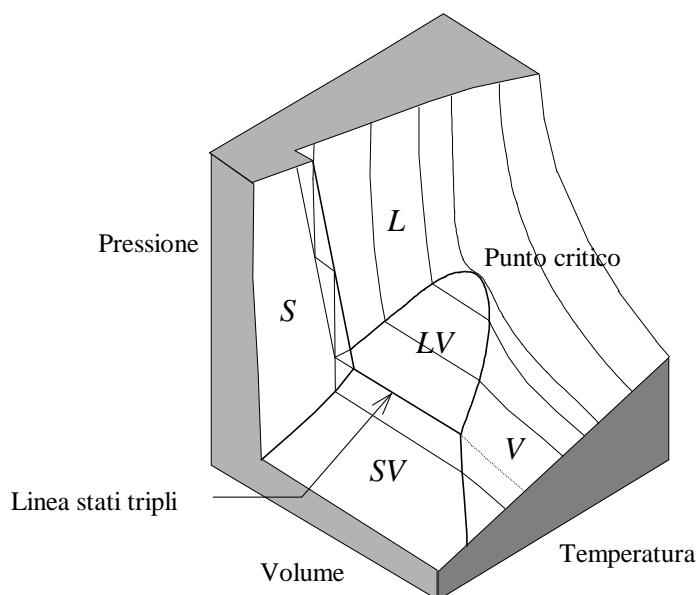


Figura 8.2 Diagramma P-v-T di una sostanza che solidificando aumenta il proprio volume specifico ( $\text{H}_2\text{O}$ ); S= solido, SL= solido-liquido, SV= solido-vapore, L= liquido, V= vapore, LV= liquido-vapore

La rappresentazione dello stato termodinamico con un diagramma tridimensionale non è particolarmente utile ma consente di mettere bene in evidenza alcune proprietà delle sostanze. Per prima cosa si osserva che una sostanza monocomponente può esistere solo allo stato di vapore, liquido o solido per certi valori delle variabili P, v e T. In questo diagramma sono visibili le regioni in cui due fasi possono coesistere e la linea detta degli stati tripli che rappresenta la coesistenza delle tre fasi.

### 8.1.3.1 Lo stato critico

Nel diagramma di stato tridimensionale illustrato è inoltre messo in evidenza lo stato critico (anche detto punto critico).

Si noti infatti che nel caso delle miscele eterogenee liquido-vapore esiste una temperatura limite al disopra della quale scompare la fase liquida: questa temperatura si chiama temperatura critica ( $T_{cr}$ ).

La definizione di temperatura critica precisa che la isoterma critica è tangente alla curva limite in un punto chiamato "punto critico". In corrispondenza del punto critico anche le altre variabili termodinamiche assumeranno un preciso valore caratteristico della particolare sostanza (pressione critica  $P_{cr}$ , volume critico  $v_{cr}$ , etc.). (Tabella 8.II).

Composto	$T_{cr}$ (K)	$P_{cr}$ (bar)	$v_{cr}$ (cm <sup>3</sup> mole <sup>-1</sup> )	$Z_{cr}$
Argon	151.0	48,6	75,2	0,290
Kripton	209.4	55,0	92,2	0,291
Xeno	289.8	58,8	118,8	0,290
Metano	190.7	46,4	99,4	.0,290
Ossigeno	154.8	50,8	74,4	0,293
Azoto	126.2	33,9	90,1	0,291
Monossido di carbonio	133.0	35,0	93,1	0,294
Etilene	283.1	51,2	124	0,270
Idrogeno solforato	373.6	90,1	98	0,284
Etano	305.4	48,8	148	0,285
Disolfuro di carbonio	552.0	79,0	170	0,276
Propilene	365.1	46,0	181	0,274
Propano	369.9	42,6	200	0,277
2Metilprop.	408.1	36,5	263	0,283

Tabella 8.II      Dati dello stato critico per alcune sostanze

### 8.1.3.2 Lo stato bifase

Nel diagramma di stato in coordinate P-v-T sono individuate regioni in cui si ha la coesistenza di due stati (regione di bifase). Dal punto di vista ingegneristico la zona più interessante riguarda la coesistenza dello stato liquido e vapore. Tale area è delimitata da una linea che separa la zona del bifase dalle zone in cui si ha uno stato omogeneo. La linea che separa il bifase dallo stato liquido è detta linea di liquido saturo (o curva limite inferiore) e la sostanza che è nelle condizioni termodinamiche rappresentabili da un punto di questa linea è detta liquido saturo. La linea che separa il bifase dallo stato vapore è detta linea di vapore saturo (o curva limite superiore) e la sostanza che è nelle condizioni termodinamiche rappresentabili da un punto di questa linea è detta vapore saturo (secco). Queste due linee si incontrano nel punto critico.

### 8.1.3.3 Lo stato triplo

L'area del bifase è inferiormente delimitata dalla linea degli stati tripli. Lo stato triplo è, come già detto, caratterizzato dalla coesistenza degli stati solido, liquido e vapore. Dato che per la regola di Gibbs questo stato ha varianza nulla nella rappresentazione sul diagramma P-v-T questo stato è individuato da una linea isotermobarica. Utilizzando una qualsiasi coppia della terna u-v-s si rappresenta il campo di esistenza dello stato trifase con una area.

## 8.2 La rappresentazione nei piani P-T, P-v e T-v

La rappresentazione dello stato termodinamico con una superficie tridimensionale è di difficile utilizzo. Per comodità, si utilizzano proiezioni del diagramma di stato P-v-T su un piano cartesiano ortogonale (diagrammi piani o diagrammi termodinamici) che consentono una migliore lettura ed analisi delle trasformazioni. Tra i diagrammi termodinamici più in uso oltre a quelli che derivano dalla

proiezione della superficie di stato (P-T, P-v, T-v) sono molto utilizzati i diagrammi h-s, T-s e P-h.

La comprensione del meccanismo delle trasformazioni di fase della sostanza pura è facilitata dalla rappresentazione nel piano P-T dello stato di una generica sostanza.

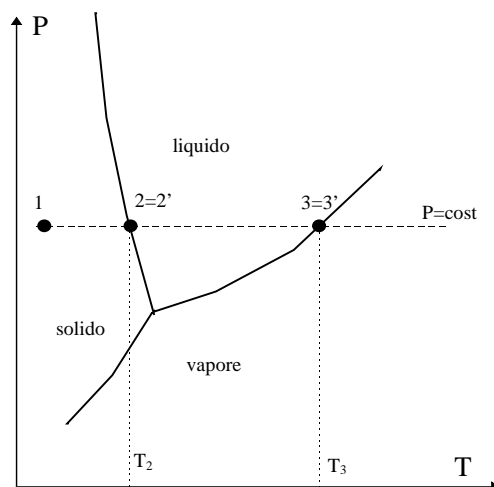


Figura 8.3 Diagramma P-T di una sostanza pura

In figura 8.3 è riportata, su un diagramma di stato P-T la isobara  $P_1$ . Si immagini di avere la sostanza allo stato solido alla pressione  $P_1$  ed alla temperatura  $T_1$  (punto 1) e di fornire calore mantenendo costante la pressione. La temperatura del solido cresce fino a  $T_2$  (punto 2 - temperatura di liquefazione o fusione).

Fornendo altro calore si provoca la formazione di liquido (liquido saturo perché in equilibrio con il solido), mentre la temperatura rimane costante. Quando il solido si è interamente liquefatto (punto 2'), continuando a fornire calore la temperatura del liquido cresce fino a  $T_3$  (punto 3 - temperatura di vaporizzazione).

Una ulteriore fornitura di calore provoca la formazione di vapore mentre la temperatura rimane costante. Quando il liquido si è interamente vaporizzato (punto 3' - vapore saturo), continuando a fornire calore al vapore si ha riscaldamento del vapore (vapore surriscaldato).

La costruzione del diagramma può essere fatta per punti a diverse pressioni.

Si precisa che:

- il passaggio da uno stato di aggregazione all'altro prende il nome transizione di stato, passaggio di stato, passaggio o transizione di fase.
- il calore necessario alla transizione di fase si chiama calore della transizione di stato, calore del passaggio di stato, entalpia del passaggio o della transizione di fase. Infatti la transizione di fase avviene a pressione costante ed il calore in gioco è pari alla differenza tra le entalpie:

$$dh = dq + vdP \quad \text{con } dP=0$$

In particolare

$$- h_{\text{sol}} < h_{\text{liq}} < h_{\text{vap}}$$

$$\text{- Calore di liquefazione} = h_{\text{liq}} - h_{\text{sol}} \quad (> 0)$$

$$\text{- Calore di solidificazione} = h_{\text{sol}} - h_{\text{liq}} \quad (< 0)$$

$$\text{- Calore di vaporizzazione} = h_{\text{vap}} - h_{\text{liq}} \quad (> 0)$$

$$\text{- Calore di condensazione} = h_{\text{liq}} - h_{\text{vap}} \quad (< 0)$$

$$\text{- Calore di sublimazione} = h_{\text{vap}} - h_{\text{sol}} \quad (> 0)$$

$$\text{- Calore di brinamento} = h_{\text{sol}} - h_{\text{vap}} \quad (< 0)$$

- lo stato termodinamico di coesistenza delle fasi solido, liquido e vapore è detto stato triplo ed è rappresentato sul piano P-T dal punto di convergenza delle tre linee di transizione; i valori di pressione di temperatura sono, per una certa sostanza pura, unici (infatti secondo la regola di Gibbs ha varianza zero) e noti attraverso opportune tabelle. Il piano idoneo alla rappresentazione dello stato trifase porta sugli assi una coppia di grandezze estensive specifiche indipendenti, cioè appartenenti alla terna u-s-v. In esso allo stato trifase corrisponde un'area e ad ogni punto di quest'area uno stato diverso per composizione (pressione e temperatura risultano invece quelle del punto triplo).

- nella rappresentazione P-T allo stato bifase non corrisponde un'area poiché P e T non sono variabili indipendenti e pertanto solo una di esse secondo la regola di Gibbs può essere utilizzata per la rappresentazione del bifase. In essi l'area bifase degenera in una linea di transizione di fase, linea che delimita il campo di esistenza delle tre fasi (solido, liquido e vapore) della sostanza pura. Ad esempio i piani T-s, P-h, e h-s (piano di Mollier) sono, come vedremo, piani idonei, perché in essi allo stato bifase corrisponde un'area e ad ogni punto di quest'area uno stato diverso per composizione e pressione (ed anche temperatura).

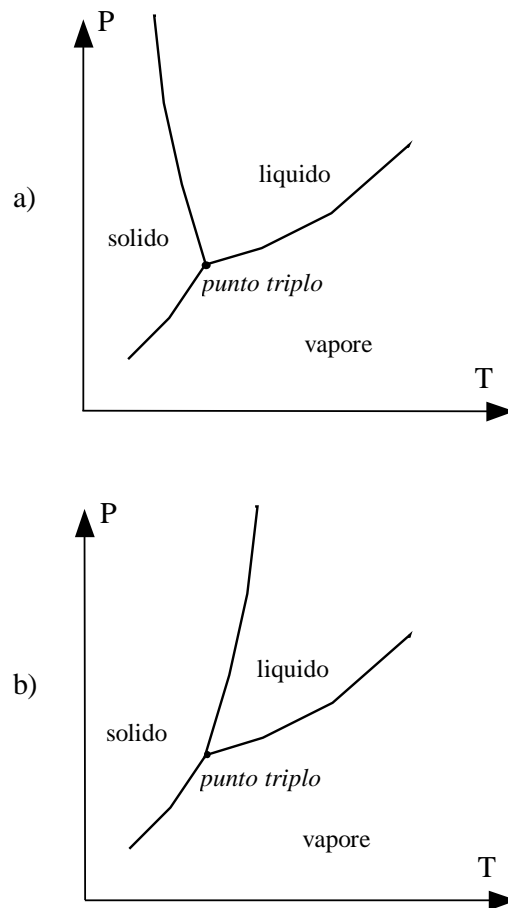


Figura 8.4 Rappresentazione nel piano T-P dello stato di una sostanza monocomponente.

In figura 8.4 sono rappresentati due esempi di diagrammi P-T per due diverse sostanze pure. Come si può facilmente osservare i due diagrammi differiscono praticamente per la linea di transizione solido-liquido che in certi casi ha tangente negativa (fig. 8.4a), come ad esempio per l'acqua, ed in altri positiva, come ad esempio per  $\text{CO}_2$  (fig. 8.4b).

Dal diagramma di figura 8.5 risulta evidente che il liquido può passare a vapore con una espansione isoterma; il gas può sempre passare nella fase condensata per raffreddamento isobaro (riduzione di temperatura a pressione costante).

Il fluido non può invece essere condensato per raffreddamento isobaro (non è un gas:  $P > P_{\text{cr}}$ ) e neppure vaporizzato per espansione isoterma (non è un liquido:  $T > T_{\text{cr}}$ ): esso non potrà cioè attraversare la curva limite in virtù di processi o isotermi o isobari.

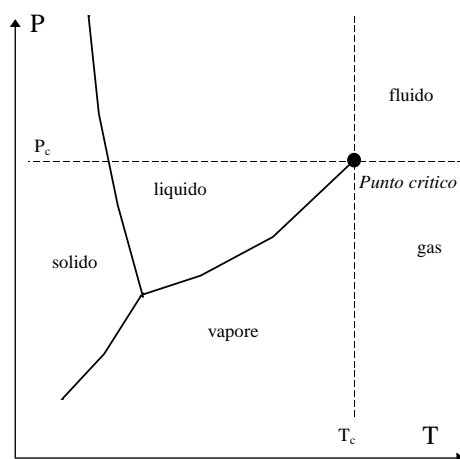


Figura 8.5 Diagramma P-T con individuati gli stati di una sostanza

Un vapore è invece un aeriforme che esiste a  $T < T_{cr}$  e può pertanto essere condensato per compressione isoterma ed anche per raffreddamento isobaro.

Prende il nome di gas incondensabile l'aeriforme che si trova allo stato di gas alla temperatura ed alla pressione ambiente.

Nella figura 8.6 è riportato di alcune sostanze pure il punto rappresentativo del loro stato nelle condizioni ambiente.

La proiezione sui piani ortogonali P-v e T-v della superficie di stato consente la rappresentazione dello stato bifase.

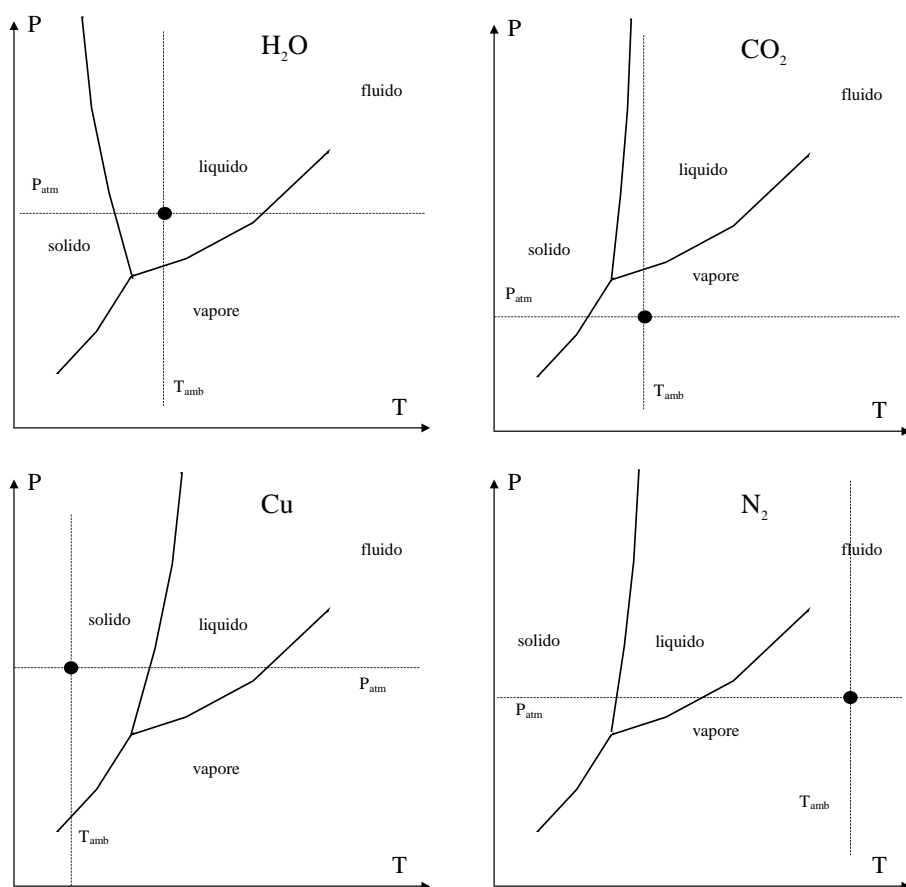


Figura 8.6 Diagramma P-T di alcune sostanze pure

Il diagramma T-v, rappresentato in figura 8.7, mostra la curva di saturazione e le curve a pressione



costante. In questa rappresentazione le curve a pressione costante nella zona dello stato liquido sono state, in modo improprio e per esigenze didattiche, spaziate; nella realtà tali curve sono molto meno lontane tra loro e questo giustifica il fatto che un liquido compresso possa essere approssimato dal liquido saturo alla stessa temperatura. Durante la transizione di fase le isobare, all'interno della curva limite, coincidono con le isoterme.

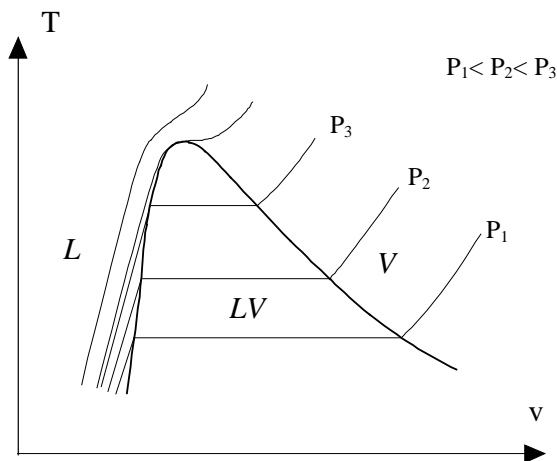


Figura 8.7 Diagramma T-v; L= liquido, LV= liquido-vapore, V= vapore.

Il diagramma P-v è invece rappresentato in figura 8.8. Questo diagramma riporta la curva di saturazione (transizione liquido-vapore) e diverse isoterme. All'interno della curva di saturazione il comportamento della sostanza è analogo a quanto è stato descritto per il diagramma T-v.

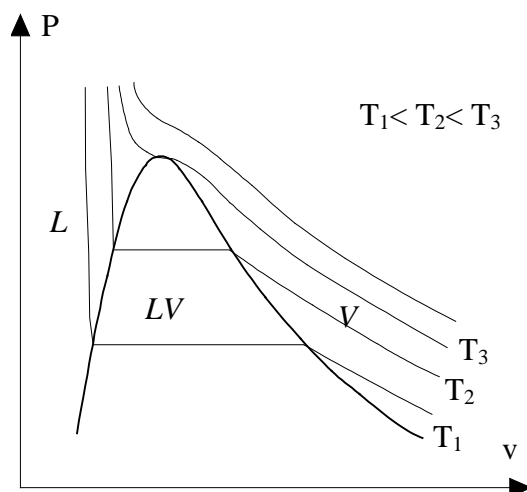


Figura 8.8 Diagramma P-v; L= liquido, LV= liquido-vapore, V= vapore.

Dato che il liquido è praticamente incompressibile le curve a temperatura costante nel campo dello stato liquido sono quasi verticali.

### 8.3 Il calcolo delle proprietà termodinamiche dei sistemi eterogenei

Dato che due (o tre) fasi possono coesistere in equilibrio alla stessa pressione e temperatura, questa coppia di variabili non risulta più atta a descrivere lo stato termodinamico del sistema eterogeneo. Infatti il sistema conserva lo stesso valore di temperatura e di pressione sia se costituito dalla sola fase A, sia se costituito dalla sola fase B, sia se costituito da una miscela eterogenea delle due fasi in qualsivoglia proporzione. Posto che le due fasi A e B all'equilibrio hanno volumi specifici  $v_A$  e  $v_B$  diversi ed assumono

in generale valore diverso anche le altre grandezze estensive specifiche alla massa, in base al principio di additività delle grandezze estensive in precedenza enunciato, il sistema eterogeneo avrà proprietà estensive specifiche calcolabili come media pesata dei valori estremi.

In base alla proprietà di additività delle grandezze estensive, si scriverà nel caso del bifase liquido-vapore:

$$M = M_l + M_v$$

$$V = V_l + V_v$$

$$U = U_l + U_v$$

$$S = S_l + S_v$$

$$H = H_l + H_v$$

Facendo riferimento alle grandezze estensive specifiche ed utilizzando la definizione di frazione massica  $x_i$  si ha:

$$v = x_l v_l + x_v v_v$$

$$u = x_l u_l + x_v u_v$$

$$s = x_l s_l + x_v s_v$$

$$h = x_l h_l + x_v h_v$$

Il rapporto  $x_v = M_v/M$  è detto titolo del vapore (per comodità lo si indicherà ora con  $x$ ) ed il suo valore è compreso nel range 0-1; si può quindi avere una diversa scrittura delle relazioni precedenti sfruttando la definizione di titolo del vapore ed il fatto che il titolo del liquido è il complemento ad 1 del titolo del vapore:

$$v = (1 - x)v_l + xv_v$$

$$u = (1 - x)u_l + xu_v$$

$$s = (1 - x)s_l + xs_v$$

$$h = (1 - x)h_l + xh_v$$

Per  $x = 0$  la massa è per intero allo stato liquido (liquido saturo) ed il punto rappresentativo è situato sulla curva limite inferiore.

Per  $x = 1$  la massa è per intero allo stato di vapore (vapore saturo) ed il punto rappresentativo è situato sulla curva limite superiore.

Per  $0 < x < 1$  il sistema è costituito da una miscela di liquido saturo e vapore saturo in equilibrio (sistema bifase) ed il vapore viene detto vapore umido.

## 8.4 La rappresentazione nei piani T-s, P-h e h-s

Lo stato del sistema eterogeneo bifase è identificato dal valore assunto da una delle variabili estensive specifiche (proporzionali come si è visto alla composizione massica) e dalla pressione o temperatura. In alternativa si possono anche utilizzare due variabili estensive specifiche.

Tra le grandezze estensive fa eccezione la funzione di Gibbs  $g = g(T, P)$  il cui valore rimane uguale per le diverse fasi in equilibrio termodinamico: infatti dal formalismo termodinamico le variabili naturali del potenziale di Gibbs sono temperatura e pressione che rimangono invariate nella transizione di stato. Ciò significa che  $g$ ,  $T$  e  $P$  sono, per un sistema bifase, grandezze termodinamiche non indipendenti in quanto, fissata ad arbitrio, una di queste grandezze, rimarranno univocamente definite anche le altre due.

Ne consegue che una coppia di esse (o i coefficienti da queste derivati) non potranno essere utilizzate per la rappresentazione del sistema eterogeneo. Per il sistema bifase (ricordando le loro definizioni)  $c_p$ ,  $\beta$ ,  $k_T$ , diventano infatti infiniti, poiché  $dP = 0$  ( $P = \text{cost}$ ) e  $dT = 0$  ( $T = \text{cost}$ ).

Potranno invece essere impiegate tutte le altre rappresentazioni o piani termodinamici, purché si abbia cura di utilizzare soltanto coefficienti ancora validi ( $k_s$  e  $c_v$  non vanno all'infinito) e si cancellino (perché nulli) tutti quei termini in cui  $c_p$ ,  $\beta$  e  $k_T$  compaiono al denominatore.

In particolare per rappresentare il bifase si useranno piani termodinamici in cui compaiono coppie di variabili estensive specifiche (ad es. la coppia  $h, s$ ), oppure qualunque coppia intensiva-estensiva

specifica (ad es. la coppia  $T,s$  o  $P,h$ ). In queste rappresentazioni infatti il dominio bifase risulta bidimensionale e l'area del dominio bifase risulta separata dai domini monocomponenti monofase attigui, da una linea chiamata curva limite.

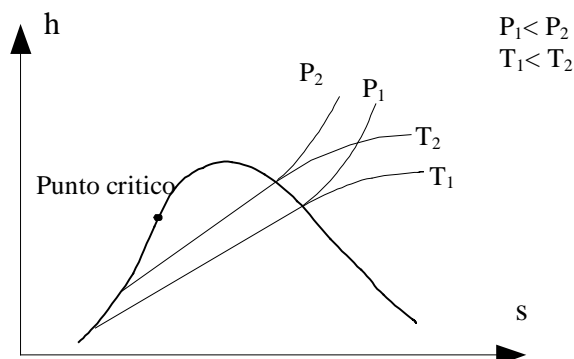


Figura 8.9 Diagramma di stato nel piano  $h-s$

In corrispondenza di tale curva le isoterme e/o le isobare presentano discontinuità. La curva limite può allora essere pragmaticamente definita come il luogo dei punti di discontinuità delle isoterme e/o delle isobare. In particolare si avrà discontinuità nelle linee isoterme e nelle linee isobare se il piano è caratterizzato dall'avere due grandezze estensive specifiche sugli assi (come nella rappresentazione  $h-s$  (fig. 8.9)), mentre si avrà discontinuità sulla sola isobara nel piano  $T-s$  (fig. 8.10) e sulla sola isoterma nel piano  $P-h$  (fig. 8.11).

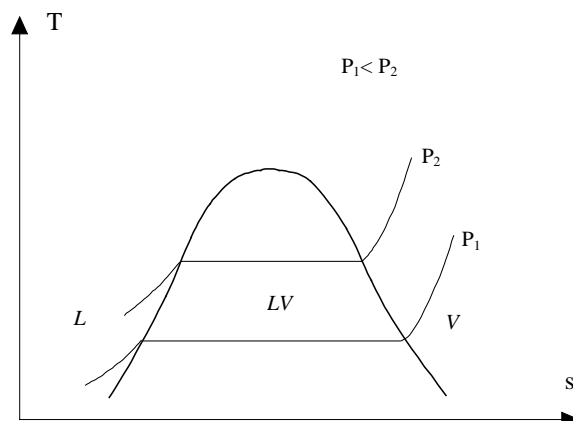


Figura 8.10 Diagramma di stato nel piano  $T-s$ ; L= liquido, LV= liquido-vapore, V= vapore

Le isotermobariche sono rette orizzontali nel piano  $T-s$  e nel piano  $P-h$ . Dalla relazione:

$$dh = Tds + vdP$$

con  $P = \text{cost}$  si ottiene:

$$\frac{dh}{ds} = T$$

per essere  $T = \text{cost}$ , risulta evidente che nel piano  $h-s$  le isotermobariche sono rette divergenti di pendenza costante e pari al valore assunto dalla temperatura alla pressione di transizione.

Un punto di questi segmenti individua compiutamente lo stato del sistema bifase, in quanto per ogni diversa temperatura (e pressione) si deduce un particolare valore di entalpia (o entropia) sufficiente a definirne la composizione, ovvero il rapporto di massa tra i componenti del sistema bifase. Infatti:

$$\begin{aligned} s &= x_a s_a + x_b s_b & s &= (1 - x_b) s_a + x_b s_b \\ h &= x_a h_a + x_b h_b & s &= (1 - x_b) h_a + x_b h_b \end{aligned}$$

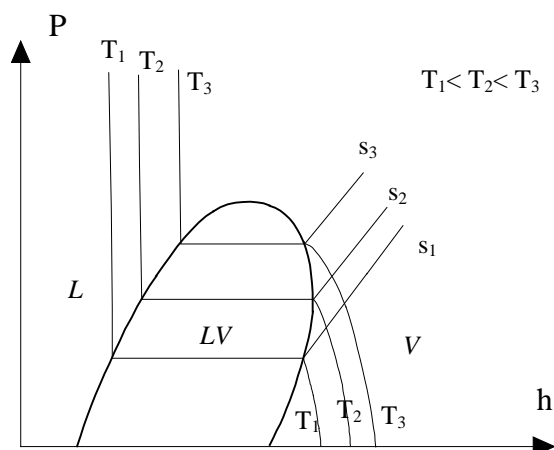


Figura 8.11 Diagramma di stato nel piano P-h; L= liquido, LV= liquido-vapore, V= vapore

## 8.5 Utilizzo delle tabelle

Il valore delle proprietà di stato  $u$ ,  $h$  e  $s$  è, per ogni sostanza, determinabile sperimentalmente, rispetto ad un riferimento arbitrario, e, nel caso di sostanze di interesse applicativo in processi termodinamici, questi valori sono tabulati in funzione di  $T$  e/o  $P$ .

Per l'acqua ad esempio si è assunto arbitrariamente uguale a zero l'energia interna specifica e l'entropia specifica allo stato triplo in fase liquida.

Le tabelle consentono anche di conoscere il valore di tutte le altre grandezze termodinamiche. Dato che l'utilizzo termodinamico più diffuso di una sostanza si ha in macchine che sfruttano la transizione di fase liquido-vapore e/o trasformazioni nel campo del vapore surriscaldato, in genere si dispone in letteratura di due tipi principali di tabelle che riportano il valore di  $T$ ,  $P$ ,  $h$ ,  $s$  e  $v$ . Il primo tipo è relativo alle cosiddette tabelle di saturazione che riportano i valori delle proprietà termodinamiche per lo stato liquido saturo e vapore saturo. Il secondo tipo è relativo al sistema omogeneo e si hanno le cosiddette tabelle del liquido in pressione e del vapore surriscaldato.

Con il primo tipo di tabella è possibile, note pressione o temperatura e composizione massica (titolo), definire completamente lo stato bifase semplicemente conoscendo le proprietà del liquido saturo e del vapore saturo, ovvero le condizioni del sistema che sono rappresentate nei piani  $T$ - $s$ ,  $h$ - $s$  e  $P$ - $h$  rispettivamente dalla curva limite inferiore e dalla curva limite superiore.

Si riporta qui uno stralcio della tabella di saturazione dell'acqua (Tab. 8.III) di cui si illustra brevemente l'utilizzo.

T (°C)	P (kPa)	volume specifico (m <sup>3</sup> /kg)			entalpia specifica (kJ/kg)			entropia specifica (kJ/kgK)		
		$v_l \cdot 10^3$	$v_{lv}$	$v_v$	$h_l$	$h_{lv}$	$h_v$	$s_l$	$s_{lv}$	$s_v$
50	12.335	1.0121	12.045	12.046	209.26	2382.9	2592.2	0.7035	7.3741	8.0776
55	15.741	1.0145	9.578	9.579	230.17	2370.8	2601.0	0.7677	7.2249	7.9926
60	19.920	1.0171	7.678	7.679	251.09	2358.6	2609.7	0.8310	7.0798	7.9108
65	25.009	1.0199	6.201	6.202	272.02	2346.3	2618.4	0.8933	6.9389	7.8322
70	31.160	1.0228	5.045	5.046	292.97	2334.0	2626.9	0.9548	6.8017	7.7565
75	38.549	1.0259	4.133	4.134	313.94	2321.5	2635.4	1.0154	6.6681	7.6835
80	47.360	1.0292	3.408	3.409	334.92	2308.8	2643.8	1.0753	6.5379	7.6132
85	57.810	1.0326	2.828	2.829	355.92	2296.1	2652.0	1.1343	6.4111	7.5454
90	70.110	1.0361	2.3603	2.3613	376.94	2283.2	2660.1	1.1925	6.2874	7.4799

Tabella 8.III Tabella di saturazione dell'acqua

In questa tabella sono riportati volume specifico ( $v$ ), entalpia specifica ( $h$ ), ed entropia specifica ( $s$ ) in funzione della temperatura dell'acqua. Nota la temperatura è riportata, nella seconda colonna, la pressione di transizione di fase corrispondente. Sono disponibili anche tabelle che utilizzano come dato di ingresso la pressione e di conseguenza, nella seconda colonna, sarà riportata la temperatura di transizione di fase corrispondente.

I pedici utilizzati nella simbologia in tabella sono:  $l$  per liquido,  $v$  per vapore e  $lv$  per la differenza tra i valori della grandezza specifica negli stati di vapore saturo e liquido saturo.

Se ad esempio si volesse determinare l'entalpia specifica di un vapore umido con titolo  $x$  e temperatura  $T_m$ , questo è determinabile con la relazione:

$$h = (1 - x)h_l + xh_v$$

I valori di  $h_l$  ed  $h_v$  si leggono sulla tabella all'intersezione tra la riga con la temperatura  $T_m$  e le colonne rispettivamente con  $h_l$  ed  $h_v$ .

Il secondo tipo di tabelle, di cui si riporta l'esempio del vapore surriscaldato in tab. 8.IV, è relativo ad uno stato omogeneo per cui la temperatura e la pressione sono variabili non dipendenti. Per avere le proprietà termodinamiche di un vapore surriscaldato occorre conoscere il valore di entrambe le variabili intensive (temperatura e pressione).

Pressione (kPa) (T <sub>sat</sub> (°C))		Temperatura (°C)							
		50	100	150	200	250	300	350	400
100 (99.63)	v	1.6955	1.9362	2.1723	2.4061	2.6387	2.8708	3.1025	3.3340
	h	2676.2	2776.3	2875.4	2974.5	3074.5	3175.6	3278.2	3382.4
	s	7.3618	7.6137	7.8349	8.0342	8.2166	8.3859	8.5442	8.6935
150 (111.4)	v	1.2851	1.4444	1.6013	1.7570	1.9122	2.0669	2.2215	
	h	2772.5	2872.9	2972.9	3073.3	3174.7	3277.5	3381.8	
	s	7.4194	7.6439	7.8447	8.0280	8.1976	8.3562	8.5057	
200 (120.2)	v	0.9595	1.0804	1.1989	1.3162	1.4328	1.5492	1.6653	
	h	2768.5	2870.5	2971.2	3072.1	3173.8	3276.7	3381.1	
	s	7.2794	7.5072	7.7096	7.8937	8.0638	8.2226	8.3722	
v (m³/kg)		h (kJ/kg)		s (kJ/kgK)					

$v$  (m<sup>3</sup>/kg)

$h$  (kJ/kg)

$s$  (kJ/kgK)

Tabella 8.IV Tabella del vapore surriscaldato dell'acqua

Questo tipo di tabelle contengono informazioni complete dello stato termodinamico in quanto consentono di calcolare sia potenziali termodinamici non esplicitamente riportati, sia i coefficienti termodinamici.

Ad esempio l'energia interna specifica, che qualche volta è presente come dato in tabella, è di fatto una informazione ridondante in quanto calcolabile dalla definizione di entalpia specifica:

$$h = u + Pv$$

Essendo sulle tabelle riportati i valori di  $P$ ,  $v$  ed  $h$  la grandezza  $u$  è facilmente determinabile. Analogamente vale per gli altri potenziali termodinamici.

Come esempio di coefficiente termodinamico si illustra come sia possibile ricavare, in via approssimata, il coefficiente di comprimibilità isoterma che è definito dalla relazione:

$$K_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

Approssimando la derivata parziale con il rapporto tra la variazione del volume specifico e la variazione di pressione conseguente mantenendo costante la temperatura si ottiene, come valore di  $K_T$  per un vapore surriscaldato a temperatura  $T_v$  e pressione  $P_v$ :

$$K_T = -\frac{1}{v(T_v, P_v)} \frac{v(T_v, P_v + \Delta P) - v(T_v, P_v - \Delta P)}{2\Delta P}$$

In questa relazione  $v(T_v, P_v)$  è il volume specifico valutato alla temperatura  $T_v$  e pressione  $P_v$  mentre  $\Delta P$  è una arbitraria variazione della pressione scelta in modo tale che compaiano nella tabella le pressioni

$P_v + \Delta P$  e  $P_v - \Delta P$ . In modo analogo si può procedere per determinare altri coefficienti termodinamici.

## 8.6 Espressioni approssimate

E' utile poter disporre di relazioni semplici in grado di valutare il legame tra la pressione di evaporazione e la temperatura per l'acqua. Per questa sostanza sono state proposte relazioni ottenute dall'interpolazione dei dati sperimentali che in certi intervalli di temperatura approssimano piuttosto bene tale legame. In particolare nel campo di temperature 0-200 °C una buona approssimazione è ottenuta con la relazione:

$$\ln P_{vs} = 75.05302747 - \frac{7362.6981}{T_{vs}} + 0.006952085 \cdot T_{vs} - 9 \cdot \ln T_{vs}$$

dove  $P_{vs}$  è espresso in kPa mentre  $T$  è in K.

Per molte applicazioni in cui è sufficiente una minore approssimazione si può far ricorso alla relazione di Liley che è più semplice:

$$\ln P_{vs} = 14.43509 - \frac{5333.3}{T_{vs}}$$

dove  $P_{vs}$  è espresso in bar mentre  $T$  è in K.

Si può inoltre determinare il valore delle grandezze di stato  $u$ ,  $h$  e  $s$  senza dover ricorrere all'utilizzo di tabelle o diagrammi, ma semplicemente utilizzando delle relazioni approssimate. Questo perché, per alcune situazioni, non si dispone delle tabelle della specifica sostanza ma si hanno solo alcune parziali informazioni. Un caso tipico è quello di un vapore surriscaldato o dello stato di aggregazione solido di una sostanza.

Poiché entropia, entalpia ed energia interna sono funzioni di stato il loro valore può essere determinato seguendo un qualsiasi cammino quasi statico (internamente reversibile) che porti da uno stato di riferimento allo stato in esame. Per questa ragione è opportuno scegliere il cammino più semplice per facilitare la determinazione del risultato. Si illustrerà di seguito come operare considerando le sole grandezze  $h$  e  $s$  e facendo riferimento, come esempio, al caso dell'acqua. Si ricorda che per l'acqua si è assunto come stato di riferimento lo stato triplo in fase liquida.

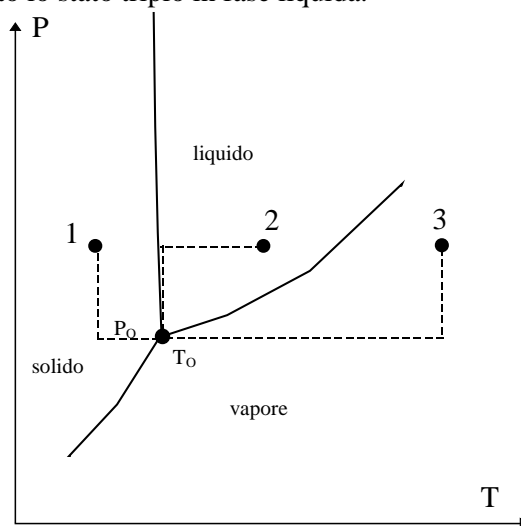


Figura 8.12 Diagramma P-T dell'acqua

Utilizzando ad esempio il diagramma P-T per l'acqua il possibile cammino è costituito dalla successione di trasformazioni isobare ed isoterme (fig. 8.12).

Infatti considerando, per un sistema omogeneo,  $h$  e  $s$  funzioni della coppia di coordinate  $T$ ,  $P$  si hanno le relazioni:

$$dh = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP = c_P(T, P) dT + \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP$$

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP = c_P(T, P) \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP$$

Per le fasi solida e liquida normalmente si assume  $c_P = c(T)$ ,  $\beta=0$  e  $K_T=0$  e pertanto, facendo uso del formalismo termodinamico si ha:

$$dh = c(T)dT + v dP$$

$$ds = c(T) \frac{dT}{T}$$

mentre, per una transizione di fase ab per ogni variazione  $dx$  del titolo, si ha:

$$dh = h_{ab} dx$$

$$ds = s_{ab} dx$$

A titolo di esempio si illustra come determinare  $h$  e  $s$  per gli stati solido (1), liquido (2) e vapore surriscaldato (3)

Per lo stato solido:

$$h = h_o + h_{lst} + c_s (T - T_o) + v(P - P_o)$$

$$s = s_o + s_{lst} + c_s \ln \frac{T}{T_o} = s_o + \frac{h_{lst}}{T_o} + c_s \ln \frac{T}{T_o}$$

per lo stato liquido:

$$h = h_o + c_l (T - T_o) + v(P - P_o)$$

$$s = s_o + c_l \ln \frac{T}{T_o}$$

per lo stato di vapore surriscaldato:

$$h = h_o + h_{lvt} + c_{pv} (T - T_o)$$

$$s = s_o + s_{lvt} + c_{pv} \ln \frac{T}{T_o} - R^* \ln \frac{P}{T_o} = s_o + \frac{h_{lvt}}{T_o} + c_{pv} \ln \frac{T}{T_o} - R^* \ln \frac{P}{T_o}$$

Per l'acqua si ha:

calore specifico del ghiaccio	$c_s = 2093 \text{ J/kgK}$
calore specifico del liquido	$c_l = 4186 \text{ J/kgK}$
calore specifico medio a pressione costante del vapore	$c_{pv} = 2009 \text{ J/kgK}$
entalpia di solidificazione allo stato triplo	$h_{lst} = -333 \text{ kJ/kg}$
entalpia di evaporazione allo stato triplo	$h_{lvt} = 2501.6 \text{ kJ/kg}$
entalpia di sublimazione allo stato triplo	$h_{svt} = 2834.6 \text{ kJ/kg}$

Una possibile alternativa per il vapore surriscaldato è data dalla relazione:

$$h = h_o + c_l (T_s - T_o) + v(P - P_o) + h_{lv} + c_{pv} (T - T_s)$$

$$s = s_o + c_l \ln \frac{T_s}{T_o} + s_{lv} + c_{pv} \ln \frac{T}{T_s} = s_o + c_l \ln \frac{T_s}{T_o} + \frac{h_{lv}}{T_s} + c_{pv} \ln \frac{T}{T_s}$$

L'entalpia di evaporazione  $h_{lv}$  è funzione della temperatura  $T_s$  di transizione di fase e, per l'acqua, esiste una relazione empirica semplificata detta formula di Regnault, che permette di determinare l'entalpia di transizione di fase a temperatura  $t$ :

$$h_{lv} = 2539.3 - 2.91 t \quad \text{kJ/kg}$$

ove la temperatura  $t$  di transizione di fase è misurata in °C.

## 8.7 Problemi

1. Un sistema composto è costituito da due recipienti 1 e 2 interagenti entrambi con una sorgente di lavoro a pressione  $P = 1 \text{ bar}$ . Il recipiente 1 contiene una massa  $M_1 = 2 \text{ kg}$  di vapore d'acqua umido con titolo di vapore  $x_1 = 0.8$ , mentre il recipiente 2 contiene una massa  $M_2$  di vapore d'acqua surriscaldato alla temperatura  $T_2 =$

150 °C (in queste condizioni per il vapore surriscaldato è:

$v = 1.9362 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $h = 2776.3 \text{ kJ/kg}$ ,  $s = 7.6137 \text{ kJ/kgK}$ . Si chiede: la massa  $M_2$  di vapore surriscaldato necessaria per ottenere vapore saturo (secco) dal miscelamento adiabatico del contenuto dei due recipienti, il lavoro del processo e la variazione di entropia. **(R. 8.95 kg, 149.3 kJ, 150.43 J/K)**

2. Una portata in massa  $m = 1.2 \text{ kg/s}$  di vapore d'acqua surriscaldato alla pressione  $P_i = 200 \text{ bar}$  ed alla temperatura  $T_i = 450 \text{ °C}$  è fatta espandere in una turbina adiabatica che opera in condizioni stazionarie sino ad una pressione  $P_u = 2 \text{ bar}$ . All'uscita della turbina si ha un vapore con titolo  $x = 0.85$ . Si chiede la potenza generata dalla turbina ed il rendimento isoentropico della espansione. **(R. 825.5 kW, 0.82)**
3. In un piccolo impianto per produzione di energia, la macchina ciclica preleva calore da un flusso di vapore d'acqua  $G_1 = 10 \text{ kg/min}$  alla pressione costante di 10 bar. Il vapore in ingresso si trova in condizioni di saturazione ed in uscita ha titolo  $x = 0.3$ . La macchina cede calore ad un flusso di acqua liquida  $G_2 = 2 \text{ kg/s}$  che entra con una temperatura  $T_{2i} = 10 \text{ °C}$  ed esce a  $T_{2u} = 35 \text{ °C}$ . Determinare la potenza prodotta, il rendimento del processo e l'irreversibilità del processo.

**(R. 25.73 kW, 0.109 kW/K)**





## 9. Cicli termodinamici a vapore

### 9.1 Il ciclo di Carnot a vapore

Nell'illustrare le proprietà dei cicli a gas è emerso che i cicli termodinamici con il più elevato rendimento a parità di temperatura dei serbatoi di calore sono i cicli simmetrici realizzati con una coppia di trasformazioni isoterme come il ciclo di Carnot. Questo perché si riducono, in questo caso, le irreversibilità imputabili alle differenze di temperatura con i serbatoi di calore che sono considerati isotermi.

E' stato inoltre messo in evidenza che, dal punto di vista pratico, questi cicli sono di difficile realizzazione per la difficoltà di avere trasformazioni isoterme in una macchina termodinamica.

Con l'utilizzo di un fluido in grado di avere una transizione di fase si riesce invece ad attuare, con processi a pressione costante e durante la transizione di fase, una trasformazione isoterma. A questa si aggiunge che per molti fluidi la variazione di entalpia che si ha durante la transizione di fase è relativamente elevata consentendo quindi lo scambio di elevate quantità di calore per unità di massa del fluido evolvente nell'impianto.

Nella sua schematizzazione più semplice un ciclo a vapore può essere quindi realizzato da un ciclo di Carnot descritto all'interno della curva limite come illustrato in fig. 9.1.

Facendo riferimento ad un ciclo motore il calore  $Q_C$  viene fornito lungo la trasformazione isothermobarica 2-3 mentre viene ceduto il calore  $Q_F$  alla serbatoio di calore a temperatura minore lungo la trasformazione isothermobarica 4-1. Durante le due trasformazioni isoentropiche 1-2 e 3-4 si hanno gli scambi di lavoro. Il fatto che questi scambi di lavoro interessino un bifase si traduce in una serie di difficoltà tecniche che ne sconsigliano la realizzazione: in particolare la compressione 1-2 di un bifase comporta elevate dissipazioni oltre che danneggiamenti della macchina mentre l'espansione 3-4 è possibile se il titolo all'uscita da questo componente (turbina) è sufficientemente elevato ( $x > 0.9$ ); in caso contrario si hanno danneggiamenti nella macchina causati dalla presenza della fase liquida.

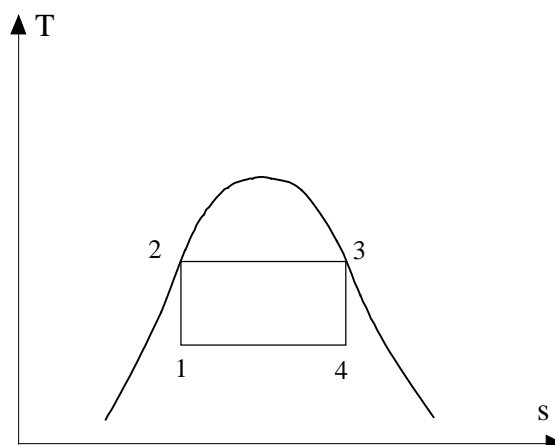


Figura 9.1 *Ciclo di Carnot realizzato all'interno della curva limite*

Queste difficoltà hanno imposto l'abbandono dell'idea di realizzare un ciclo di Carnot a vapore a favore del cosiddetto ciclo Rankine.

## 9.2 Ciclo Rankine

Nella scelta di un fluido di lavoro per un ciclo a vapore occorre fare riferimento a quali sono le proprietà caratteristiche di un buon fluido evolvente:

- elevata massa volumica ed elevata entalpia di transizione di fase in corrispondenza delle temperature di lavoro, per ridurre, a parità di potenza dell'impianto la portata di fluido e quindi le dimensioni ed il costo dei componenti dell'impianto;
- la temperatura critica deve essere elevata, perché al punto critico l'entalpia di evaporazione è nulla;
- la temperatura del punto triplo deve essere inferiore a quella minima del ciclo per evitare la presenza di una fase solida;
- il fluido deve essere non corrosivo e possibilmente non tossico;
- il fluido deve essere chimicamente stabile;
- deve essere facilmente reperibile e di basso costo;
- deve avere una elevata pendenza nel piano T-s del ramo superiore della curva limite affinché il vapore esca dalla turbina con un titolo elevato;
- la pressione di transizione di fase nel condensatore deve essere possibilmente maggiore di quella atmosferica per evitare infiltrazioni di gas incondensabili e conseguente necessità di apparecchiature atte al mantenimento dell'opportuno grado di vuoto, considerato che la temperatura al condensatore deve essere vicina a quella del serbatoi di calore inferiore per avere una limitazione delle irreversibilità.

Poiché nessun fluido possiede tutte le proprietà citate la scelta, nel caso dei cicli destinati a produrre lavoro, è caduta sull'acqua che ne possiede le principali.

Quale ciclo diretto a vapore di riferimento si considera di solito un ciclo Rankine semplice ideale o ciclo Rankine a vapore saturo, costituito da trasformazioni internamente reversibili. Tale ciclo è rappresentato nel piano T-s in figura 9.2.

Poiché le trasformazioni si considerano internamente reversibili e si trascurano le variazioni di energia cinetica e potenziale, le aree sottese alle curve che le rappresentano sul piano T-s sono proporzionali al calore scambiato con i serbatoi di calore.

Le quattro fondamentali trasformazioni per il ciclo Rankine sono:

- |                    |                            |
|--------------------|----------------------------|
| trasformazione 1-2 | compressione isoentropica; |
| trasformazione 2-4 | riscaldamento isobaro;     |
| trasformazione 4-5 | espansione isoentropica;   |
| trasformazione 5-1 | raffreddamento isobaro.    |

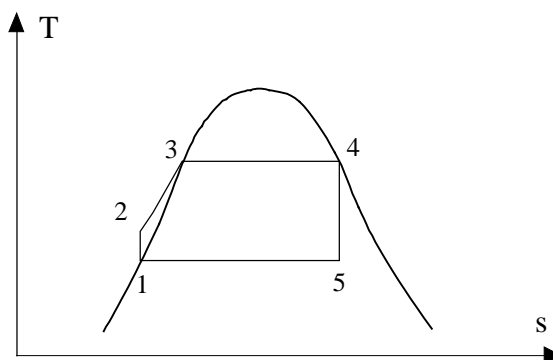


Figura 9.2 Ciclo Rankine a vapore saturo

La rappresentazione nel piano T-s non è fedele per quanto riguarda la compressione 1-2; le isobare sono molto vicine, nella zona dello stato liquido, alla curva limite e quindi l'innalzamento di temperatura che si ha con la compressione è in genere trascurabile.

I componenti fondamentali sono riportati in figura 9.3 e sono:

- 1) una pompa per la trasformazione 1-2 che innalza la pressione del liquido sino alla pressione della caldaia;
- 2) uno scambiatore di calore (detto generatore di vapore o caldaia) per la trasformazione 2-3-4, nel

quale, a pressione costante, viene fornito calore innalzando l'entalpia del fluido fino ad ottenere vapore (saturo o surriscaldato);

- 3) una turbina adiabatica per la trasformazione 4-5 che ha la funzione di generare potenza meccanica;
- 4) uno scambiatore di calore (detto condensatore) per la trasformazione 5-1 che oltre a consentire il controllo della pressione di fine espansione in turbina permette di condensare il vapore che deve essere riportato nelle condizioni di liquido saturo (stato 1).

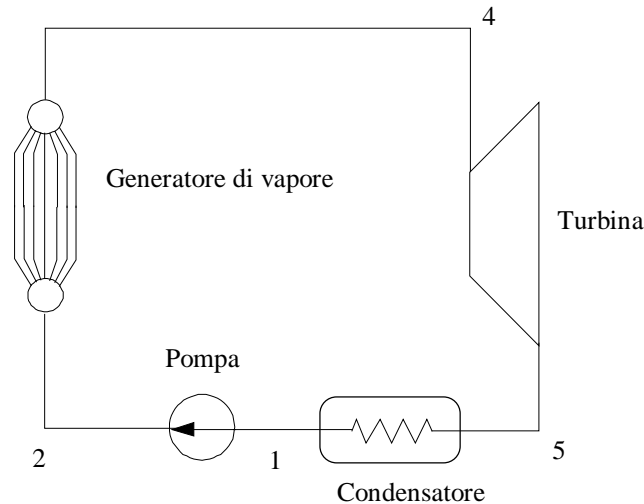


Figura 9.3 Schema di impianto per un ciclo Rankine a vapore saturo

Il rendimento  $\eta$  del ciclo Rankine è determinabile con la definizione generale di rendimento:

$$\eta = 1 - \frac{\dot{Q}_F}{\dot{Q}_C}$$

Essendo in regime stazionario e trascurando la variazione di energia cinetica e di energia potenziale in ogni singolo componente si ha:

$$\dot{Q}_C = \dot{m}(h_4 - h_2)$$

$$\dot{Q}_F = \dot{m}(h_5 - h_1)$$

e pertanto il rendimento del ciclo Rankine semplice è dato dalla relazione:

$$\eta = 1 - \frac{(h_5 - h_1)}{(h_4 - h_2)}$$

La potenza utile complessivamente prodotta da un impianto a ciclo Rankine è valutabile con le due diverse relazioni:

$$\dot{L} = \dot{Q}_C - \dot{Q}_F$$

$$\dot{L} = \dot{L}_T - \dot{L}_P$$

avendo indicato con  $\dot{L}_T$  ed  $\dot{L}_P$  rispettivamente la potenza prodotta dalla turbina e quella assorbita dalla pompa.

Le potenze meccaniche prodotte ed assorbite dalle macchine aperte del sistema si possono determinare con le relazioni del primo principio per i sistemi aperti:

$$\dot{L}_T = \dot{m}(h_4 - h_5)$$

$$\dot{L}_P = \dot{m}(h_2 - h_1)$$

Per quanto riguarda la turbina la determinazione del salto entalpico deve essere fatta utilizzando le tabelle termodinamiche dell'acqua o i diagrammi termodinamici; per il lavoro specifico assorbito dalla pompa è invece sufficiente ricorrere alla definizione di variazione di entalpia:

$$dh = Tds + vdP$$

Per essere la trasformazione ideale isoentropica ( $ds = 0$ ) ed il fluido in prima approssimazione incompressibile ( $v = \text{cost}$ ) si ottiene:

$$h_2 - h_1 = v(P_2 - P_1)$$

Nel caso reale occorre osservare che le trasformazioni di compressione del liquido e di espansione del vapore in turbina non sono isoentropiche. Si tiene conto di questo attraverso il rendimento isoentropico di espansione in turbina ed il rendimento isoentropico di compressione nella pompa così come sono stati definiti nel § 5.6.

All'uscita della turbina, nel ciclo illustrato in figura 9.2, si ha normalmente un vapore umido il cui titolo può non essere sufficientemente elevato per prevenire i problemi in turbina. Per questa ragione si tende normalmente a realizzare un surriscaldamento del vapore saturo all'interno del generatore di vapore in modo tale da aumentare, all'uscita della turbina, il titolo del vapore. La condizione ottimale si ottiene con un titolo superiore a 0.9. Il processo di surriscaldamento viene realizzato a pressione costante e questo consente inoltre di aumentare la temperatura massima raggiunta dal ciclo. Tale ciclo è comunemente detto ciclo Rankine e si riporta il ciclo nel piano T-s in figura 9.4 e lo schema di impianto in figura 9.5.

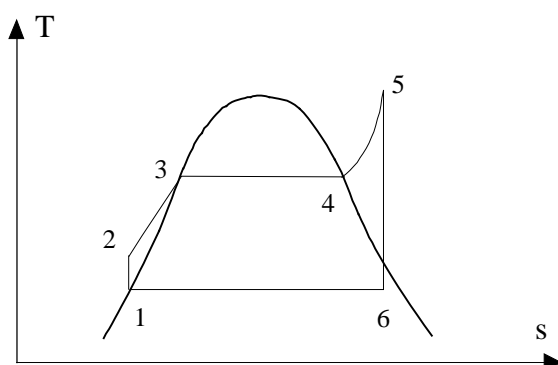


Figura 9.4 Ciclo Rankine

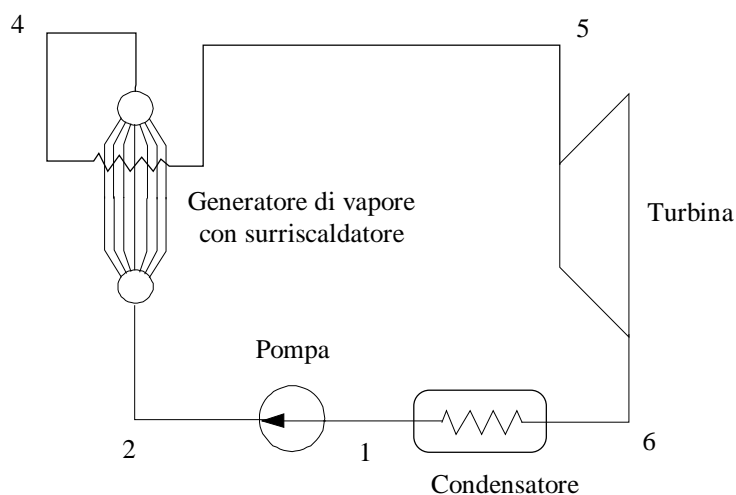


Figura 9.5 Schema di impianto per un ciclo Rankine

Questa soluzione, che non comporta una sostanziale modifica dello schema di impianto, consente inoltre di migliorare il rendimento termodinamico del ciclo.

Scrivendo le equazioni di bilancio energetico per il generatore di vapore e per il condensatore, trascurando al solito le variazioni di energia cinetica e di energia potenziale, si ha:

$$\dot{Q}_C = \dot{m}(h_5 - h_2)$$

$$\dot{Q}_F = \dot{m}(h_6 - h_1)$$

e pertanto il rendimento del ciclo Rankine con surriscaldamento è dato dalla relazione:

$$\eta = 1 - \frac{(h_6 - h_1)}{(h_5 - h_2)}$$

Il ciclo Rankine ha come applicazione principale la produzione di energia elettrica nelle centrali termoelettriche. Questo comporta la realizzazione di impianti nei quali è fondamentale cercare di elevare il rendimento al fine di ridurre i costi di esercizio. Tra le soluzioni che possono essere adottate per il miglioramento del rendimento ciclo Rankine vi sono:

1. abbassamento della pressione di condensazione;
2. aumento della temperatura finale di surriscaldamento;
3. aumento della pressione di vaporizzazione;
4. surriscaldamenti ripetuti;
5. rigenerazione.

Si discuteranno qui di seguito in dettaglio queste diverse soluzioni.

### 9.2.1 Abbassamento della pressione di condensazione

La riduzione della pressione allo scarico della turbina con la conseguente riduzione della temperatura di condensazione consente di aumentare il lavoro prodotto dall'impianto mentre, contemporaneamente, si ha un aumento della quantità di calore che deve essere fornita all'acqua all'uscita della pompa nel generatore di vapore (fig. 9.6).

La temperatura di condensazione è limitata dalla temperatura e dalla portata dell'acqua di raffreddamento nel condensatore; occorre inoltre non scendere molto per l'aumento conseguente del titolo di vapore all'uscita della turbina. A questo si deve aggiungere il fatto che nel caso di ciclo Rankine ad acqua le normali pressioni di condensazione utilizzate sono inferiori alla pressione atmosferica e questo rende problematica la realizzazione tecnica del condensatore che non deve avere infiltrazioni di aria o acqua dall'esterno.



Figura 9.6 Effetto della diminuzione della pressione di condensazione.

### 9.2.2 Aumento della temperatura finale di surriscaldamento

Nel caso di incremento della temperatura di surriscaldamento, che oggi per ragioni tecnologiche è limitata a circa 600 °C, si ha ancora un aumento del lavoro prodotto ed un aumento della quantità di calore ceduta al fluido nel generatore di vapore (fig. 9.7). Essendo il rapporto tra queste due aree maggiore del rapporto tra il lavoro del ciclo ed il calore fornito nel caso precedente si ha un aumento del rendimento termodinamico del ciclo Rankine.



Figura 9.7 Effetto dell'aumento della temperatura di surriscaldamento.

Inoltre il surriscaldamento determina una variazione delle condizioni di scarico, con aumento del titolo  $x$  della miscela liquido-vapore: si compensa in questo modo la riduzione del titolo a seguito dell'abbassamento della pressione di condensazione che si aveva con l'intervento illustrato precedentemente.

### 9.2.3 Aumento della pressione di vaporizzazione

Supponendo di mantenere costante la temperatura massima del ciclo un aumento della pressione del generatore di vapore tende a lasciare inalterato, in prima approssimazione, il lavoro prodotto dal ciclo mentre si riduce la quantità di calore che deve essere ceduta al serbatoio inferiore (fig. 9.8).

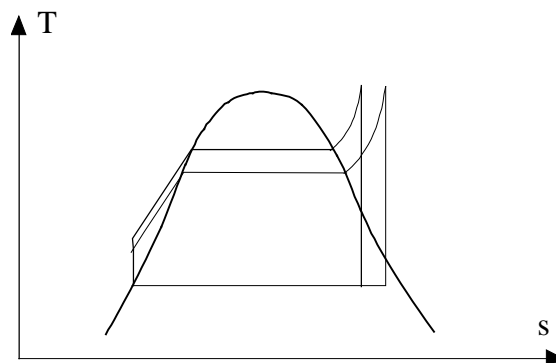


Figura 9.8 Effetto dell'aumento della pressione nel generatore di vapore.

Tale intervento, come può essere osservato, comporta una riduzione del titolo in uscita della turbina.

### 9.2.4 Surriscaldamenti ripetuti

Per ovviare all'inconveniente che si presenta quando si innalza la pressione nel generatore di vapore è possibile eseguire più surriscaldamenti che consentono un miglioramento del rendimento a parità di titolo in uscita dalla turbina, ed inoltre evitano che il vapore all'uscita della turbina abbia un titolo troppo basso (fig. 9.9).

La caratteristica principale di questa soluzione è che il vapore surriscaldato viene fatto espandere una prima volta nel cosiddetto stadio di alta pressione della turbina e poi inviato nuovamente nel generatore di vapore dove subisce un nuovo surriscaldamento prima di essere immesso nello stadio a bassa pressione della turbina. Questa soluzione richiede quindi l'utilizzo di una turbina a più stadi ed è una soluzione caratteristica degli impianti di grossa potenza dove questa procedura può essere eseguita con più surriscaldamenti.

### 9.2.5 Rigenerazione

Un altro mezzo utilizzato per aumentare il rendimento del ciclo Rankine è di ricorrere alla

rigenerazione, tecnica già illustrata per il ciclo Joule-Brayton, e che consiste nel trasferire calore dal vapore che si sta espandendo in turbina all'acqua che deve essere riscaldata nel generatore di vapore.

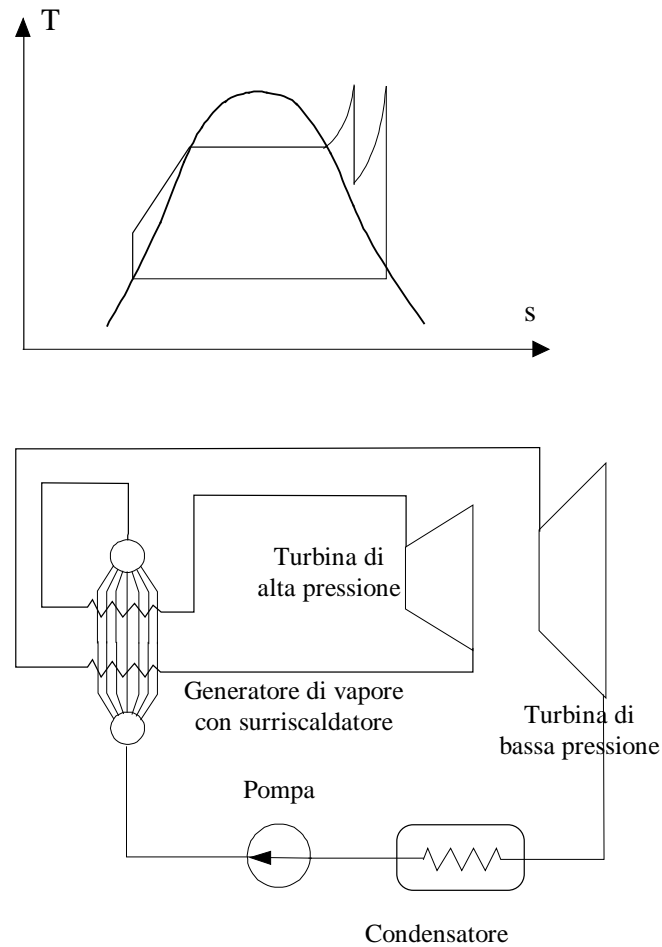


Figura 9.9 Ciclo Rankine con surriscaldamento intermedio.

Nella pratica la rigenerazione viene realizzata preriscaldando l'acqua di alimento con il calore ceduto dal vapore che viene prelevato dalla turbina durante l'espansione.

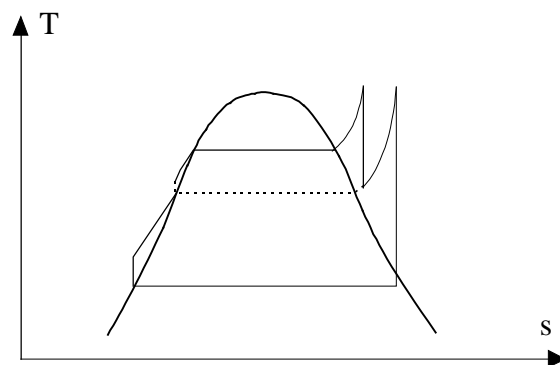


Figura 9.10 Ciclo Rankine con spillamento intermedio e rigeneratore a miscela.



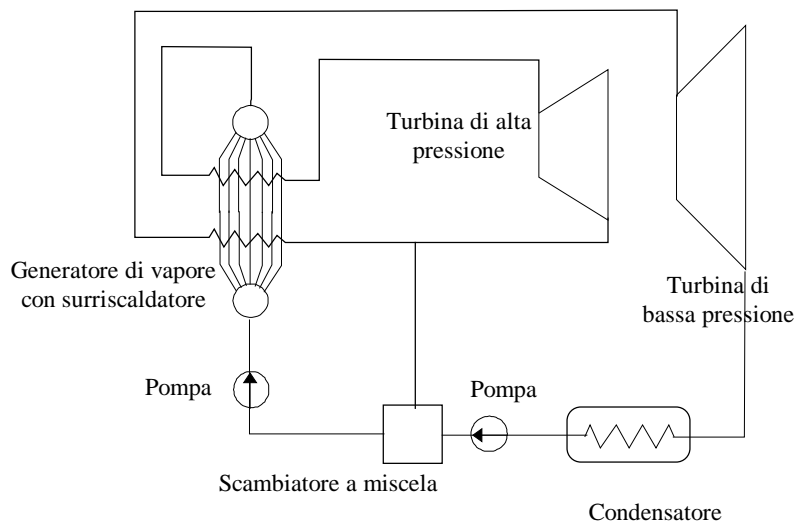


Figura 9.11 Schema di impianto di un ciclo Rankine con spillamento intermedio e rigeneratore a miscela.

Per realizzare la rigenerazione si può procedere con due diverse soluzioni impiantistiche. Nel primo caso, rigeneratore chiuso, parte del vapore viene estratto dalla turbina e condensato: il calore di condensazione del vapore spillato viene ceduto, attraverso uno scambiatore a superficie, al liquido a bassa temperatura che esce dalla pompa. Nel secondo caso, rigeneratore aperto, il vapore spillato viene miscelato direttamente con il liquido proveniente dal condensatore dopo che è stato compresso con una prima pompa sino alla pressione di spillamento (fig. 9.10, 9.11).

### 9.2.6 La cogenerazione

La cogenerazione è una soluzione interessante dal punto di vista energetico. Gli impianti di cogenerazione sono destinati alla produzione congiunta di energia termica, sotto forma di vapore o di acqua in pressione da utilizzarsi nelle lavorazioni industriali o in centri di riscaldamento di grosse aree urbane (teleriscaldamento), e di energia elettrica quale risultato del lavoro prodotto dalla turbina.

Infatti in molti impianti industriali, specialmente nei settori tessile e chimico, si ha necessità di disporre di elevate quantità di vapore d'acqua a temperatura relativamente ridotta (100-150 °C). Convien in queste situazioni produrre vapore a temperature e pressioni più elevate rispetto a quelle richieste dall'utenza in modo tale da sfruttare meglio, dal punto di vista energetico, il serbatoio di calore a temperatura elevata.

Prima di inviare il vapore all'utenza si produce energia elettrica con turbine che hanno pressioni di scarico pari alla pressione richiesta all'utenza. In tal modo la potenza prodotta dalla turbina viene utilizzata per generare energia elettrica che viene utilizzata per coprire il fabbisogno del complesso industriale stesso.

In molte aree urbane si centralizza il riscaldamento domestico di grosse aree in impianti di distribuzione del vapore alimentati dallo scarico di turbine che producono energia elettrica.

Il caso più semplice di cogenerazione è quando tutto il vapore prodotto viene fatto espandere nella turbina fino a raggiungere le condizioni richieste dall'utenza termica (impianto a recupero totale o a contropressione).

Nel caso vi sia uno squilibrio tra la potenza termica e quella meccanica non è possibile utilizzare un impianto a recupero totale per cui si ricorre ad un impianto a recupero parziale nel quale il vapore per l'utenza viene prelevato all'interno della turbina e fatto espandere sino alla pressione desiderata all'interno di un riduttore di pressione.

## 9.3 Ciclo frigorifero

Il ciclo frigorifero a vapore utilizza come fluido di lavoro una sostanza che durante gli scambi con i serbatoi di calore ha una transizione di fase (evaporazione o condensazione).

Il ciclo frigorifero, come già illustrato nel § 4.2.2, può essere realizzato sia al fine di prelevare calore

da serbatoi a temperatura inferiore (macchina frigorifera) oppure di cedere calore al serbatoio a temperatura superiore (pompa di calore). Entrambe le soluzioni sono raggiunte mediante macchine a vapore a ciclo inverso (cicli frigoriferi a vapore).

In particolare i frigoriferi di uso domestico sono l'esempio più diffuso di impiego di un ciclo frigorifero a vapore. Occorre osservare che i fluidi di lavoro sono differenti a seconda dei livelli di temperatura che devono raggiungere nella macchina. Per realizzare una cella frigorifera ( $T < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) è evidente che non possa essere impiegato un ciclo frigorifero ad acqua in quanto si raggiungono temperature che sono inferiori a quella dello stato triplo.

Per questa ragione e per l'esigenza di ottimizzare l'efficienza termodinamica e ridurre le portate di fluido si impiegano determinati fluidi in funzione delle temperature delle sorgenti. Tra i più utilizzati si ricorda l'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) e soprattutto i clorofluorocarburi (CFC o freon); questi ultimi, dannosi per l'ozono, sono oggi sostituiti da sostanze analoghe che risultino molto meno reattive per l'ozono quali i clorofluoroidrocarburi (HCFC) o i fluoroidrocarburi (HFC). E' da notare che i fluidi frigoriferi sono noti attraverso il loro nome commerciale come R12, R22, R134a, etc..

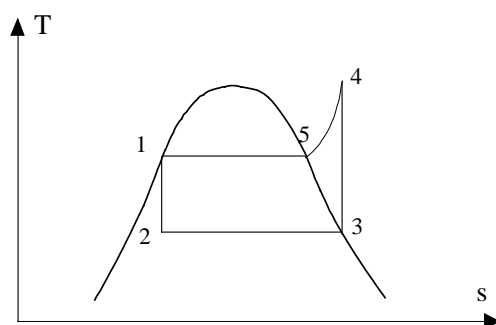


Figura 9.12 Ciclo frigorifero a vapore teorico

In figura 9.12 è illustrato, nel piano T-s, un ciclo frigorifero teorico costituito dalle seguenti trasformazioni:

- trasformazione 1-2 espansione isoentropica;
- trasformazione 2-3 evaporazione;
- trasformazione 3-4 compressione isoentropica;
- trasformazione 4-1 raffreddamento isobaro.

La trasformazione 1-2, adiabatica, non viene realizzata in modo isoentropico in quanto questo richiede l'utilizzo di una turbina opportuna. Questo tipo di trasformazione è tecnicamente molto complessa, realizzabile solo con costi molto elevati essendoci in turbina l'espansione di un liquido saturo e con una produzione di lavoro praticamente trascurabile.

La trasformazione ideale che sostituisce la espansione adiabatica ed isoentropica è una trasformazione adiabatica ed isoentalpica che si realizza con una trasformazione irreversibile. Il dispositivo che consente questa trasformazione è la valvola di laminazione isoentalpica che è un componente molto meno costoso della turbina teoricamente necessaria nel caso ideale. Nei frigoriferi domestici si sostituisce la valvola di laminazione isoentalpica con un tratto di condotto di sezione molto piccola (capillare) che produce una perdita di carico fluidodinamica localizzata.

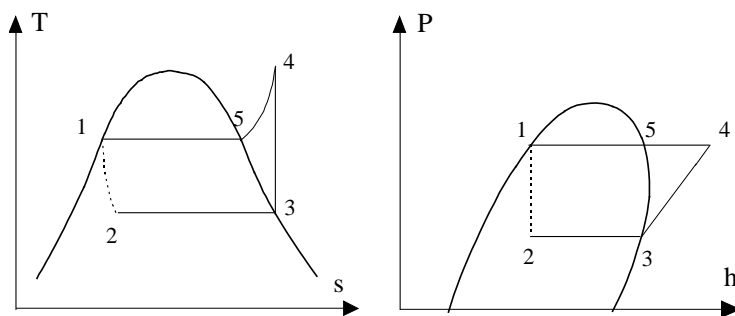


Figura 9.13 Ciclo frigorifero a vapore ideale

Il ciclo frigorifero ideale che si ottiene è illustrato in figura 9.13 nei piani T-s e P-h. Questa ultima rappresentazione è normalmente la più utilizzata per cicli frigoriferi a vapore impiegando diagrammi, detti di Mollier, che riportano sull'asse delle ordinate il logaritmo naturale di P (lnP).

Le trasformazioni del ciclo frigorifero ideale sono quindi:

trasformazione 1-2 laminazione isoentalpica;

trasformazione 2-3 evaporazione;

trasformazione 3-4 compressione isoentropica;

trasformazione 4-1 raffreddamento isobaro.

Lo schema di impianto di una macchina frigorifera a vapore è illustrato in figura 9.14.

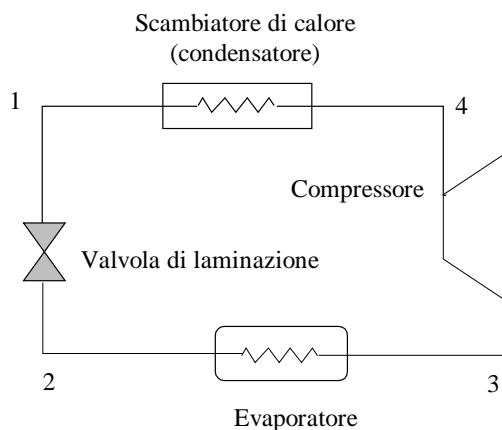


Figura 9.14 Schema di un impianto frigorifero a vapore

L'analisi termodinamica del ciclo frigorifero a vapore consente di determinare sia le potenze in gioco sia l'efficienza ( $\varepsilon$  o COP). A seconda che si abbia una macchina frigorifera o una pompa di calore si avrà:

$$\varepsilon_f = \frac{\dot{Q}_f}{\dot{L}} \quad \varepsilon_f = \frac{h_3 - h_2}{h_4 - h_3}$$

$$\varepsilon_p = \frac{\dot{Q}_c}{\dot{L}} \quad \varepsilon_p = \frac{h_4 - h_1}{h_4 - h_3}$$

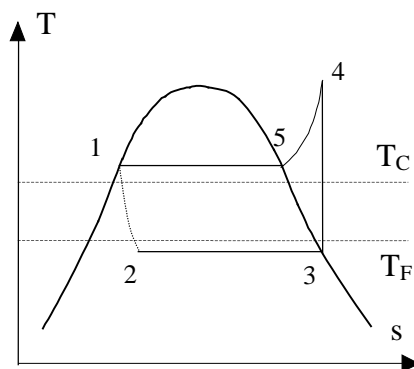


Figura 9.15 Temperature delle sorgenti per un ciclo frigorifero

E' importante rilevare, al fine del calcolo delle irreversibilità del processo, che la temperatura dei serbatoi di calore con cui la macchina frigorifera opera sono per il serbatoio freddo ( $T_F$ ) superiore alla temperatura di evaporazione ( $T_2$ ), mentre per il serbatoio caldo ( $T_C$ ) inferiore alla temperatura di condensazione ( $T_1$ ) come illustrato nella figura 9.15.

## 9.4 La macchina frigorifera ad assorbimento

Qualora si utilizzasse, come fonte di energia per trasferire calore da una sorgente a temperatura inferiore ad una sorgente a temperatura superiore, oltre ad un serbatoio di lavoro un altro serbatoio di calore si realizza quella che viene detta macchina frigorifera ad assorbimento.

In particolare se viene utilizzato un fluido in transizione di fase si ha la macchina frigorifera a vapore ad assorbimento. In questa macchina, come può essere osservato dallo schema di impianto illustrato in figura 9.16, il compressore presente nel ciclo frigorifero a vapore tradizionale è sostituito da un generatore di vapore, un assorbitore ed una pompa.

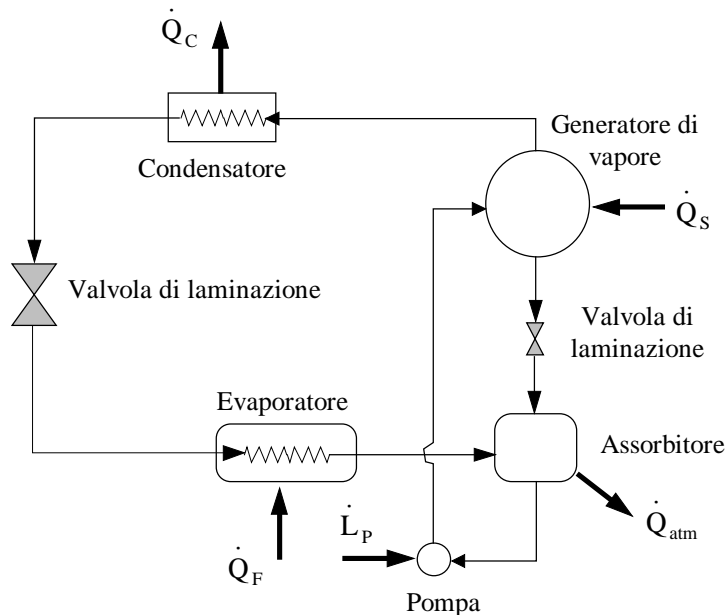


Figura 9.16 Schema di una macchina frigorifera ad assorbimento

Il vantaggio di questa soluzione è presente se il liquido ha una buona capacità di assorbire il vapore del fluido refrigerante. Nei sistemi ad assorbimento ad ammoniaca si utilizza come fluido assorbente acqua mentre in sistemi che utilizzano acqua come fluido refrigerante, e che quindi lavorano con temperatura, della sorgente inferiore, maggiore di 0 °C, si utilizza come assorbente il bromuro di litio (BrLi). Per illustrare il principio di funzionamento di un sistema ad assorbimento a  $\text{NH}_3$  si farà riferimento a quanto illustrato in fig. 9.16. Il vapore di  $\text{NH}_3$  ad alta pressione viene condensato nel condensatore scambiando calore con il serbatoio superiore. Il liquido è quindi fatto passare nella valvola di laminazione isoentalpica ottenendo in uscita un bifase. L'evaporazione del bifase nell'evaporatore consente di produrre l'effetto di refrigerazione desiderato. Il vapore a bassa pressione è quindi miscelato ad acqua all'interno dell'assorbitore formando così una soluzione liquida. Questa soluzione viene pompata nel generatore di vapore ad alta pressione. A questo generatore viene fornito calore che provoca la separazione dell'ammoniaca, sotto forma di vapore, dall'acqua, allo stato liquido. Il vapore di ammoniaca viene poi inviato al condensatore mentre l'acqua che si separa viene riportata nell'assorbitore con una nuova valvola di laminazione.

Il processo di assorbimento di ammoniaca da parte dell'acqua è esotermico per cui è necessario rimuovere calore dall'assorbitore per far sì che il processo abbia luogo.

Per questi sistemi si può definire l'efficienza come:

$$\varepsilon_f = \frac{\dot{Q}_F}{\dot{L}_P + \dot{Q}_S}$$

essendo  $\dot{Q}_F$  la potenza prelevata dal serbatoio inferiore,  $\dot{L}_P$  la potenza assorbita dalla pompa e  $\dot{Q}_S$  la potenza termica fornita al generatore per avere la separazione del fluido refrigerante.

## 9.5 Problemi

1. Un impianto a ciclo Rankine per generazione di potenza, impiega l'acqua come fluido di lavoro. I limiti di pressione tra cui opera sono  $P_{min} = 0.05$  bar e  $P_{max} = 150$  bar, mentre la temperatura massima del ciclo è  $T_{max} = 600^\circ\text{C}$ . All'uscita della pompa la entalpia dell'acqua è  $h = 160$  kJ/kg mentre in turbina si ha una espansione isoentropica. Si chiede di calcolare il rendimento del ciclo e la portata di acqua necessaria per ogni MW prodotto.  
(R. 0.44, 0.658 kg/s)
2. In un impianto frigorifero a vapore viene usato come fluido di lavoro il Freon 12. Questo fluido entra in una valvola di laminazione a monte dell'evaporatore come liquido saturo a  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  ed esce dall'evaporatore come vapore saturo secco a  $T_3 = -5^\circ\text{C}$ , ricevendo in esso una certa quantità di calore da parte di una corrente d'acqua liquida che entra a  $T_i = 50^\circ\text{C}$  ed esce a  $T_u = 0^\circ\text{C}$ . Si consideri l'acqua liquido perfetto incomprimibile. Si chiede di calcolare la temperatura e la pressione all'uscita della valvola di laminazione ed il rapporto tra le portate di acqua e di Freon.  
(R.  $-5^\circ\text{C}$ , 0.261 MPa, 0.623)
3. In un impianto a ciclo Rankine di una centrale termoelettrica l'acqua, all'uscita della pompa, ha una temperatura  $T_2 = 35^\circ\text{C}$  e pressione  $P_2 = 100$  bar; entra nella caldaia ove viene surriscaldata sino alla temperatura  $T_3 = 600^\circ\text{C}$ . All'uscita dalla caldaia il vapore viene fatto espandere in una turbina adiabatica ed isoentropica sino alla pressione  $p = 0.0234$  bar. Si chiede di determinare il calore ceduto all'acqua durante il riscaldamento in caldaia ed il lavoro prodotto dalla turbina (per unità di massa fluente).  
(R. 3476.14 kJ/kg, 1601.1 kJ/kg)

## 10. Analisi exergetica

### 10.1 Introduzione

Effettuare l'analisi termodinamica di un processo significa soprattutto valutarne lo scostamento dalle condizioni ideali di reversibilità. Dal punto di vista energetico, in sistemi chiusi contenenti una macchina termica motrice, tale valutazione scaturisce dal rapporto tra il lavoro reale ottenuto attraverso il processo ciclico di trasformazione energetica e la capacità massima di lavoro a parità di energia spesa.

L'introduzione di una nuova quantità chiamata *exergia* (quantità che non aggiunge nulla alle conoscenze termodinamiche derivanti dai principi) offre la possibilità di valutare l'irreversibilità di un processo e quindi la bontà del processo stesso.

### 10.2 L'exergia di un sistema chiuso a massa finita

Si consideri un sistema chiuso in grado di scambiare calore e lavoro. Esso sia a contatto con l'ambiente, schematizzabile come la somma di un serbatoio quasi-statico di calore a temperatura  $T_\infty$  e di un serbatoio reversibile di lavoro a pressione  $P_\infty$  (fig. 10.1).

Il sistema, con un processo internamente reversibile, esegue una trasformazione tra lo stato 1 e lo stato 2 con gli scambi energetici illustrati in figura 10.1. La trasformazione 1-2 può essere analizzata con l'utilizzo delle equazioni di bilancio energetico ed entropico applicate al sistema chiuso illustrato ottenendo:

$$\begin{aligned}\Delta U_{12} + \Delta U_Q + \Delta U_L + \Delta U_{Lrev} &= 0 \\ \Delta S_{12} + \Delta S_Q + \Delta S_L + \Delta S_{Lrev} &= S_{irr}\end{aligned}$$

ovvero:

$$\begin{aligned}\Delta U_{12} + Q + L + L_{rev} &= 0 \\ \Delta S_{12} + \frac{Q}{T_\infty} &= S_{irr}\end{aligned}$$

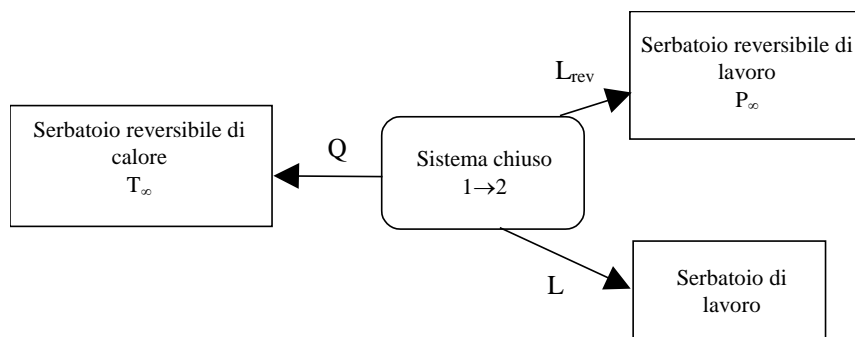


Figura 10.1 Schematizzazione del sistema chiuso adottato per la definizione di *exergia*

Osservando che:

$$L_{rev} = P_\infty (V_2 - V_1)$$

Si ricava che il lavoro utile disponibile al serbatoio di lavoro è:

$$L = -(U_2 - U_1) + T_\infty(S_2 - S_1) - P_\infty(V_2 - V_1) - T_\infty S_{\text{irr}}$$

Si definisce exergia la grandezza:

$$E_x = U + P_\infty V - T_\infty S$$

e pertanto il lavoro reale prodotto è:

$$L = -(E_{x2} - E_{x1}) - T_\infty S_{\text{irr}}$$

L'exergia, così com'è stata definita, contiene grandezze che identificano lo stato termodinamico del sistema ( $U, S, V$ ) e grandezze che identificano l'ambiente ( $T_\infty, P_\infty$ ).

Il lavoro massimo producibile dal sistema con la trasformazione 1-2 è pari alla variazione di exergia tra lo stato iniziale e lo stato finale e si ottiene con un processo reversibile.

### 10.2.1 Exergia di un serbatoio di calore

Il serbatoio di calore introdotto nel § 4.2 è un caso particolare di sistema chiuso per il quale la temperatura rimane costante. Si definisce exergia di un serbatoio di calore  $E_{xq}$  a cui si preleva una quantità di calore  $Q_C$  a temperatura  $T_C$  la massima quantità di lavoro ottenibile interagendo con l'ambiente alla temperatura  $T_\infty$ .

Il sistema che viene considerato al fine di determinare l'exergia di un serbatoio di calore, è il sistema chiuso agli scambi di massa costituito da una macchina motrice ciclica operante tra un serbatoio a temperatura  $T_C$  e l'ambiente, ovvero un serbatoio di calore alla temperatura costante  $T_\infty$ .

L'applicazione del bilancio energetico ed entropico per questo sistema consente di determinare (vd. § 4.2.1):

$$L_{\text{reale}} = Q_C \left( 1 - \frac{T_\infty}{T_C} \right) - T_\infty S_{\text{irr}}$$

Se il processo è reversibile ( $S_{\text{irr}}=0$ ) si ottiene il lavoro massimo ovvero l'exergia del serbatoio di calore:

$$L_{\text{rev}} = Q_C \left( 1 - \frac{T_\infty}{T_C} \right) = E_{xq}$$

### 10.2.2 Exergia di un serbatoio di lavoro

Dalla definizione di exergia si deduce che l'exergia di un sistema costituito da un serbatoio di lavoro è pari al lavoro:

$$E_{xL} = L$$

Solitamente si afferma che il lavoro è pura exergia.

## 10.3 L'exergia di un sistema aperto

L'estensione del concetto di exergia ad un sistema aperto è semplice ed occorre precisare che l'ambiente di riferimento è caratterizzato da una energia cinetica ed una energia potenziale nulla.

L'exergia di un sistema aperto  $E_{xf}$  è la massima quantità di lavoro ottenibile dal fluido che evolve da uno stato iniziale ad uno stato di equilibrio con l'ambiente a  $T_\infty, P_\infty, w_\infty=0$  e  $z_\infty=0$ .

Il primo ed il secondo principio della termodinamica per un sistema aperto in regime stazionario che scambia calore solo con l'ambiente circostante alla temperatura  $T=T_\infty$ , si scrivono:

$$\dot{m} \left[ (h - h_\infty) + (gz - gz_\infty) + \left( \frac{w^2}{2} - \frac{w_\infty^2}{2} \right) \right] + \dot{Q} - \dot{L}_e = 0$$

$$\dot{m}(s - s_\infty) + \frac{\dot{Q}}{T_\infty} + \dot{S}_{\text{irr}} = 0$$

Risolvendo il sistema rispetto al lavoro prodotto si ottiene:

$$\dot{L}_e = \dot{m} \left[ (h - h_\infty) - T_\infty (s - s_\infty) \right] + \dot{m} \left[ g(z - z_\infty) \right] + \dot{m} \left( \frac{w^2}{2} - \frac{w_\infty^2}{2} \right) - T_\infty \dot{S}_{\text{irr}}$$

Coincidendo l'exergia del sistema aperto con il massimo lavoro ottenibile ( $S_{\text{irr}}=0$ ) si ha:

$$E_{\text{xf}} = \dot{m}[(h - h_{\infty}) - T_{\infty}(s - s_{\infty})] + \dot{m}[g(z - z_{\infty})] + \dot{m}\left(\frac{w^2}{2} - \frac{w_{\infty}^2}{2}\right)$$

Il bilancio exergetico di un sistema aperto generico con una sezione di ingresso (1) ed una sezione di uscita (2) diventa:

$$\dot{L}_e = \dot{m}[(h_1 - h_2) - T_{\infty}(s_1 - s_2)] + \dot{m}[g(z_1 - z_2)] + \dot{m}\left(\frac{w_1^2}{2} - \frac{w_2^2}{2}\right) - T_{\infty}\dot{S}_{\text{irr}}$$

$$\dot{L}_e = E_{\text{xf1}} - E_{\text{xf2}} - T_{\infty}\dot{S}_{\text{irr}}$$

Nel caso in cui siano trascurabili le variazioni di energia cinetica e di energia potenziale tra le sezioni di ingresso e di uscita si ricava:

$$E_{\text{xf1}} - E_{\text{xf2}} = \dot{m}[(h_1 - h_2) - T_{\infty}(s_1 - s_2)]$$

## 10.4 Il bilancio exergetico per una macchina termodinamica

Si consideri ora un sistema termodinamico costituito da una generica macchina termica motrice. In tal caso nel sistema saranno presenti due serbatoi di calore ed un serbatoio di lavoro. Per questo sistema si può dimostrare che vale la relazione:

$$L = E_{\text{xqC}} - E_{\text{xqF}} - T_{\infty}S_{\text{irr}}$$

perché il calore disponibile alla temperatura  $T_F$  possiede ancora la capacità di lavoro  $E_{\text{xqF}}$ .

Il diagramma fiume dell'exergia (fig. 10.2) ben visualizza questa situazione:

Al fine di valutare la irreversibilità del processo è utile introdurre il rendimento di secondo principio  $\eta_{\text{II}}$ , definito come rapporto tra lavoro reale e lavoro reversibile:

$$\eta_{\text{II}} = \frac{L_{\text{reale}}}{L_{\text{rev}}}$$

Esso coincide con il rendimento exergetico, definito in generale dal rapporto tra il lavoro reale ottenuto e l'exergia spesa nel caso in cui il serbatoio freddo sia a temperatura  $T_F=T_{\infty}$ :

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{L_{\text{reale}}}{E_{\text{xqC}} - E_{\text{xqF}}}$$

Osservando ora che il termine a numeratore può essere scritto come:

$$L_{\text{reale}} = L_{\text{rev}} - T_{\infty}S_{\text{irr}}$$

e pertanto:

$$\eta_{\text{II}} = \eta_{\text{ex}} = 1 - \frac{T_{\infty}S_{\text{irr}}}{L_{\text{rev}}} = 1 - \pi_{\text{rev}}$$

Il termine  $\pi_{\text{rev}}$  (rapporto tra exergia dissipata ed exergia spesa) viene detto perdita exergetica ed è sempre positivo.

Nell'ipotesi di macchina operatrice, frigorifero o pompa di calore, operante tra un serbatoio freddo a temperatura  $T_F$  ed uno caldo a temperatura  $T_C$  (essendo  $T_{\infty}$  la temperatura dell'ambiente), le considerazioni sono analoghe.



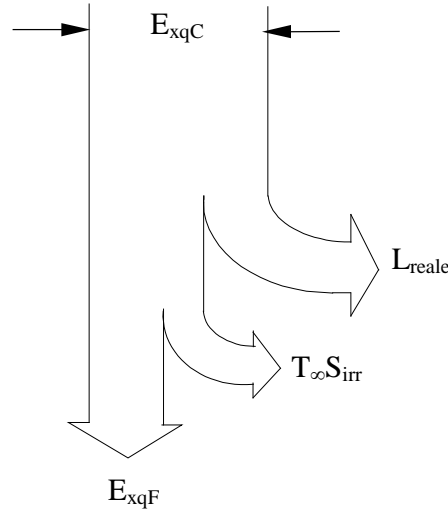


Figura 10.2 Diagramma fiume dell'exergia

#### 10.4.1 Energia dissipata ed exergia dissipata

Da quanto illustrato nel caso di macchina motrice risulta che il termine di energia dissipata è dato da:

$$L_{diss} = T_F S_{irr}$$

mentre il termine di exergia dissipata è:

$$E_{xqdiss} = T_{\infty} S_{irr}$$

La dimostrazione di questa diversa espressione dei due termini citati è semplice se si considera un sistema termodinamico chiuso costituito da una macchina reale che opera tra due serbatoi di calore a temperatura  $T_C$  e temperatura  $T_F$  (vd. § 3.2.1).

Dal bilancio energetico ed entropico risulta:

$$\begin{cases} Q_C - Q_F - L_{reale} = 0 \\ -\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = S_{irr} \end{cases}$$

che risolta rispetto al lavoro prodotto consente di ricavare l'espressione:

$$L_{reale} = Q_C \left( 1 - \frac{T_F}{T_C} \right) - T_F S_{irr}$$

che si legge: il lavoro reale prodotto  $L_{reale}$  in una macchina ciclica è pari al lavoro reversibile  $L_{rev}$  diminuito del termine di energia dissipata  $T_F S_{irr}$ .

Per ricavare l'espressione del bilancio exergetico è sufficiente moltiplicare l'equazione di bilancio entropico per  $T_{\infty}$  e sottrarla alla equazione di bilancio energetico in modo tale da ottenere:

$$Q_C - Q_F - L_{reale} + Q_C \frac{T_{\infty}}{T_C} - Q_F \frac{T_{\infty}}{T_F} = T_{\infty} S_{irr}$$

Riordinando quanto ricavato si ha:

$$L_{reale} = Q_C \left( 1 - \frac{T_{\infty}}{T_C} \right) - Q_F \left( 1 - \frac{T_{\infty}}{T_F} \right) - T_{\infty} S_{irr}$$

$$L_{reale} = E_{xqC} - E_{xqF} - T_{\infty} S_{irr}$$

che espresso in parole significa: il lavoro prodotto  $L_{reale}$  in una macchina ciclica è pari all'exergia spesa diminuita del termine di exergia dissipata  $T_{\infty} S_{irr}$ .

## 10.5 Problemi

1. Determinare l'exergia di una massa  $M=1$  kg di  $N_2$ , considerato gas perfetto, avente temperatura  $T_1=800$  K e pressione  $P_1=10$  bar rispetto ad un ambiente con temperatura  $T_o=300$  K e pressione  $P_o=1$  bar. **(R. 811.138 kJ)**
2. Una macchina motrice ciclica preleva una quantità  $Q_C=1500$  kJ da una sorgente a temperatura  $T_C=1000$  K e cede un lavoro  $L=500$  kJ. Il serbatoio freddo si trova alla temperatura  $T_F=500$  K mentre l'ambiente è a  $T_o=300$  K. Calcolare l'entropia prodotta per irreversibilità, il rendimento energetico ed exergetico. **(R. 0.5 kJ/K, 0.33, 0.77)**
3. Un fluido incomprimibile ideale con  $c=0.4$  kJ/kgK è raffreddato dalla temperatura iniziale  $T_i=200$  °C alla temperatura  $T_f=100$  °C mediante una macchina termica che utilizza l'ambiente a 300 K come serbatoio freddo. Determinare il massimo lavoro ottenibile, l'exergia del fluido nello stato iniziale e finale. **(R. 11.5 kJ/kg, 14.56 kJ/kg, 3.06 kJ/kg)**



# 11. L'efflusso dei gas

## 11.1 Introduzione

Si considererà qui di seguito il caso di quei dispositivi detti diffusori, ugelli e boccagli atti a trasformare in energia cinetica l'entalpia di un fluido comprimibile. Poiché questa trasformazione avviene, come vedremo, con diminuzione di pressione, sorge il problema di come debba variare la sezione del condotto di efflusso perché la sua area segua il decremento di pressione.

Il problema riveste un notevole interesse pratico perché in molte macchine il ciclo termodinamico si realizza espandendo il gas o il vapore in questi dispositivi ed utilizzando l'energia cinetica per azionare una ruota.

Le macchine nelle quali si attua il processo descritto si chiamano turbine: nelle turbine ad azione (turbine di De Laval) la espansione avviene totalmente nel boccaglio, mentre nelle turbine a reazione l'espansione avviene parte nel boccaglio e parte nella ruota. Nei turbogetti e negli statoreattori l'energia cinetica non viene utilizzata per azionare organi rotanti, ma la spinta viene ottenuta direttamente dall'energia cinetica dei gas espulsi.

Nelle pagine che seguono si studierà il dimensionamento dell'ugello ideale nel quale si realizza il deflusso isoentropico del fluido (adiabatico reversibile).

## 11.2 La velocità del suono

In questi dispositivi (diffusori, ugelli, etc.) si raggiunge e spesso si supera la velocità di propagazione di un'onda di pressione o velocità del suono.

Si ricorda che nel trattare i problemi di efflusso vengono spesso usati i seguenti termini il cui significato è bene premettere:

- Velocità del suono: velocità di propagazione di un'onda di pressione in un mezzo materiale. Si indica di solito con la lettera  $c$ .
- Numero di Mach: si definisce numero di Mach e si indica con la lettera  $M$ , il rapporto tra la velocità del fluido  $w$  e la velocità del suono nelle stesse condizioni termodinamiche:

$$M = \frac{w}{c}$$

- Flusso subsonico: la velocità del fluido e la velocità del suono sono confrontabili, essendo in questo caso la velocità del fluido minore di quella del suono: ( $w < c$ ,  $M < 1$ );
- Flusso transonico: la velocità del fluido è comparabile con la velocità del suono ( $w \approx c$ ,  $M \approx 1$ );
- Flusso supersonico: la velocità del fluido è superiore alla velocità del suono ( $w > c$ ,  $M > 1$ );
- Flusso ipersonico: la velocità del fluido è di molto superiore alla velocità del suono ( $w \gg c$ ,  $M \gg 1$ ).

Dalle leggi della conservazione della quantità di moto e della massa applicate ad un elemento infinitesimo di fluido contenente il fronte d'onda si ricava la relazione tra la velocità di propagazione del fronte d'onda (velocità del suono) e i parametri termodinamici. Essa risulta:

$$c^2 = \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s = -v^2 \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_s$$

La velocità del suono è correlata al coefficiente di comprimibilità adiabatica  $k_s$  definito come:

$$k_s = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_s$$

Utilizzando il formalismo termodinamico si ricava infatti:

$$c^2 = \frac{v}{k_s}$$

Dalla relazione vista più sopra:

$$c^2 = \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s = -v^2 \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_s$$

si deduce inoltre che in un fluido incompressibile la velocità del suono è infinita: per esso infatti il coefficiente di comprimibilità adiabatica è nullo (essendo  $v = \text{costante}$  e  $dv=0$ ) e, di conseguenza, la velocità di propagazione dell'onda di pressione diventa infinita, mentre il numero di Mach dei fluidi incompressibili va a zero.

Reciprocamente si deduce che se il numero di Mach è basso, (ovvero per basse velocità di deflusso), il fluido, anche se comprimibile, si comporta come incompressibile e si determinano in esso differenze di massa volumica trascurabili: in questo senso si parla talvolta di gas incompressibili.

Nello studio degli ugelli e dei diffusori si trattano fluidi che raggiungono velocità  $w$  dello stesso ordine di grandezza della velocità del suono o di ordine di grandezza superiore ad essa: la variazione dei parametri pressione, massa volumica e temperatura in questo caso è non trascurabile.

Utilizzando il formalismo termodinamico si avrà:

$$\begin{aligned} c^2 &= -v^2 \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_s \\ \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_s &= - \left( \frac{\partial P}{\partial s} \right)_v \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_P = - \left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_v \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \cdot \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_P \\ \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_s &= - \frac{c_P}{c_v} \frac{T}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_P = \frac{c_P}{c_v} \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \end{aligned}$$

ed essendo, per un gas ideale:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = - \frac{R^* T}{v^2}$$

risulta:

$$c^2 = k R^* T$$

e quindi la velocità del suono in un gas, per il quale sia valido il modello di gas ideale, è funzione solo della sua temperatura termodinamica. Nel caso di gas reale questo risultato non è più valido (tabella 11.I).

Sostanza	T (°C)	P (atm)	c (m/s)
Azoto	27	1	353
	27	100	379
Idrogeno	0	1	1200
	0	100	1281
Mercurio	20	1	1451
Glicerina	20	1	1895
Etere etilico	20	1	1006
Acqua	20	1	1482

Tabella 11.I Velocità del suono per alcuni gas e liquidi

### 11.3 Dimensionamento dell'ugello ideale

Con il termine diffusore, ugello, boccaglio si indicano tubi opportunamente sagomati al fine di aumentare la velocità del fluido che li percorre (provocandone al contempo la diminuzione di entalpia e pressione), mentre con il termine ugello di compressione si intende un tubo progettato per decelerare il fluido (aumentandone al contempo entalpia e pressione).

Nel dimensionamento di questi elementi si utilizzeranno i principi della termodinamica e della conservazione della massa ovvero l'equazione di continuità. Come illustrato nel § 5.5.3 l'equazione di bilancio energetico per questi sistemi, avendo trascurato la variazione di energia potenziale, nelle ipotesi di regime permanente, moto adiabatico e senza scambi di lavoro si riduce a:

$$h_1 - h_2 = \frac{w_2^2 - w_1^2}{2}$$

Da essa appare chiaro che un incremento di energia cinetica corrisponde a una diminuzione di entalpia mentre la pressione diminuisce. Questa ultima considerazione è confermata dalla valutazione di:

$$\left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_s$$

che, facendo uso del formalismo termodinamico, consente di ricavare:

$$\left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_s = \left( \frac{T ds + v dP}{dP} \right)_s = v$$

Essendo  $v$  una grandezza intrinsecamente positiva si ha che una diminuzione di entalpia ad entropia costante è accompagnata da una riduzione di pressione.

Il dimensionamento dei condotti si potrà fare trovando le relazioni termodinamiche che ne collegano i parametri geometrici (sezione) con i parametri termodinamici del fluido (pressione, entalpia, temperatura) e meccanici (velocità).

Come vedremo questi condotti possono avere forma convergente o divergente o convergente-divergente essendo la forma dell'ugello imposta dalle condizioni di moto del fluido.

Poiché lo scopo dell'ugello è di trasformare in energia cinetica il massimo salto entalpico possibile, esso è progettato in modo da avere nella sezione di uscita la pressione dell'ambiente o del serbatoio in cui sfocia il fluido.

Nello studio del profilo del condotto si utilizzeranno le seguenti ipotesi semplificative :

- moto stazionario;
- flusso monodimensionale ovvero proprietà del fluido uniformi all'interno di ogni sezione del condotto;
- efflusso isoentropico;
- fluido assimilabile ad un gas perfetto;
- velocità del fluido nulla o trascurabile nella sezione d'ingresso dell'ugello.

Dall'equazione di bilancio dell'energia o primo principio della termodinamica per i sistemi aperti applicato tra la sezione di ingresso dell'ugello (sezione 1) e sezione generica (i cui parametri caratteristici sono  $P, T, \rho, h, w$ ), risulta che la velocità  $w$  nella sezione generica è data dalla relazione:

$$w^2 = 2(h_1 - h) = 2c_p(T_1 - T)$$

$$w^2 = 2c_p T_1 \left( 1 - \frac{T}{T_1} \right)$$

Nell'ipotesi che la trasformazione del gas sia isoentropica, è possibile sostituire al rapporto tra le temperature del gas nelle diverse sezioni il rapporto tra le pressioni, ottenendo così il legame tra la velocità di efflusso ed il salto di pressione:

$$\frac{T}{T_1} = \left( \frac{P}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

ed essendo:

$$c_P = \frac{k}{k-1} R^*$$

si ottiene:

$$w = \sqrt{\frac{2k}{k-1} R^* T_1 \left[ 1 - \left( \frac{P}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}$$

Si ottiene un'equazione valida per qualsiasi sezione dell'ugello, nella quale la velocità risulta funzione della pressione, oltreché delle condizioni del fluido nella sezione di entrata.

Per determinare il flusso di massa che attraversa l'ugello nella generica sezione  $\Omega$  occorre utilizzare l'equazione di continuità:

$$\dot{m} = \rho w \Omega$$

La relazione tra massa volumica e pressione si ottiene utilizzando l'equazione dell'isoentropica nelle coordinate  $P, v$  (si ricorda che  $\rho = 1/v$ ) tra le due sezioni di ingresso e sezione generica ottenendo:

$$\rho = \rho_1 \left( \frac{P}{P_1} \right)^{\frac{1}{k}}$$

Da cui si ricava la portata in massa:

$$\dot{m} = \Omega \rho_1 \left( \frac{P}{P_1} \right)^{\frac{1}{k}} \sqrt{\frac{2k}{k-1} R^* T_1 \left[ 1 - \left( \frac{P}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}$$

Dividendo la portata in massa per la sezione si ottiene un flusso areico:

$$\frac{\dot{m}}{\Omega} = \rho_1 \left( \frac{P}{P_1} \right)^{\frac{1}{k}} \sqrt{\frac{2k}{k-1} R^* T_1 \left[ 1 - \left( \frac{P}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}$$

Se si determina il quadrato del flusso areico in funzione del rapporto delle pressioni si ottiene:

$$\left( \frac{\dot{m}}{\Omega} \right)^2 = \rho_1^2 \left( \frac{P}{P_1} \right)^{\frac{2}{k}} \frac{2k}{k-1} R^* T_1 \left[ 1 - \left( \frac{P}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]$$

$$\left( \frac{\dot{m}}{\Omega} \right)^2 = \frac{2k}{k-1} R^* T_1 \rho_1^2 \left[ \left( \frac{P}{P_1} \right)^{\frac{2}{k}} - \left( \frac{P}{P_1} \right)^{\frac{k+1}{k}} \right]$$

Derivando questa relazione rispetto al rapporto delle pressioni ed eguagliando a zero la derivata prima della funzione, si ottiene il valore di questo rapporto per cui la derivata si annulla (massimo o minimo):

$$\frac{P}{P_1} = \left( \frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}}$$

E' possibile dimostrare che la derivata seconda assume un valore negativo in corrispondenza di questo valore e di conseguenza il flusso areico presenta un massimo. Presentando un massimo il flusso areico si ha un minimo della sezione specifica definita come il rapporto tra la sezione del condotto e la portata. Gli andamenti qualitativi della velocità di efflusso, della massa volumica e della sezione specifica sono illustrati in figura 11.1.

La sezione minima viene chiamata sezione di gola o sezione ristretta o sezione critica. Anche i valori dei parametri caratteristici del fluido in corrispondenza della sezione critica prendono lo stesso aggettivo che li qualifica particolarmente: si avrà in questa sezione la pressione critica  $P_c$ , il volume specifico critico  $v_c$ , la massa volumica critica  $\rho_c$ , la velocità critica  $w_c$ , mentre il rapporto adimensionale delle pressioni  $P/P_1$  viene chiamato rapporto critico ed indicato con la lettera  $\pi_c$ . Si osservi che esso dipende solo dalle caratteristiche del fluido ed è indipendente dalle condizioni di ingresso nel diffusore:

$$\pi_c = \left( \frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}}$$

Il rapporto critico è funzione del tipo di gas (dipende solo da k). In particolare si ha:

gas monoatomico	$\pi_c = 0.4871$
gas biatomico o poliatomico lineare	$\pi_c = 0.5283$
gas poliatomico non lineare	$\pi_c = 0.5398$

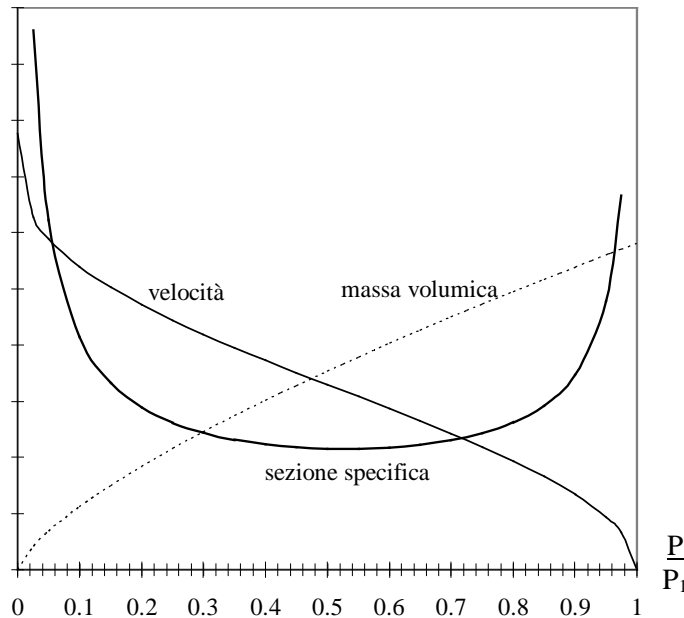


Figura 11.1 Andamento qualitativo della velocità, sezione specifica e massa volumica in funzione del rapporto tra la pressione di uscita e quella di ingresso.

Dalle relazioni precedenti, sostituendo al rapporto delle pressioni il rapporto critico  $\pi_c$  si ottiene la seguente espressione della velocità di efflusso nella sezione di gola:

$$w_c = \sqrt{\frac{2k}{k-1} R^* T_1 \left[ 1 - \left( \frac{P}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]} = \sqrt{\frac{2k}{k+1} R^* T_1}$$

In questa relazione la velocità di efflusso è funzione della temperatura nella sezione di ingresso dell'ugello. Esprimendo invece la velocità in funzione della temperatura critica  $T_c$  (o di gola) si ha:

$$w_c = \sqrt{k R^* T_c}$$

che mette in evidenza che la velocità che si instaura nella sezione critica è la velocità del suono nelle condizioni termodinamiche caratteristiche della sezione stessa.

## 11.4 Le condizioni di ristagno

L'ipotesi di velocità nulla nella sezione di ingresso dell'ugello è talvolta inaccettabile, ma le considerazioni fin qui fatte possono conservare la loro validità se ai valori di pressione e di temperatura  $P_1$  e  $T_1$  si sostituiscono i valori calcolati di pressione e di temperatura di "ristagno". Essi saranno indicati con i simboli  $P_0$  e  $T_0$  e rappresentano il valore assunto da queste variabili termodinamiche quando la velocità  $w_1$  del fluido si annulla con processo isoentropico. Il loro significato appare chiaro se si pensa che tutti i possibili stati termodinamici del fluido nell'ugello ideale sono rappresentati da punti appartenenti alla stessa curva isoentropica e che ogni punto di questa curva rappresenta uno stato di pari energia.

Se infatti riscriviamo le equazioni di bilancio energetico ed entropico tra la sezione 1 e la sezione di



ristagno otteniamo:

$$h_1 + \frac{w_1^2}{2} = h_o + \frac{w_o^2}{2}$$

$$s_1 - s_o = 0$$

Con l'ipotesi di gas ideale e velocità  $w_o=0$  si ha:

$$\frac{w_1^2}{2} = h_o - h_1$$

$$\frac{w_1^2}{2} = c_p (T_o - T_1)$$

$$c_p \ln \frac{T_1}{T_o} - R^* \ln \frac{P_1}{P_o} = 0$$

Si determina in tal modo la cosiddetta temperatura di ristagno:

$$T_o = T_1 + \frac{w_1^2}{2c_p}$$

Sostituendo tale valore di temperatura nell'equazione di bilancio entropico si trova il valore di pressione  $P_o$  corrispondente e detta pressione di ristagno:

$$P_o = P_1 \left( \frac{T_o}{T_1} \right)^{\frac{k}{k-1}}$$

Questi valori di temperatura e pressione devono essere sostituiti nelle equazioni che danno il flusso di massa e la velocità di efflusso al posto dei valori di temperatura e di pressione che si hanno nella sezione di ingresso (sezione 1) al fine di utilizzare le relazioni ricavate con l'ipotesi di velocità in ingresso nulla.

Il raccordo tra le condizioni reali in ingresso e condizioni di ristagno nasce dalla considerazione già fatta che il fluido in 1, caratterizzato da velocità  $w_1$ , pressione  $P_1$  e temperatura  $T_1$ , è energeticamente equivalente ad un fluido con velocità nulla e coordinate  $P_o$  e  $T_o$ .

## 11.5 Ugello ideale

La figura 11.2 riprende i risultati ottenuti in termini di sezione specifica per un efflusso isoentropico.

Dall'esame di questo diagramma si possono trarre alcune conclusioni:

1. se la pressione nell'ambiente esterno  $P_e$  è minore della pressione critica  $P_c$  si può realizzare la trasformazione completa del salto entalpico in energia cinetica un ugello convergente-divergente (ugello di De Laval). In esso la velocità del fluido aumenta con continuità raggiungendo nella sezione di gola la velocità del suono e diventando supersonica nel tratto divergente, mentre la pressione diminuisce con continuità raggiungendo un valore pari alla pressione esterna  $P_e$  sulla sezione di uscita.

Le trasformazioni ed il profilo del condotto sono ben evidenti sul diagramma di figura 11.3 in cui le condizioni di ingresso, nella sezione di gola e finali sono contraddistinte dai punti i, g e u.

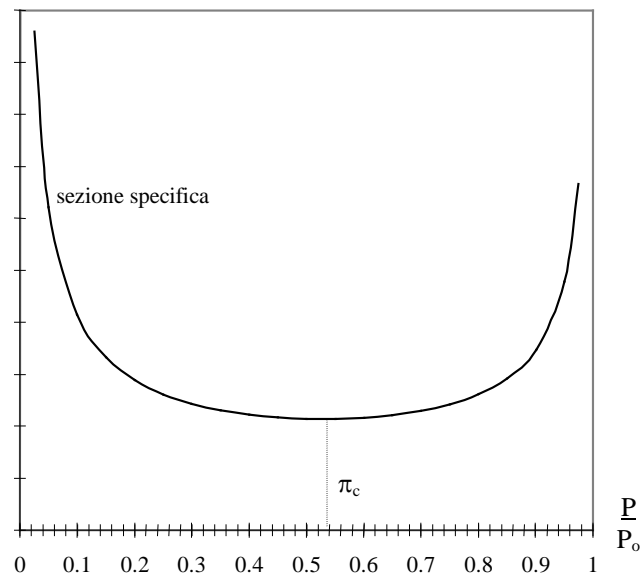


Figura 11.2 Andamento della sezione specifica al variare del rapporto tra le pressioni per l'efflusso di un gas ideale biatomico.

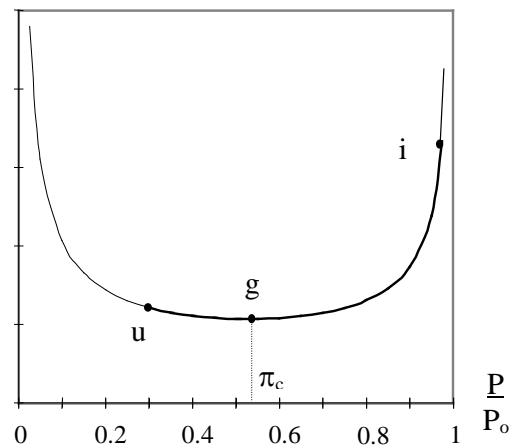


Figura 11.3 Comportamento di un ugello convergente-divergente con gas ideale biatomico.

Nel caso in cui si utilizzasse un condotto solo convergente, si avrebbe espansione fino alla pressione critica (nella sezione di uscita) ed il restante salto entalpico verrebbe dissipato all'esterno con la formazione di una onda d'urto. Il condotto convergente non è quindi in grado di sfruttare completamente il salto entalpico disponibile se il rapporto delle pressioni è inferiore al rapporto critico.

2. se la pressione nell'ambiente esterno  $P_e$  è superiore alla pressione critica  $P_c$  si può realizzare l'espansione completa con un ugello convergente: in esso la velocità del fluido aumenta senza mai raggiungere la velocità del suono mentre sulla sezione di uscita si ha la pressione esterna.

Se si utilizzasse un condotto convergente-divergente, si avrebbe nel tratto divergente un recupero di pressione e decelerazione del fluido (tubo Venturi) (trasformazione i-g-u); il moto si mantiene comunque iposonico (fig. 11.4).

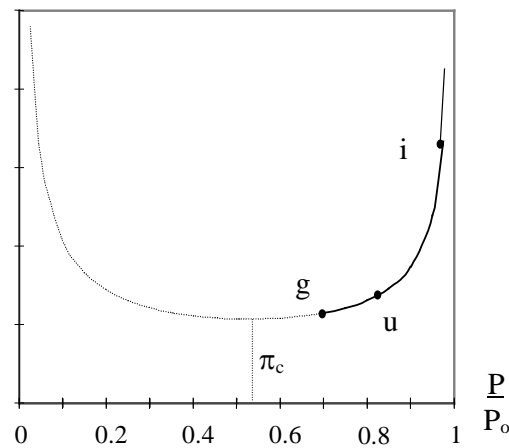


Figura 11.4 Comportamento in un ugello con rapporto di pressione superiore al rapporto critico.

## 11.6 Ugelli di compressione

Negli ugelli di compressione, detti anche diffusori, il fluido viene decelerato ed aumenta la propria entalpia e la propria pressione. In particolare, ritenendo ancora valide le ipotesi semplificative adottate per gli ugelli, ad una diminuzione di energia cinetica corrisponde un aumento di entalpia e di pressione. In tal caso occorre rifarsi, per l'ingresso, alle condizioni di ristagno non essendo trascurabile l'energia cinetica in ingresso.

Si definisce in tal caso il rapporto delle pressioni come rapporto tra la pressione di ristagno  $P_0$  in ingresso del diffusore e la pressione  $P_e$  in uscita del diffusore.

Con riferimento alla figura 11.5 e percorrendo le curve di velocità e di sezione specifica nel verso delle pressioni crescenti si deduce che l'ugello di compressione ideale dovrà avere:

- profilo convergente-divergente se la velocità  $w_1$  di ingresso del fluido nell'ugello è superiore a quella critica (velocità supersonica) e si vuol realizzare sulla bocca di uscita una pressione inferiore alla pressione critica (la velocità in uscita risulterà inferiore alla velocità critica ovvero subsonica).
- profilo divergente se la velocità  $w_1$  di ingresso del fluido nell'ugello è inferiore alla velocità critica (velocità subsonica): in questo caso sulla sezione di uscita si avrà pressione (e velocità) inferiori a quella critica;

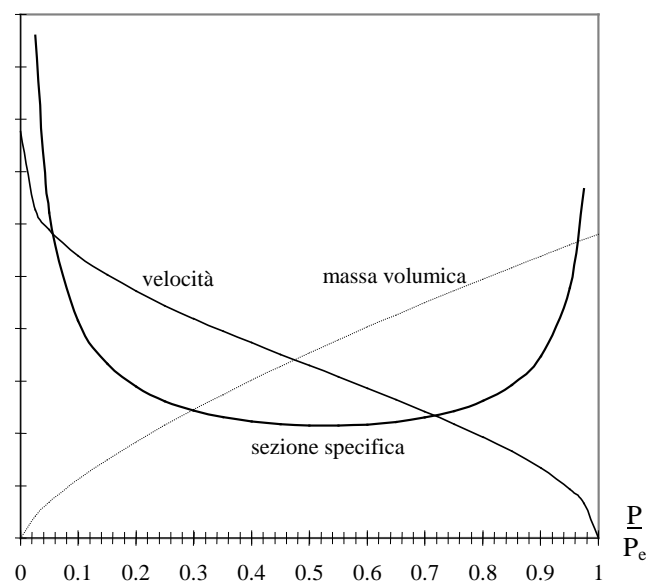


Figura 11.5 Comportamento di un ugello di compressione con gas ideale biatomico

Nel caso in cui il profilo dell'ugello fosse convergente e la velocità  $w_1$  di ingresso del fluido nell'ugello è superiore a quella critica (moto supersonico) sulla sezione di uscita si avrà blocco sonico ovvero si hanno pressione e velocità critica.

## 11.7 Efficienza di un diffusore

Si definisce efficienza  $\eta$  di un diffusore il rapporto tra il salto entalpico reale (irreversibile) e quello ideale (isoentropico) (fig. 11.6):

$$\eta = \frac{h_o - h_{irr}}{h_o - h_{rev}}$$

$$\eta = \frac{w_{reale}^2}{2c_p(T_o - T_{rev})}$$

tale rendimento risulta sempre minore di 1. Un ugello ben disegnato può avere efficienza superiore al 95%.

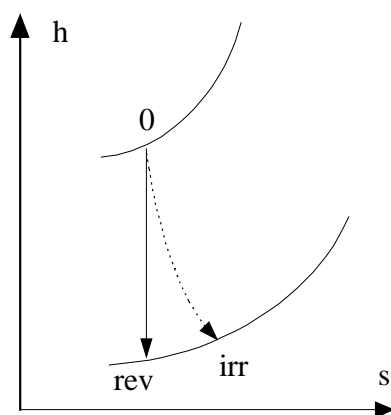


Figura 11.6 Espansione reale (0-irr) ed ideale (0-rev) in un ugello

L'efficienza si riduce drasticamente quando il diffusore lavora in condizioni diverse da quelle di progetto ed in caso di turbolenza del moto.

Dalle relazioni precedentemente viste, risulta infatti che il dimensionamento è fatto calcolando le sezioni di passaggio del diffusore in modo da realizzare sulla sezione di uscita una pressione pari a quella dell'ambiente (o più in generale a quella del serbatoio in cui sfocia il fluido).

L'ugello ideale sembra non avere vincoli dimensionali nella direzione di moto purché vengano rispettati i valori di calcolo delle sezioni.

In realtà un ugello ben calcolato deve avere conicità non troppo elevate onde evitare il distacco della vena con formazione di turbolenze e conseguente irreversibilità della trasformazione.

In questo caso l'energia disponibile non potrebbe essere trasformata per intero in energia cinetica.

### 11.7.1 Comportamento dell'ugello al variare della pressione a valle

Il comportamento di un ugello convergente-divergente progettato per la trasformazione completa di un salto entalpico in energia cinetica si modifica quando la pressione esterna  $P_u$  è diversa da quella di progetto  $P_e$ .

Si è fatto osservare che in condizioni di progetto la pressione sulla sezione di uscita è la pressione esterna e la velocità che si raggiunge nella sezione di uscita dell'ugello è la massima ottenibile in relazione al salto entalpico disponibile.

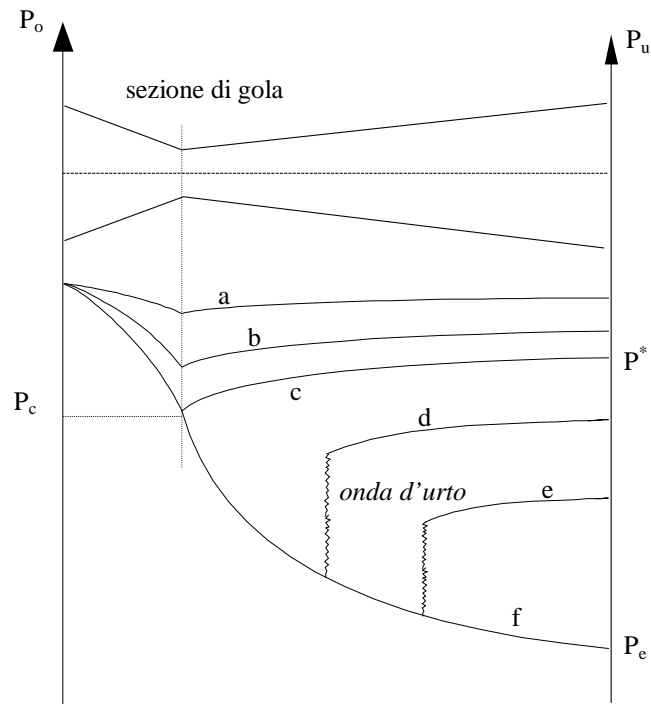


Figura 11.7 Comportamento di un ugello in condizioni non di progetto.

In funzione del valore della pressione esterna  $P_u$  si possono avere diversi comportamenti rappresentati in figura 11.7:

- la pressione  $P_u$  è maggiore della pressione di progetto  $P_c$  e superiore ad un valore  $P^*$  (superiore alla pressione critica  $P_c$ ) tipico dell'ugello considerato. In questo caso si ha un comportamento alla Venturi e sulla sezione di uscita si instaura la pressione  $P_u$  (curve a e b) con moto subsonico.
- la pressione  $P_u$  è pari al valore  $P^*$ . In questo caso nella sezione di gola si ha blocco sonico e moto subsonico nel divergente con un comportamento alla Venturi e sulla sezione di uscita si instaura la pressione  $P_u$  (curva c).
- la pressione  $P_u$  è maggiore della pressione di progetto  $P_c$  ed inferiore ad un valore  $P^*$  tipico dell'ugello considerato. In questo caso si ha la formazione di una onda d'urto all'interno del condotto divergente con inizialmente moto supersonico e moto subsonico dopo la sezione in cui si ha l'onda d'urto mentre sulla sezione di uscita si stabilizza una pressione  $P_u$  (curve d ed e).
- se la pressione  $P_u$  è minore della pressione di progetto  $P_c$  le condizioni all'interno dell'ugello rimangono identiche a quelle di progetto e sulla sezione di uscita si ha una pressione pari a  $P_c$ . Il salto entalpico corrispondente al salto di pressione  $P_c - P_u$  viene dissipato all'esterno mediante una onda d'urto (curva f).

Lo studio della formazione delle onde d'urto prevede l'impiego delle seguenti leggi tra le sezioni a monte e a valle della discontinuità:

1. equazione di conservazione dell'energia
2. equazione di conservazione della quantità di moto
3. equazione di conservazione della massa

nonché la formulazione di alcune ipotesi semplificative:

- flusso monodimensionale
- comportamento del fluido secondo il modello del gas perfetto
- trasformazione adiabatica.

La rappresentazione della soluzione nel piano termodinamico  $h-s$ , nel rispetto di tutte le ipotesi ed equazioni (tranne la (2)) dà luogo ad una curva detta curva di Fanno (fig. 11.8).

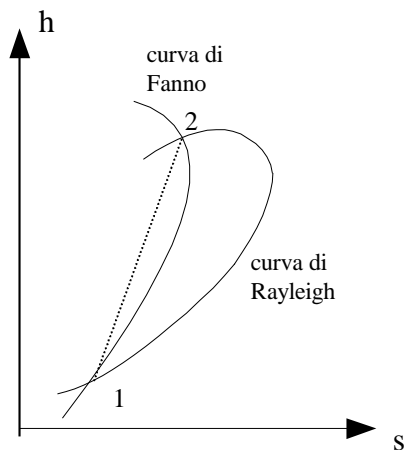


Figura 11.8 Linee di Fanno e di Rayleigh

La rappresentazione della soluzione sullo stesso piano termodinamico, nel rispetto di tutte le ipotesi ed equazioni (tranne la (1)) dà luogo ad una curva detta curva di Rayleigh.

Le due curve si intersecano in due punti indicando che solo in quei punti, aventi differenze finite nelle loro proprietà, possono essere soddisfatte tutte le condizioni imposte dal modello.

La figura mostra inoltre chiaramente la impossibilità del passaggio, sia pure attraverso una discontinuità quale l'onda d'urto, dallo stato 2 allo stato 1 perché l'entropia decresce e la trasformazione è per ipotesi adiabatica, mentre risulta possibile il passaggio inverso ad entropia crescente, con una trasformazione adiabatica irreversibile, dallo stato 1 allo stato 2.

Essendo il flusso nella porzione bassa del diagramma supersonico e subsonico quello nella parte più alta, se ne conclude che l'onda d'urto si formerà solo in flussi supersonici.

## 11.8 Efflusso da un foro

Se si riduce a zero la lunghezza del condotto convergente-divergente che separa due ambienti a pressione diverse si ottiene, geometricamente, un foro nella parete di separazione dei due ambienti che ipotizziamo a pressione rispettivamente  $P_1$  e  $P_2$  e con temperatura nel primo ambiente pari a  $T_1$ .

Il foro si comporterà come la sezione di gola di un condotto convergente: se la pressione  $P_2$  è inferiore alla pressione critica  $P_C$  si avrà blocco sonico nella sezione finale del foro con una pressione pari alla pressione critica ed una velocità di efflusso pari alla velocità critica (velocità del suono).

Se la pressione  $P_2$  è invece superiore alla pressione critica  $P_C$  sulla sezione del foro si stabilizza la pressione esterna  $P_2$  e la velocità rimane iposonica con uno sfruttamento completo del salto entalpico.

## 11.9 Problemi

1. Un flusso di aria entra in un diffusore con velocità di 250 m/s alla pressione di 120 kPa ed alla temperatura di 40 °C. Esce dal condotto con una velocità di 90 m/s. Nell'ipotesi che il processo sia isoentropico e l'aria possa essere considerata un gas perfetto biatomico con massa molare 28.97 kg/kmole si chiede di determinare il numero di Mach nella sezione di ingresso, la temperatura del gas all'uscita del diffusore, la pressione del gas all'uscita del diffusore ed il rapporto tra le aree della sezione di uscita e di ingresso.

(R. 0.705, 340.3 K, 160.5 kPa, 2.26)

2. Dell'aria alla temperatura di 150°C ed alla pressione di 170 kPa entra in un ugello convergente e sbocca nell'atmosfera alla pressione di 1 bar. La velocità di ingresso è trascurabile e l'espansione è adiabatica isoentropica. Si supponga l'aria gas perfetto biatomico avente massa molare  $M_m = 29$  kg/kmole. Calcolare, nella sezione di uscita, la velocità di efflusso del gas ed il numero di Mach.

(R. 345.56 m/s, 0.905)

3. Dell'aria alla temperatura di 100°C ed alla pressione di 220 kPa entra in un ugello convergente e sbocca nell'atmosfera alla pressione di 1 bar. La velocità di ingresso è trascurabile e l'espansione è adiabatica isoentropica. Si supponga l'aria gas perfetto biatomico avente massa molare  $M_m = 29$  kg/kmole. Calcolare, nella sezione di uscita, la velocità di efflusso del gas ed il numero di Mach.

**(R. 353.18 m/s, 1)**

4. Attraverso un ugello convergente-divergente ideale (ugello di DeLaval) fluisce una portata  $\dot{m} = 4 \text{ kg/s}$  di azoto (da considerarsi gas perfetto con  $M_m = 28 \text{ kg/kmole}$ ). L'ugello mette in comunicazione due ambienti nei quali il gas ha temperatura e pressione note e costanti:

Serbatoio a monte:  $T_1 = 60^\circ\text{C}$   $P_1 = 10 \text{ bar}$

Serbatoio a valle:  $P_2 = 3 \text{ bar}$

Si chiede di determinare la velocità del gas nella sezione di gola, la velocità del gas nella sezione di uscita, il numero di Mach nella sezione di uscita ed il diametro della sezione di gola ipotizzata circolare.

**(R. 339.6 m/s, 448.84 m/s, 1.433, 48.37 mm)**

## 12. Termotecnica dell'aria umida

### 12.1 Le miscele ideali di gas e di gas e vapore

Si definisce miscela il miscuglio di componenti diversi non reagenti tra loro. In particolare si tratteranno miscele di gas e miscele di gas e vapori, limitatamente alle miscele ideali i cui componenti sia isolatamente che in miscuglio si possano considerare gas ideali e quindi caratterizzati da una equazione di stato:

$$PV = NRT$$

Per realizzare una miscela si pongono insieme nel medesimo contenitore diversi gas ideali non interagenti tra loro. Se la miscela occupa il volume  $V$  alla temperatura  $T$  ed è composta da  $N_1, N_2, \dots, N_n$  moli di  $n$  gas ideali differenti per la proprietà di additività dell'energia interna e dell'entropia si avrà che l'energia interna  $U$  e l'entropia  $S$  della miscela sono dati dalle relazioni:

$$U = \sum_{i=1}^n U_i = \sum_{i=1}^n (N_i u_{oi}) + \sum_{i=1}^n \left( N_i \int_{T_o}^T c_{vmi}(T) dT \right)$$

$$S = \sum_{i=1}^n S_i = \sum_{i=1}^n (N_i s_{oi}) + \sum_{i=1}^n \left( N_i \int_{T_o}^T \frac{c_{vmi}(T)}{T} dT \right) + \sum_{i=1}^n \left( N_i R \ln \left( \frac{v_i}{v_o} \right) \right)$$

Nello scrivere questa relazione si è inoltre supposto che lo stato di riferimento sia caratterizzato, per ogni gas ideale monocomponente, dal medesimo valore di  $T_o, v_o$  mentre sono diversi  $u_{oi}$  e  $s_{oi}$ ; si ha inoltre che:

$$v_i = \frac{V}{N_i}$$

La relazione prima scritta è nota come teorema di Gibbs: l'energia interna e l'entropia di una miscela di gas sono la somma delle entropie ed energie interne che i singoli gas avrebbero se occupassero da soli l'intero volume  $V$  alla temperatura  $T$ .

L'equazione di stato della miscela di gas ideali è formalmente analoga all'equazione di stato del gas ideale monocomponente:

$$PV = NRT$$

In questa relazione  $N$  è il numero di moli complessivo della miscela:

$$N = \sum_{i=1}^n N_i$$

Se si riscrive l'equazione di stato della miscela esplicitando la pressione totale  $P$  ed il numero di moli dei singoli componenti della miscela si ha:

$$P = \sum_{i=1}^n \frac{N_i RT}{V}$$

che consente di mettere in evidenza il termine:

$$P_i = N_i \frac{RT}{V}$$

che è detto pressione parziale del componente  $i$ -esimo della miscela; rappresenta la pressione che si sarebbe esercitata nel sistema di volume  $V$  se fosse contenuto alla temperatura  $T$  il solo componente  $i$ -esimo. Da questa definizione si ricava la cosiddetta legge di Dalton:



$$P = \sum_{i=1}^n P_i$$

Si ricava inoltre che la pressione parziale del componente i-esimo è proporzionale alla pressione totale della miscela attraverso la frazione molare  $x_i$ :

$$\frac{P_i}{P} = \frac{N_i}{N} = x_i$$

Se si sostituisce al numero di moli della miscela la massa totale della miscela  $M$  si ricava l'espressione dell'equazione di stato:

$$PV = MR^*T$$

Dal confronto tra le due espressioni riportate dell'equazione di stato della miscela si ricava:

$$NR = MR^*$$

ovvero:

$$R^* = \frac{N}{\sum_{i=1}^n N_i M_{mi}} R$$

$$R^* = \frac{R}{M_{mf}}$$

che consente di definire la massa molare fittizia della miscela ( $M_{mf}$ ) mentre  $R^*$  rappresenta la costante fittizia della miscela.

$$M_{mf} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_{mi}}{N} = \sum_{i=1}^n x_i M_{mi}$$

In modo del tutto analogo si può determinare il calore specifico molare della miscela di gas ideali. Nel caso particolare in cui si supponga che il calore specifico a volume costante dei singoli componenti la miscela sia indipendente dalla temperatura (e perciò costante) si può definire un calore specifico molare medio a volume costante della miscela con la relazione:

$$\bar{c}_{vm} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i c_{vmi}}{N} = \sum_{i=1}^n x_i c_{vmi}$$

Anche per le miscele di gas ideali vale la relazione di Mayer tra calore specifico a pressione costante e calore specifico a volume costante:

$$c_{pm} = c_{vm} + R$$

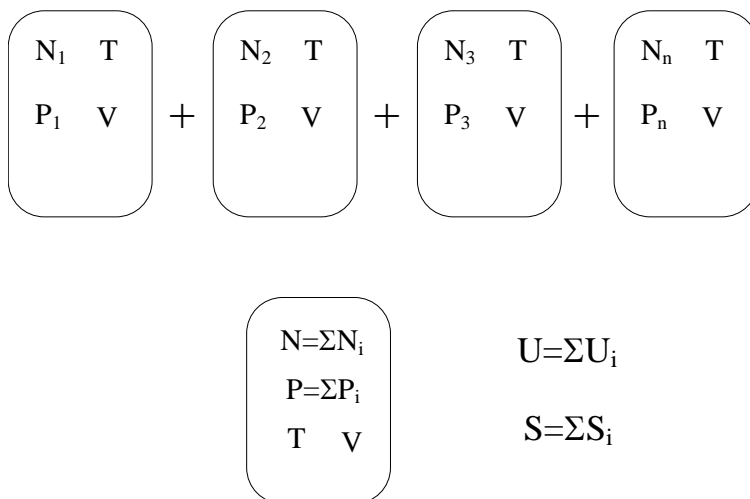


Figura 12.1 Miscela di gas ideali

Per una miscela di gas ideali costituita da componenti solo monoatomici o solo biatomici o solo poliatomici non lineari valgono inoltre rispettivamente le relazioni:

$$c_{vm} = \frac{3}{2} R \quad c_{vm} = \frac{5}{2} R \quad c_{vm} = \frac{6}{2} R$$

Facendo riferimento alla massa dei singoli componenti la miscela si può determinare il calore specifico della miscela di gas ideali. Nel caso particolare in cui si supponga che il calore specifico a volume costante dei singoli componenti la miscela sia indipendente dalla temperatura (e perciò costante) si può definire un calore specifico a volume costante della miscela con la relazione:

$$\bar{c}_v = \frac{\sum_{i=1}^n M_i c_{vi}}{M}$$

Si è visto che l'entropia di un gas ideale pluricomponente è pari alla somma delle entropie dei singoli gas componenti la miscela che a pari temperatura  $T$  occupano da soli l'intero volume  $V$  (fig. 12.1).

In questo caso il principio di additività dell'energia interna porta ad affermare che l'energia interna della miscela è la somma delle energie interne dei singoli costituenti la miscela.

$N_1$ $T$	$N_2$ $T$	$N_3$ $T$	$N_n$ $T$
$P$ $V_1$	$P$ $V_2$	$P$ $V_3$	$P$ $V_n$

$N = \sum N_i$
$V = \sum V_i$
$T$ $P$

$$U = \sum U_i$$

$$S > \sum S_i$$

Figura 12.2 Miscela di gas ideali

Nel caso invece di un sistema isolato costituito da  $n$  sottosistemi a pari temperatura  $T$  e pressione  $P$ , la rimozione dei vincoli interni porterebbe a un sistema finale avente ancora temperatura  $T$  e pressione  $P$  ma entropia complessiva maggiore della somma delle entropie dei singoli gas. Infatti l'applicazione del bilancio energetico ed entropico al sistema composto isolato illustrato in fig. 12.2 consente di scrivere:

$$\Delta U = 0$$

$$U = \sum_{i=1}^n U_i$$

$$\Delta S = S_{irr}$$

$$\Delta S = \sum_{i=1}^n \left( N_i R \ln \frac{V}{N_i} \frac{N_i}{V_i} \right)$$

ed essendo

$$PV = NRT$$

$$PV_i = N_i RT$$

si ha

$$\frac{V}{V_i} = \frac{N}{N_i}$$

e pertanto:

$$\Delta S = \sum_{i=1}^n \left( N_i R \ln \frac{N}{N_i} \right)$$

e per essere  $N > N_i$  si avrà  $S_{irr} > 0$ .

Questa variazione di entropia si chiama entropia di miscelamento ed è un indice del maggiore disordine che si ha quando ogni gas è lasciato diffondere all'interno di tutto il volume  $V$  anziché essere confinato nel volume  $V_i$ .

Si osserva inoltre che se si ha la miscelazione di  $n$  sottosistemi costituiti ognuno da un numero di moli  $N_i$  del medesimo gas a temperatura  $T$  e pressione  $P$ , la variazione di entropia che si osserva è  $\Delta S = 0$  (paradosso di Gibbs) in quanto il volume specifico molare della miscela coincide con il volume specifico iniziale di ogni singolo sottosistema.

$$\Delta S = S_f - S_i = NR \ln \left( \frac{V}{N v_o} \right) - \sum N_i R \ln \left( \frac{V_i}{N_i v_o} \right)$$

ed essendo:

$$\frac{V}{N} = \frac{V_i}{N_i}$$

si ottiene  $\Delta S = 0$ .

## 12.2 L'aria atmosferica

Tra le miscele di gas ideali sono interessanti quelle costituite da un gas ideale ed un vapore. Con il termine di vapore si indica il componente nella miscela che può condensare entro certi intervalli di pressione, temperatura e composizione della miscela.

Nella trattazione che segue si supporrà che la fase gassosa della miscela, tanto nello stato omogeneo (presenza di sola fase gassosa) che nello stato eterogeneo (presenza di fasi condensate), obbedisca alla legge del gas ideale multicomponente. Si supporrà inoltre che le fasi condensate siano incompressibili e non disciolgano i gas incondensabili.

Nello stato omogeneo il componente condensabile è presente solo come vapore surriscaldato o al limite saturo secco.

Tra le miscele di gas ideali e vapore l'aria atmosferica è l'esempio più importante.

Gas	Frazione molare (%)	massa molare (kg/kmole)
N <sub>2</sub>	78.084	28.0134
O <sub>2</sub>	20.9476	31.9988
Ar	0.934	39.948
CO <sub>2</sub>	0.0314	44.00995
Ne	0.001818	20.183
He	0.000524	4.0026
CH <sub>4</sub>	0.00015	16.04303
Kr	0.000114	83.8
SO <sub>2</sub>	0.0001	64.0628
H <sub>2</sub>	0.00005	2.01594
N <sub>2</sub> O	0.00005	44.0128
Xe	0.0000087	131.3
NO <sub>2</sub>	0.000002	46.0055
I <sub>2</sub>	0.000001	253.8088
NH <sub>3</sub>	Tracce	17.03061
CO	Tracce	28.01055

Tabella 12.1 Composizione dell'aria secca

L'aria atmosferica è una miscela composta sostanzialmente da alcuni gas incondensabili (azoto, ossigeno, ed argon principalmente) e un componente condensabile che è il vapor d'acqua. I primi, costituiti in miscuglio, formano ciò che correntemente si chiama "aria secca". L'aria secca, addizionata con vapor d'acqua, prende il nome di "aria umida". Più in generale saranno trattati i miscugli aria-acqua dei quali l'aria umida costituirà la fase aeriforme (stato omogeneo), potendosi avere presente anche una

fase condensata costituita, in prima approssimazione, esclusivamente da acqua sotto forma di liquido e/o di solido (ghiaccio) (stato eterogeneo).

In realtà, la sostanza naturale comunemente denominata aria secca ha composizione più complessa e, soprattutto, variabile nei diversi luoghi e nei diversi momenti. Una composizione media, per un'atmosfera naturale non inquinata, è riportata nella tabella 12.I.

Ai fini tecnici è sufficiente semplificare il miscuglio, espresso come frazione molare, come segue:

azoto 78%      ossigeno 21%      argon 1%

Il passaggio dalla composizione in volume alla composizione in massa si effettua utilizzando ancora l'equazione di stato del gas ideale e ricordando che la massa  $M_i$  di ciascun componente è esprimibile come prodotto del numero di moli  $N_i$  per la massa molecolare  $M_{mi}$ .

Alle precedenti composizioni molari corrispondono perciò le seguenti composizioni in massa, avendo indicato con  $x$  la frazione molare di ciascuna specie chimica:

$$N_2 = \frac{x_{N_2} M_{mN_2}}{x_{N_2} M_{mN_2} + x_{O_2} M_{mO_2} + x_{Ar} M_{mAr}} = 0.754$$

$$O_2 = \frac{x_{O_2} M_{mO_2}}{x_{N_2} M_{mN_2} + x_{O_2} M_{mO_2} + x_{Ar} M_{mAr}} = 0.232$$

$$Ar = \frac{x_{Ar} M_{mAr}}{x_{N_2} M_{mN_2} + x_{O_2} M_{mO_2} + x_{Ar} M_{mAr}} = 0.014$$

Il senso comune suggerisce che tale miscela, nelle ordinarie condizioni di temperatura e pressione, si trova in uno stato di diluizione sufficiente a consentire l'impiego del gas ideale quale modello di comportamento termodinamico. Ciò è confermato dai valori sperimentali del fattore di comprimibilità  $z$  (definito in § 1.7.2) che si scosta di pochissimo dall'unità.

Nell'equazione di stato, che dovrebbe scriversi nella forma:

$$Pv = zR^*T$$

ove  $z$  è da ritenersi funzione delle variabili di stato, si può tranquillamente porre  $z = 1$  perché l'errore così introdotto è ampiamente inferiore a quello che necessariamente sempre accompagna la misura delle grandezze termodinamiche che definiscono lo stato. Pertanto, nelle usuali applicazioni tecniche, l'aria secca sarà considerata come un gas ideale pluricomponente avente massa molare fittizia  $M_{mas} = 28.96$  kg/kmole.

Come si è visto in precedenza le frazioni molari rappresentano anche le percentuali in volume dei singoli componenti il miscuglio.

Anche il vapor d'acqua, considerato a se stante, sino alle condizioni di saturazione, per temperature non troppo elevate, può essere considerato come un gas ideale avente massa molare  $M_{mv} = 18.015$  kg/kmole.

Lo stato termodinamico del vapore presente nella miscela di gas è, per quanto visto, completamente definito attraverso la conoscenza della pressione parziale del vapore e della temperatura. Per quanto fatto osservare prima il vapore può essere presente nella miscela con una pressione parziale ( $P_v$ ) che può al massimo essere pari alla pressione di saturazione ( $P_s$ ) alla temperatura  $T$  della miscela. In questo caso si ha aria satura ovvero una miscela di aria secca e di vapore d'acqua saturo. Se la pressione parziale ( $P_v$ ) del vapore è inferiore alla pressione di saturazione alla temperatura  $T$  della miscela si ha aria umida non satura ed il vapore è presente nella miscela come vapore surriscaldato (fig. 12.3).

Nel caso di stato eterogeneo (presenza di acqua liquida e/o ghiaccio) il vapore presente nella fase aeriforme si trova nelle condizioni di saturazione (titolo pari ad 1) mentre la quantità complessiva di acqua presente è nelle condizioni di vapore umido con un titolo compreso tra 0 ed 1.

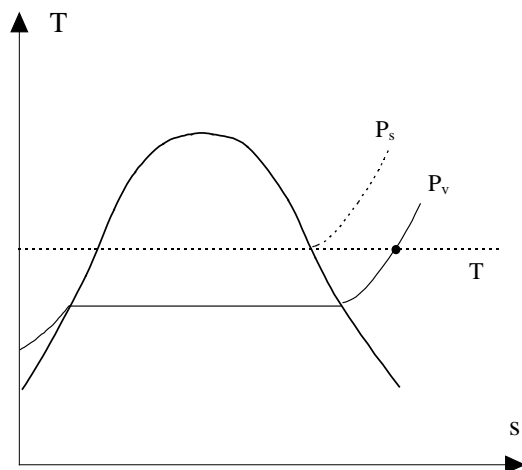


Figura 12.3 Diagramma T-s del vapore d'acqua presente nell'aria umida. (●) stato termodinamico nel caso di aria non satura.

Dal punto di vista termodinamico, l'eventuale presenza di acqua in fase condensata richiede una considerazione supplementare in quanto il componente inerte della miscela, l'aria secca, influisce sull'equilibrio termodinamico fra le fasi del componente mutabile, l'acqua. Infatti, in un sistema isoterma ed a pressione costante (ad esempio pari alla pressione atmosferica) in cui siano presenti aria secca, vapor d'acqua saturo ed acqua in fase condensata, l'equilibrio vapore-fase condensata non è quello che si avrebbe per la stessa sostanza allo stato puro, in quanto le due fasi si trovano a pressioni sensibilmente diverse. Si supponga che la fase condensata sia quella liquida; tale fase, per l'effetto combinato dell'aria secca e del vapore, si trova alla pressione atmosferica, mentre il vapore si trova alla propria pressione parziale di saturazione, ben inferiore alla precedente. Poiché l'equilibrio fra un liquido ed il suo vapore impone l'uguaglianza del potenziale di Gibbs:

$$g_{\text{liq}} = g_{\text{vap}}$$

e tale potenziale è funzione continua e ad un sol valore delle sue variabili naturali che sono pressione e temperatura, si deduce che l'equilibrio fra solo fase vapore e fase liquida della stessa specie chimica richiede uguali temperatura e pressione per entrambe le fasi. Nel sistema considerato potrà ancora aversi equilibrio termodinamico purché muti la specie chimica della fase liquida e quindi la relazione funzionale che lega il suo potenziale di Gibbs alle variabili di stato. Questo è ciò che avviene in pratica perché l'acqua liquida può dissolvere una certa quantità di aria (anzi agisce selettivamente sui componenti l'aria secca) (tab. 12.II) ed in tal modo può adeguare ai vincoli esterni di temperatura e pressione la propria composizione chimica, in modo che risulti:

$$g_{\text{liq}}(T, P) = g_{\text{vap}}(T, P_{\text{vs}})$$

T (°C)	0	10	20	30	40	50
N <sub>2</sub>	29.4	23.1	19.0	16.2	13.9	12.2
O <sub>2</sub>	69.4	53.7	43.4	35.9	30.8	26.6

Tabella 12.II Quantità di gas disciolti (in mg/kg) in acqua liquida in equilibrio termodinamico con aria umida alla pressione totale  $P = 1$  atm. Inferiori di un ordine di grandezza sono le quantità disciolte nella fase solida (ghiaccio).

T (°C)	P <sub>vs</sub> (mbar)	T (°C)	P <sub>vs</sub> (mbar)
-25	0.628	25	31.7
-20	1.03	30	42.4
-15	1.65	35	56.2
-10	2.59	40	73.8
-5	4.01	45	95.8
0	6.11	50	123
5	8.72	55	157
10	12.3	60	199
15	17.0	65	250
20	23.4	70	312

Tabella 12.III Pressione di saturazione del vapor d'acqua rispetto alle fasi condensate pure.

Si assumeranno comunque validi anche per l'aria umida i dati riportati nella tabella 12.III, che si

riferiscono ad acqua pura, che illustrano il legame tra la temperatura e la pressione di saturazione; l'approssimazione introdotta comporta un errore dell'ordine dello 0,5%.

Se pur l'aria secca ed il vapor d'acqua, isolatamente, possono essere considerati come gas ideali, non é automaticamente detto che la loro miscela goda della stessa proprietà. Soccorrono ancora i valori sperimentali del fattore di comprimibilità dai quali si deduce che anche l'aria umida alla pressione atmosferica, almeno per temperature non troppo basse e non troppo elevate, può essere considerata come un gas ideale.

In tal caso (ideali i componenti a sé considerati e ideale il loro miscuglio) valgono le conclusioni note: l'energia interna e l'entalpia specifiche alla massa o al numero di moli, nonché i calori specifici a pressione e a volume costante, sono funzioni unicamente della temperatura.

La pressione parziale introdotta nelle espressioni che seguono risulta definita come la pressione che eserciterebbe ciascun componente se occupasse da solo il volume totale mentre il volume parziale risulta definito come il volume occupato dal singolo componente ad una pressione pari alla pressione totale, alla stessa temperatura.

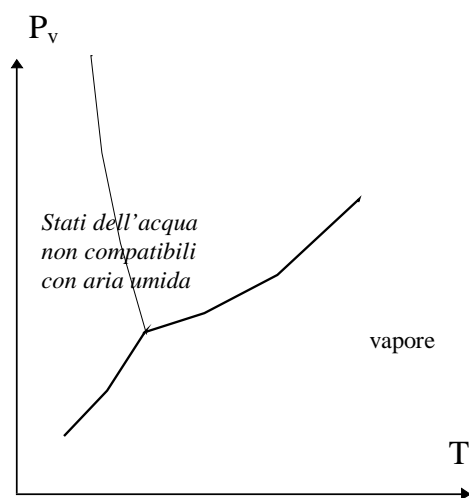


Figura 12.4 Diagramma  $P$ - $T$  per l'acqua. Lo stato possibile per l'acqua in una miscela di aria umida è nello stato di vapore.

Essendo il comportamento del vapore d'acqua non influenzato dalla presenza dell'aria secca nella miscela diventa utile il diagramma  $P$ - $T$  dell'acqua per capire cosa succede nel sistema considerato durante le trasformazioni (fig. 12.4). E' sufficiente interpretare l'asse delle ordinate come pressione parziale del vapore d'acqua ( $P_v$ ) presente nella fase aeriforme. Essendo questa fase sempre presente è semplice da intuire che fra tutti gli stati possibili del diagramma hanno senso solo quelli riportati nella fase di vapore al disotto delle linee di transizione di fase liquido-vapore e solido-vapore.

Si supponga ora di essere in uno stato (punto 1) per cui si abbia un'aria umida non satura e quindi sia presente la sola fase aeriforme (figura 12.5).

Nel trattare le miscele di gas ideali si è visto come il rapporto tra la pressione parziale del singolo componente e la pressione totale della miscela sia pari alla frazione molare del componente nella miscela.

Se ad un sistema chiuso costituito da aria umida, con il vapore d'acqua inizialmente rappresentato nel diagramma  $P$ - $T$  dal punto 1, sottraiamo calore mantenendo costante la pressione totale del sistema, manteniamo costante anche la pressione parziale del vapore d'acqua. La trasformazione che subisce il sistema è inizialmente rappresentata sul diagramma  $P_v$ - $T$  da una sequenza di stati a  $P_v$  costante e a temperatura  $T$  decrescente. Quando la quantità di calore sottratta è tale per cui lo stato del sistema è rappresentato dal punto 2, che appartiene alla curva di transizione di fase liquido-vapore, la temperatura  $T_s$  che ha il sistema è pari alla temperatura di transizione di fase dell'acqua alla pressione  $P_v$  ed è detta temperatura di rugiada della miscela. Nel caso in cui lo stato iniziale fosse rappresentato dal punto 1', con pressione parziale del vapore inferiore alla pressione del punto triplo, asportando calore a pressione costante si raggiunge la curva di transizione di fase solido-vapore e la temperatura del punto 2' è detta temperatura di brina della miscela. Queste definizioni sono dovute al fatto che raggiunto il punto 2 o 2' si

ha rispettivamente formazione di condensa liquida (rugiada) o formazione di condensa allo stato solido (brina).

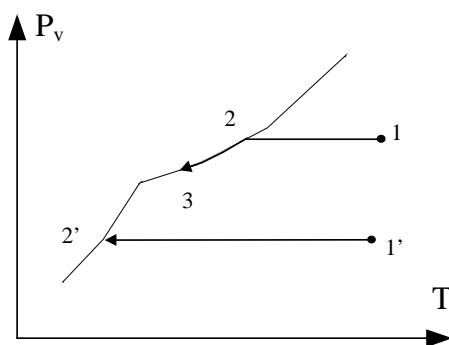


Figura 12.5 Diagramma  $P$ - $T$  per l'acqua. Trasformazioni a pressione costante.

Nei punti 2 e 2' l'aria è detta satura ovvero la quantità di acqua presente sotto forma di vapore è massima compatibilmente con le condizioni termodinamiche di temperatura e pressione del sistema.

Se dal punto 2 (aria satura) si sottrae ulteriormente calore la sequenza degli stati di equilibrio apparterrà alla curva di transizione di fase come è correttamente illustrato in figura 12.5 con una riduzione di pressione parziale del vapore. Questo comporterà che una certa quantità di acqua venga condensata e lo stato finale è rappresentato con il punto 3.

Si prenda ora in considerazione un sistema mantenuto a temperatura costante e nel quale aumentiamo la pressione totale partendo da uno stato 1 rappresentato in figura 12.6.

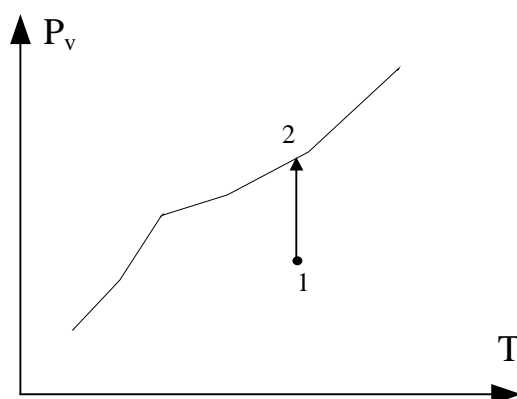


Figura 12.6 Diagramma  $P$ - $T$  per l'acqua. Trasformazioni a temperatura costante.

Aumentando la pressione totale e non variando il numero di moli del vapore d'acqua e dell'aria secca il rapporto tra la pressione parziale del vapore e la pressione totale deve rimanere costante fino a quando non si raggiunge lo stato caratterizzato dal punto 2. In tale punto la pressione parziale del vapore è pari alla pressione di saturazione alla temperatura  $T$  ed un ulteriore aumento di pressione totale comporta una riduzione del numero di moli del vapore, e quindi la formazione di una fase condensata, avendosi pressione parziale del vapore costante ed indipendente dall'ulteriore aumento di pressione totale.

Si consideri ora il caso in cui sia la pressione totale sia la temperatura del sistema vengano mantenuti costanti e si aggiunga vapor d'acqua alla miscela. In tal caso l'aumento del numero di moli di acqua aumenta la pressione parziale del vapore che deve comunque essere sempre inferiore alla pressione totale. Si presentano due situazioni diverse, illustrate in figura 12.7, a seconda che la pressione totale della miscela ( $P_{tot}$ ) sia inferiore o superiore alla pressione di saturazione alla temperatura  $T$ .

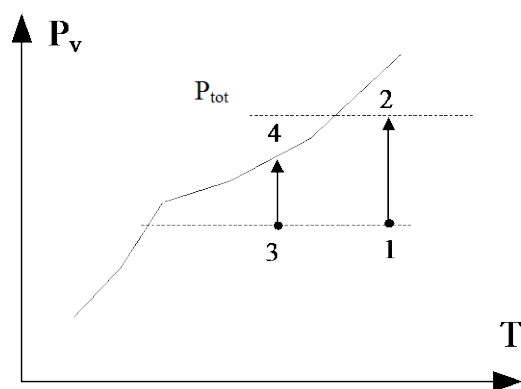


Figura 12.7 Diagramma P-T per l'acqua. Trasformazioni a temperatura e pressione totale costante realizzata aggiungendo vapore d'acqua.

Nel primo caso, trasformazione 1-2, l'aggiunta di vapore in qualsivoglia quantità non porterà al deposito di condensa perché comunque la pressione totale della miscela è inferiore alla pressione di transizione di fase alla temperatura T. Nel secondo caso l'aggiunta di un certo numero di moli di vapor d'acqua consente di raggiungere una pressione parziale del vapore nella miscela pari alla pressione di saturazione (trasformazione 3-4). Una ulteriore aggiunta di vapore non modifica ulteriormente la pressione parziale del vapore né il numero di moli di acqua allo stato di vapore ma si ha la condensazione della massa di acqua ulteriormente aggiunta.

### 12.3 Grandezze psicrometriche

Per studiare l'aria umida è necessario descrivere la sua composizione considerando il sistema come costituito da due componenti elementari: l'aria secca e l'acqua.

Avendo fatto tale scelta, cioè di trattare l'aria umida come un sistema bicomponente, il numero di variabili termodinamiche (intensive e/o estensive specifiche) che consentono la sua descrizione in condizioni di equilibrio sono tre.

Per analizzare il sistema in termini di grandezze estensive specifiche è necessario definire rispetto a quale grandezza rendere specifiche le altre. Nel caso di un sistema bicomponente è a priori possibile adottare come fattore di scala il numero di moli (o la massa) totale del sistema o il numero di moli (o la massa) di uno solo dei componenti del sistema.

Dal punto di vista tecnico si preferisce rendere specifiche le grandezze in relazione alla massa di aria secca ( $M_{as}$ ) contenuta nella miscela. Questo perché, come si è visto nel paragrafo precedente, nella maggior parte delle trasformazioni che interessano l'aria umida il componente aria secca si conserva mentre la massa di vapor d'acqua, potendo condensare, può variare durante un processo. Si definisce con il termine di contenuto totale di acqua la grandezza  $x$ , rapporto tra la massa di acqua ( $M_{H_2O}$ ) della miscela e la massa di aria secca ( $M_{as}$ ):

$$x = \frac{M_{H_2O}}{M_{as}}$$

Essendo  $x$  il rapporto tra due quantità dimensionalmente omogenee questo è un numero puro ma nonostante ciò viene usualmente espresso con le unità di misura ( $kg_{H_2O}/kg_{as}$ , oppure  $g_{H_2O}/kg_{as}$ ) per ricordare che si è fatto riferimento alla massa di aria secca.

Nel caso in cui sia presente la sola fase aeriforme, oppure si voglia considerare la sola fase aeriforme, si definisce umidità assoluta  $x_v$  il rapporto tra la massa di vapore d'acqua e la massa di aria secca:

$$x_v = \frac{M_v}{M_{as}}$$

Utilizzando separatamente l'equazione di stato dei gas ideali per l'aria secca e per il vapor di acqua si deducono alcune importanti relazioni.

Si indicheranno con  $P_{as}$  e  $P_v$  le pressioni parziali dei due componenti la miscela (aria secca e vapore d'acqua) ed indicando con  $P$  la pressione totale della miscela, con  $N$  il numero totale di moli ( $N = N_{as} +$



$N_v$ ) e con  $V$  il volume totale della miscela, dall'equazione di stato dei gas ideali si ha:

$$P_{as} V = N_{as} RT$$

$$P_v V = N_v RT$$

Eseguendo il rapporto membro a membro delle precedenti relazioni si ottiene la relazione:

$$\frac{P_v}{P_{as}} = \frac{N_v}{N_{as}}$$

che, introducendo la massa dei singoli componenti la miscela, consente di ricavare una importante relazione tra le pressioni parziali dei componenti la miscela e l'umidità assoluta:

$$x_v = \frac{M_{mv}}{M_{mas}} \frac{N_v}{N_{as}}$$

$$x_v = 0.622 \frac{P_v}{P - P_v}$$

Il coefficiente 0.622 è il rapporto tra le masse molari dell'acqua ( $M_{mv}$ ) e dell'aria secca ( $M_{mas}$ ) mentre  $P$  è la pressione totale della miscela.

Nel caso in cui la miscela fosse in condizioni di saturazione, ovvero la pressione parziale del vapore d'acqua è pari alla pressione di saturazione del vapore ( $P_s$ ) alla temperatura  $T$ , l'umidità assoluta  $x$  è detta umidità assoluta di saturazione ( $x_{vs}$ ) e rappresenta la massima quantità di acqua che può essere presente nella miscela alla temperatura  $T$  sotto forma di vapore:

$$x_{vs} = 0.622 \frac{P_s}{P - P_s}$$

Nella tabella 12.IV è riportata l'umidità assoluta, in condizioni di saturazione, per aria umida a pressione  $P = 1 \text{ atm}$ , in funzione della temperatura.

$T$ (°C)	$x_{vs}$ (g/kg <sub>gas</sub> )
5	5.40
10	7.63
15	10.64
20	14.69
25	20.07
30	27.18
35	36.54
40	48.83
45	64.96
50	86.21
55	114.38
60	152.17
65	203.77
70	276.14

Tabella 12.IV Contenuto massimo di vapore d'acqua in aria umida

Alle grandezze precedenti, in un certo senso tradizionali, è conveniente affiancare due nuove grandezze termodinamiche, che esprimono il comportamento caratteristico della fase vapore sempre presente nella miscela.

Tali grandezze sono l'umidità relativa  $\phi$  ed il grado di saturazione  $\xi$ . E' opportuno ricordare che il grado di saturazione  $\xi$  è anche esso detto umidità relativa creando confusione nella interpretazione.

L'umidità relativa  $\phi$  è definita come rapporto tra la pressione parziale del vapore presente nella miscela e la pressione di saturazione dell'acqua alla temperatura  $T$ :

$$\phi = \frac{P_v}{P_s(T)}$$

Da quanto già detto è evidente che l'umidità relativa sarà compresa nell'intervallo 0 (aria secca) ed 1 (aria satura) essendo la pressione parziale del vapore sempre inferiore o al limite pari alla pressione di saturazione dell'acqua alla temperatura della miscela.

L'umidità relativa viene comunemente utilizzata per definire il benessere ambientale ed esiste un legame tra  $\phi$  e l'umidità assoluta  $x_v$ :

$$x_v = 0.622 \frac{\phi P_s}{P - \phi P_s}$$

Il grado di saturazione  $\xi$  è definito come il rapporto tra l'umidità assoluta della miscela e l'umidità assoluta in condizione di saturazione:

$$\xi = \frac{x_v}{x_{vs}}$$

Anche il grado di saturazione assume valori nell'intervallo 0-1. Per  $\xi=0$  si ha aria secca mentre per  $\xi=1$  si ha aria satura.

Esiste una relazione tra i due modi di definire l'umidità relativa che si ricava partendo dalla definizione di grado di saturazione:

$$\xi = \frac{x_v}{x_{vs}} = \frac{0.622 \frac{\phi P_s}{P - \phi P_s}}{0.622 \frac{P_s}{P - P_s}} = \phi \frac{P - P_s}{P - \phi P_s}$$

Nei casi in cui  $\phi < 1$  il denominatore del termine frazionario è minore del numeratore e pertanto il grado di saturazione è sempre maggiore dell'umidità relativa. Quantitativamente, nei campi di variabilità delle grandezze che abbiamo specificato la differenza tra i due valori è trascurabile per cui praticamente si utilizzano indifferentemente le due definizioni per valutare la stessa grandezza. Di solito il grado di saturazione e l'umidità relativa vengono espresse in percentuale, il che significa che in condizioni di saturazione l'umidità relativa ed il grado di saturazione sono pari al 100%

## 12.4 L'entalpia dell'aria umida

Come già emerso nelle trattazioni dei sistemi termodinamici una grandezza di notevole utilità è la funzione entalpia perché la sua variazione rappresenta la quantità di calore scambiato da un sistema chiuso mantenuto a pressione costante, ed in un sistema aperto gli scambi energetici al contorno.

In termodinamica, l'entalpia è definita per un sistema semplice, omogeneo, mentre l'aria umida deve essere considerata sistema eterogeneo pluricomponente, perché in esso possono distinguersi sino a tre sottosistemi (aria umida, acqua liquida e ghiaccio) singolarmente omogenei e fisicamente distinti, cioè occupanti volumi separati. Poiché tali sottosistemi si trovano tutti alla stessa pressione  $P$  e temperatura  $T$ , è definibile un'entalpia totale:

$$H = H_{\text{ariaumida}} + H_{\text{acqualiquida}} + H_{\text{ghiaccio}}$$

espressa come somma delle entalpie dei sottosistemi componenti, e che gode delle stesse proprietà formali dell'entalpia del sistema semplice. Inoltre, se l'aria umida può essere considerata come un gas ideale, risultante della miscela di due gas ideali, la sua entalpia può essere calcolata come somma delle entalpie dei due componenti aria secca e vapore d'acqua.

E' opportuno però illustrare separatamente le diverse situazioni che si possono presentare per quanto riguarda l'acqua. In particolare si analizzeranno i casi:

- stati omogenei della fase aeriforme (aria umida);
- stati eterogenei liquido-vapore (aria satura con condensato liquido);
- stati eterogenei solido-vapore (aria satura con condensato solido);
- stati eterogenei solido-liquido-vapore (aria satura con condensato nello stato triplo).

Analizzeremo separatamente i quattro stati sopra menzionati e, come è uso per grandezze estensive, considereremo entalpie specifiche alla massa di ciascun componente. Inoltre, per esprimere numericamente la funzione entalpia, occorre definire convenzionalmente uno stato di riferimento, cioè uno stato termodinamico al quale può essere assegnato un valore arbitrario dell'entalpia. Tale arbitrarietà non crea alcuna difficoltà in quanto solo le differenze di entalpia hanno significato fisico e impiego pratico. Lo stato di riferimento può essere fissato in maniera indipendente per ogni sostanza (aria ed acqua), ma per ogni sostanza esso determina i valori numerici dell'entalpia nelle varie fasi possibili

(solido, liquido, vapore).

Per l'aria è uso assumere uguale a zero l'entalpia alla temperatura di 273.15 K, pari allo zero della scala centigrada, ed alla pressione di 1 atm, anche se sarebbe inutile specificare la pressione perché l'aria stessa si comporta come un gas ideale per il quale l'entalpia è funzione solo della temperatura. Per l'acqua si assume uguale a zero l'entalpia della fase liquida al punto triplo ( $T=273.16$  K;  $P = 6.112$  mbar), la cui temperatura, a meno di un centesimo di grado, può essere assunta anch'essa pari allo zero della scala centigrada. Anche se, a rigore, l'acqua non può essere chimicamente pura in virtù dei gas in essa disciolti, tale variazione di composizione chimica è così modesta da non alterare apprezzabilmente le proprietà termodinamiche qui richiamate.

#### 12.4.1 Stati omogenei della fase aeriforme

Come già illustrato quando si ha aria umida l'entalpia complessiva del sistema è somma dell'entalpia dell'aria secca ( $H_{as}$ ) e dell'entalpia del vapore d'acqua ( $H_v$ ):

$$H_{ariaumida} = H_{as} + H_v$$

ed evidenziando le entalpie specifiche dei due componenti si ha:

$$H_{ariaumida} = M_{as} h_{as} + M_v h_v$$

Trattando l'aria come un gas perfetto la sua entalpia specifica è data dalla relazione:

$$h_{as} = h_{aso} + \int_{T_o}^T c_{Pas} dT$$

ma, se si assume lo stato di riferimento, con  $h_{aso} = 0$  J/kg, per  $T_o = 0$  °C, ed introducendo il calore specifico medio  $\bar{c}_{Pas}$ , i cui valori sono riportati in tabella 12.V, si ha

$$h_{as} = \bar{c}_{Pas} t$$

ove  $t$  rappresenta la temperatura dell'aria espressa in gradi Celsius.

In prima approssimazione si assumerà per il calore specifico medio dell'aria secca il valore:

$$\bar{c}_{Pas} = 1.005 \text{ kJ / kgK}$$

Per il vapore d'acqua occorre ricordare che lo stato di riferimento corrisponde allo stato triplo fase liquida. Il vapore d'acqua presente nella miscela di aria umida è, come detto, vapore surriscaldato o al limite vapore saturo secco. L'entalpia specifica è quindi data dalla relazione:

$$h_v = h_{vo} + h_{lvt} + \int_{T_o}^T c_{Pv} dT$$

nella quale  $h_{lvt}$  rappresenta l'entalpia di evaporazione allo stato triplo che si assume pari a  $h_{lvt} = 2501$  kJ/kg. Assunto lo stato di riferimento, con  $h_{vo} = 0$  J/kg, per  $T_o = 0$  °C, ed introducendo il calore specifico medio  $\bar{c}_{Pv}$ , i cui valori sono riportati in tabella 12.V, si ha

$$h_v = h_{lvt} + \bar{c}_{Pv} t$$

ove  $t$  rappresenta la temperatura dell'aria espressa in gradi Celsius.

T (°C)	ghiaccio	acqua liquida	vapore	aria secca
-50	1.924		1.855	1.005
-40	1.961			
-30	1.997			
-20	2.034			
-10	2.071			
0	2.108	4.218	1.858	1.005
10		4.204		
20		4.195		
30		4.190		
40		4.187		
50		4.186	1.864	1.006
60		4.185		
70		4.186		
80		4.187		
90		4.189		
100		4.191	1.872	1.007
150			1.881	
200			1.892	
250			1.905	

Tabella 12.V Valori del calore specifico a pressione costante  $c_p(T)$ , in kJ/kgK, per ghiaccio, acqua liquida satura di aria, vapor di acqua saturo ed aria alla pressione di 1 bar.

In prima approssimazione si assumerà per il calore specifico medio del vapore il valore:

$$\bar{c}_{pv} = 1.86 \text{ kJ / kgK}$$

Riprendendo in considerazione l'espressione dell'entalpia complessiva della miscela si definisce entalpia specifica dell'aria umida il rapporto tra l'entalpia complessiva e la massa di aria secca presente nella miscela. Come già detto questa scelta è dovuta al fatto che nelle trasformazioni pratiche rimane costante la massa di aria secca. L'entalpia specifica  $h^*$  è quindi:

$$h^* = \bar{c}_{pas} t + x_v (h_{lvt} + \bar{c}_{pv} t)$$

$$h^* = 1.005 \cdot t + x_v (2501 + 1.86 \cdot t) \text{ kJ / kg}$$

ove  $t$  rappresenta la temperatura della miscela espressa in gradi Celsius.

Nel caso in cui l'aria umida fosse satura, ovvero l'umidità assoluta fosse pari a  $x_{vs}$  l'entalpia specifica sarà espressa dalla relazione:

$$h^* = \bar{c}_{pas} t + x_{vs} \cdot (h_{lvt} + \bar{c}_{pv} t)$$

#### 12.4.2 Stati eterogenei liquido-vapore

Si considera ora il caso di sistema eterogeneo con presenza di fase condensata liquida. Il sistema si trova ad un fissato valore di pressione e, per la proprietà di additività dell'entalpia, si può affermare che l'entalpia complessiva del sistema è somma delle entalpie dei singoli sottosistemi. I sottosistemi sono una fase aeriforme in cui è presente aria umida satura ed una fase condensata costituita da acqua allo stato liquido. Pertanto l'entalpia totale del sistema ( $H$ ) è pari alla somma dell'entalpia dell'aria satura ( $H_{aus}$ ) e dell'entalpia dell'acqua allo stato liquido ( $H_l$ ):

$$H = H_{aus} + H_l$$

Se anche in questo caso ci si riporta alle grandezze specifiche dividendo per la massa di aria secca presente nel sistema ed osservando che la massa complessiva di acqua è pari alla somma della massa di acqua sotto forma di vapore e la massa di acqua sotto forma liquida si ricava:

$$h^* = h_{aus} + \frac{M_l}{M_{as}} h_l$$

Ricordando la definizione di contenuto totale di acqua si ricava:

$$x = \frac{M_{H_2O}}{M_{as}} = \frac{M_v + M_l}{M_{as}} = x_{vs} + \frac{M_l}{M_{as}}$$

e con semplici passaggi si ottiene:

$$h^* = h_{as} + x_{vs} \cdot h_v + (x - x_{vs}) \cdot h_l$$

Per la determinazione della entalpia della fase condensata liquida è opportuno osservare che date le basse pressioni con cui si opera nella determinazione dell'entalpia specifica della fase liquida si trascura il termine dovuto all'integrale di  $vdP$  e pertanto si ha:

$$h_l = h_o + \int_{T_o}^T c_l dT$$

Assunto lo stato di riferimento, con  $h_o = 0$  J/kg, per  $T_o = 0$  °C, ed introducendo il calore specifico medio  $\bar{c}_l$ , i cui valori sono sempre riportati in tabella 12.V, si ha

$$h_l = \bar{c}_l t$$

ove  $t$  rappresenta la temperatura dell'aria espressa in gradi Celsius.

In prima approssimazione si assumerà per il calore specifico medio dell'acqua allo stato liquido il valore:

$$\bar{c}_l = 4.186 \quad \text{kJ / kgK}$$

ottenendo in definitiva per un sistema eterogeneo con condensato liquido la relazione:

$$h^* = \bar{c}_{pas} t + x_{vs} \cdot (h_{lvt} + \bar{c}_{pv} t) + (x - x_{vs}) \cdot \bar{c}_l t$$

Gli stati eterogenei con condensato liquido si hanno ovviamente per temperature superiori allo zero centigrado.

### 12.4.3 Stati eterogenei solido-vapore

Nel caso in cui la temperatura del sistema fosse inferiore allo zero centigrado la fase condensata è ghiaccio. Pertanto l'entalpia totale del sistema ( $H$ ) è pari alla somma dell'entalpia dell'aria satura ( $H_{aus}$ ) e dell'entalpia dell'acqua allo stato solido ( $H_g$ ):

$$H = H_{aus} + H_g$$

Se anche in questo caso ci si riporta alle grandezze specifiche dividendo per la massa di aria secca presente nel sistema ed osservando che la massa complessiva di acqua è pari alla somma della massa di acqua sotto forma di vapore e la massa di acqua sotto forma di ghiaccio si ottiene:

$$h^* = h_{aus} + \frac{M_g}{M_{as}} h_g$$

e con semplici passaggi si ottiene:

$$h^* = h_{as} + x_{vs} \cdot h_v + (x - x_{vs}) \cdot h_g$$

Per la determinazione della entalpia della fase condensata solida è opportuno osservare che date le basse pressioni con cui si opera nella determinazione dell'entalpia specifica della fase solida si trascura il termine dovuto all'integrale di  $vdP$  e pertanto si ha:

$$h_g = h_o + h_{lgt} + \int_{T_o}^T c_g dT$$

Assunto lo stato di riferimento, con  $h_o = 0$  J/kg, per  $T_o = 0$  °C, ed introducendo il calore specifico medio  $\bar{c}_g$ , i cui valori sono sempre riportati in tabella 12.V, si ha:

$$h_g = h_{lgt} + \bar{c}_g t$$

ove  $t$  rappresenta la temperatura del sistema espressa in gradi Celsius. L'entalpia di solidificazione nello stato triplo ( $h_{lgt}$ ) si assume pari a:

$$h_{lgt} = -333 \quad \text{kJ / kg}$$

Per la fase solida il calore specifico varia sensibilmente con la temperatura per cui è necessaria una valutazione accurata del valore medio in funzione del valore della temperatura del sistema. In prima approssimazione e per temperature non troppo basse si assumerà per il calore specifico medio del

ghiaccio il valore:

$$\bar{c}_g = 2.1 \text{ kJ/kgK}$$

ottenendo in definitiva per un sistema eterogeneo con condensato solido la relazione:

$$h^* = \bar{c}_{pas} t + x_{vs} \cdot (h_{lvt} + \bar{c}_{pv} t) + (x - x_{vs}) \cdot (h_{lgt} + \bar{c}_g t)$$

#### 12.4.4 Stati eterogenei solido-liquido-vapore

Questa situazione si presenta quando la temperatura del sistema è pari alla temperatura dello stato triplo dell'acqua ( $T = 273.16 \text{ K}$ ). In tal caso è presente sia fase condensata liquida che fase condensata solida. Pertanto l'entalpia totale del sistema ( $H$ ) è pari alla somma dell'entalpia dell'aria satura ( $H_{aus}$ ), dell'entalpia dell'acqua allo stato liquido ( $H_l$ ) e dell'entalpia dell'acqua allo stato solido ( $H_g$ ):

$$H = H_{aus} + H_l + H_g$$

Ci si riporta alle grandezze specifiche dividendo per la massa di aria secca presente nel sistema ed osservando che la massa complessiva di acqua è pari alla somma delle masse di acqua sotto forma di vapore, liquido e ghiaccio si ottiene:

$$h^* = h_{aus} + \frac{M_l}{M_{as}} h_l + \frac{M_g}{M_{as}} h_g$$

In questo caso si definiscono le frazioni massiche di acqua allo stato liquido ( $x_l$ ) ed allo stato solido ( $x_g$ ) che sono definite e legate alla umidità assoluta dalle relazioni:

$$x_l = \frac{M_l}{M_{as}} \quad x_g = \frac{M_g}{M_{as}}$$

$$x = x_{vs} + x_l + x_g$$

Per cui si ottiene una entalpia specifica esprimibile con la relazione:

$$h^* = h_{as} + x_{vs} \cdot h_v + x_l \cdot h_l + x_g \cdot h_g$$

Con le approssimazioni introdotte ed osservando che la temperatura del sistema è in questa situazione praticamente pari a zero centigradi si ricava:

$$h^* = x_{vs} \cdot h_{lvt} + x_g \cdot h_{lgt}$$

$$h^* = x_{vs} \cdot 2501 - x_g \cdot 333 \text{ kJ/kg}$$

### 12.5 Il diagramma di Mollier dell'aria umida

Ogni stato di miscuglio omogeneo dell'aria umida può essere definito mediante due coordinate termodinamiche indipendenti ed un altro parametro che ne indichi la composizione. Sono scelte possibili le terne  $P$ - $T$ - $x_v$  oppure  $P$ - $h$ - $x_v$ .

In condizioni di saturazione  $x_v$  diventa funzione nota della temperatura e della pressione, ma sopravviene la possibilità di esistenza di una o di entrambe le fasi condensate. Escludendo quest'ultima situazione (che può aversi soltanto alla temperatura di  $0.01 \text{ °C}$ ), la composizione del miscuglio, ora eterogeneo, può essere ancora definita mediante un solo parametro indipendente. Pertanto, se una sola fase condensata è presente, lo stato del miscuglio può ancora essere individuato mediante le terne  $P$ - $T$ - $x$  oppure  $P$ - $h$ - $x$  ove  $x$  rappresenta il contenuto totale di acqua.

Quando acqua liquida e ghiaccio sono contemporaneamente presenti, si può facilmente verificare che solo la terna  $P$ - $h$ - $x$ , dove  $x$  rappresenta ancora il contenuto totale di acqua è in grado di individuare lo stato di miscuglio eterogeneo.

Per rappresentare le caratteristiche dell'aria umida è quindi necessario uno spazio quadrimensionale. Questo requisito rende irrealizzabile praticamente un diagramma di stato completo per cui normalmente si ricorre a diagrammi per i quali viene mantenuta costante una grandezza.

Molte delle trasformazioni che, in pratica, interessano l'aria umida avvengono a pressione totale praticamente costante, spesso pari alla pressione atmosferica. Pertanto, a pressione totale costante, lo stato del miscuglio è individuato mediante solo due coordinate indipendenti. Ciò consente la rappresentazione grafica, in uno spazio tridimensionale di cui si utilizzano, per comodità, le proiezioni su

un piano opportunamente scelto. I piani più usati a tale scopo sono il piano  $h$ - $x$ , detto piano entalpico o di Mollier, ed il piano  $x$ - $T$ , detto piano psicrometrico o di Carrier.

Illustriamo la rappresentazione nel piano entalpico  $h$ - $x$  ove per  $x$  si intende il contenuto totale di acqua (fig. 12.8).

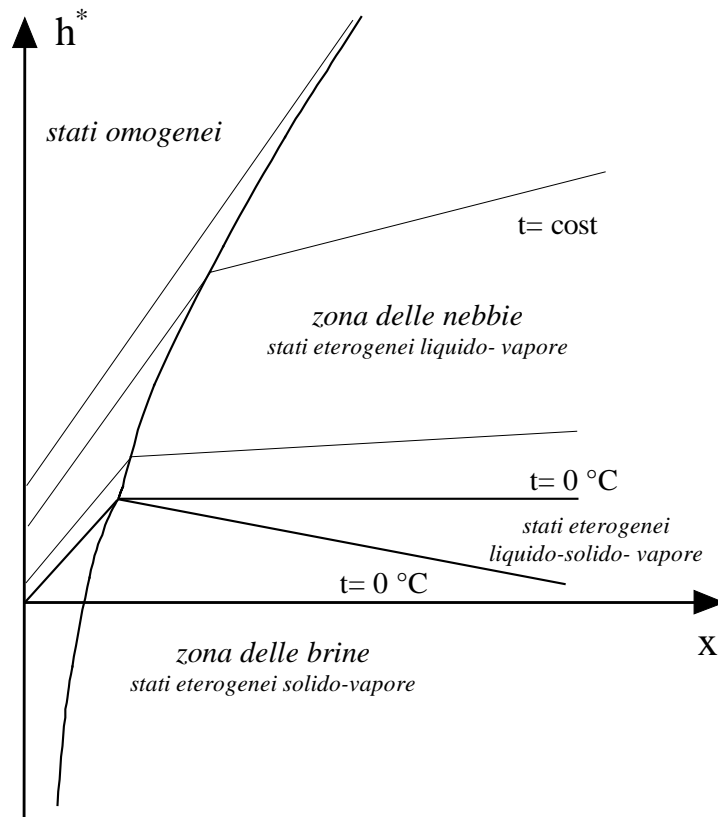


Figura 12.8 Diagramma entalpico dell'aria umida

L'entalpia specifica del miscuglio, nel caso più generale, assume una delle seguenti espressioni valide rispettivamente per stati omogenei, stati eterogenei con condensato liquido ( $t > 0\text{ °C}$ ) e stati eterogenei con condensato solido ( $t < 0\text{ °C}$ ):

$$h^* = \bar{c}_{Pas} t + x_v \cdot (h_{lv} + \bar{c}_{Pv} t)$$

$$h^* = \bar{c}_{Pas} t + x_{vs} \cdot (h_{lv} + \bar{c}_{Pv} t) + (x - x_{vs}) \cdot \bar{c}_l t$$

$$h^* = \bar{c}_{Pas} t + x_{vs} \cdot (h_{lv} + \bar{c}_{Pv} t) + (x - x_{vs}) \cdot (h_{lg} + \bar{c}_g t)$$

Si riconosce subito che, in tutti e tre i casi, le linee isoterme sono linee rette con diversa pendenza, crescente con la temperatura. Infatti eseguendo la derivata dell'entalpia specifica rispetto a  $x$  a temperatura costante si ha, rispettivamente:

$$\text{sistema omogeneo} \quad \frac{dh^*}{dx} = h_{lv} + \bar{c}_{Pv} t$$

$$\text{sistema eterogeneo con condensato liquido} \quad \frac{dh^*}{dx} = \bar{c}_l t$$

$$\text{sistema eterogeneo con condensato solido} \quad \frac{dh^*}{dx} = h_{lg} + \bar{c}_g t$$

La pendenza dell'isoterma  $T = 0\text{ °C}$  (in realtà  $T = 273.16\text{ K}$ ) vale  $h_{lv}$  per gli stati di miscuglio omogeneo, mentre è indeterminata per gli stati di miscuglio eterogeneo, potendo variare fra circa zero (solo fase condensata liquida) e  $h_{lg}$  (solo fase condensata solida).

Il piano di rappresentazione risulta diviso in due parti o zone: una luogo dei miscugli omogenei, l'altra luogo dei miscugli eterogenei. L'elemento di separazione fra le due zone è la curva di saturazione che si costruisce diagrammando per ogni temperatura l'isoterma negli stati omogenei che esiste per una umidità

assoluta compresa tra zero (aria secca) e  $x_{vs}$  (aria umida satura). Il valore limite di umidità assoluta  $x_{vs}$  degli stati omogenei è infatti funzione della temperatura e della pressione del sistema  $x_{vs} = x_{vs}(T, P)$ .

Ad ogni punto della curva di saturazione corrisponde un valore determinato della temperatura e, poiché la curva della pressione di vapor saturo manifesta una cuspidine in corrispondenza del punto triplo, anche la curva di saturazione nel diagramma  $h-x$  presenterà una cuspidine nel punto corrispondente alla temperatura  $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

In tale punto si incontrano tre rette isoterme: quella del miscuglio omogeneo e le due del miscuglio eterogeneo corrispondenti a fase condensata tutta liquida o tutta solida. In ogni altro punto della curva di saturazione, si incontrano solo due rette isoterme o, meglio, si può dire che l'isoterma cambia bruscamente di inclinazione passando dalla zona degli stati omogenei a quella degli stati eterogenei cambiando il suo coefficiente angolare.

Lungo la curva di saturazione, procedendo verso valori sempre maggiori di entalpia specifica e di umidità assoluta  $x$ , si incontrano temperature crescenti sino ad un massimo: la temperatura  $T_s(P)$  di ebollizione alla pressione totale  $P$ , che si raggiunge solo per  $x$  che tende all'infinito. Ciò significa che la curva di saturazione non interseca l'isoterma  $t = T_s$ , ma tende asintoticamente a coincidere con essa.

La curva di saturazione corrisponde anche a stati aventi umidità relativa  $\phi$  pari all'unità. L'asse delle ordinate, corrispondente a  $x = 0$ , rappresenta anche la curva ad umidità relativa nulla. La zona dei miscugli omogenei risulta quindi delimitata dalle curve  $\phi = 0$  e  $\phi = 1$ , in essa sarà opportuno individuare altre curve ad umidità relativa costante e pari a valori intermedi fra i due estremi. Tali curve hanno andamento simile a quello della curva di saturazione e possono essere costruite per punti mediante la relazione già nota:

$$x_v = 0.622 \frac{\phi P_s}{P - \phi P_s}$$

Assegnato un valore  $\phi = \text{cost}$ , per ogni temperatura  $t$  si ricava il corrispondente valore di  $x_v$  e quindi anche quello dell'entalpia.

Il diagramma  $h-x$  così descritto sarebbe un'ottima rappresentazione se, all'atto pratico, non manifestasse un grave difetto. Si consideri, tanto per fissare le idee, il caso del condizionamento dell'aria per il quale interessa rappresentare gli stati dell'aria umida, a pressione totale pari alla pressione atmosferica, compresi all'incirca fra l'isoterma  $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tali isoterme, unitamente alla curva di saturazione ed all'asse delle ordinate delimitano un'area, nelle ordinarie scale di rappresentazione, così lunga e stretta che l'individuazione degli stati, la lettura delle coordinate ed il tracciamento delle trasformazioni risultano particolarmente imprecise.

R. Mollier (1863-1935) si rese conto di tale inconveniente pratico e propose di far ricorso ad una rappresentazione in coordinate oblique in modo che, a parità di dimensioni complessive del diagramma, l'area degli stati omogenei risultasse convenientemente ingrandita.

La rappresentazione in assi obliqui che dà origine al diagramma entalpico, detto anche diagramma di Mollier, è quella che si può pensare di ottenere per deformazione del diagramma illustrato in precedenza quando l'asse delle ascisse venga fatto ruotare in senso orario attorno all'origine di un angolo opportuno.

Al ruotare dell'asse  $x$ , ogni linea retta tracciata sul diagramma rimane tale, ruotando nello stesso senso (ma non dello stesso angolo) attorno al suo punto di intersezione con l'asse delle ordinate. La rotazione dell'asse  $x$  viene operata sino a che la linea isoterma a  $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nella zona dei miscugli omogenei, risulti orizzontale. Nella presentazione usuale, il vero asse  $x$  non viene rappresentato, riportandosi la relativa graduazione su una retta perpendicolare all'asse delle entalpie in modo che il diagramma riprende, apparentemente, l'aspetto di un diagramma ad assi ortogonali (fig. 12.9).

Nel diagramma di Mollier le isoterme, ad una superficiale osservazione, appaiono orizzontali mentre in realtà hanno un andamento divergente al crescere di  $x$ .



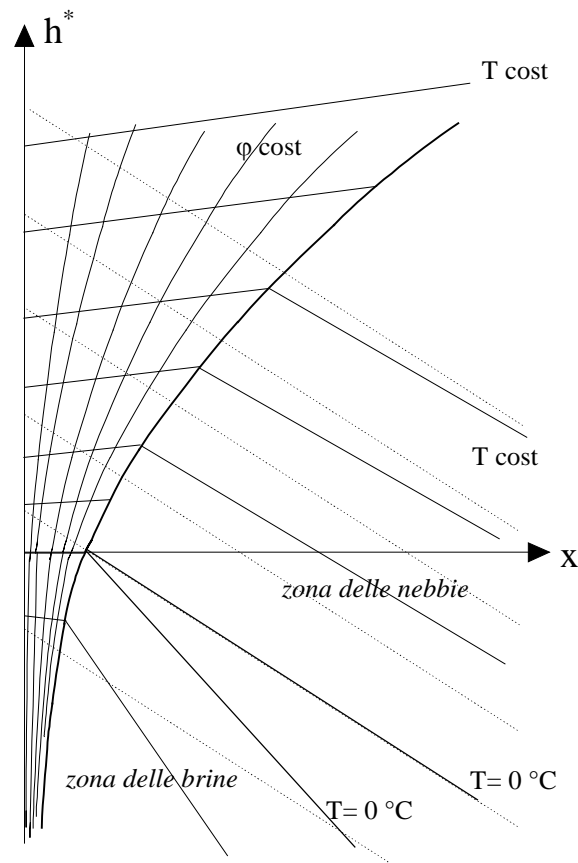


Figura 12.9 Diagramma di Mollier dell'aria umida

Il diagramma di Mollier, costruito per una determinata pressione totale, può essere utilizzato, almeno in parte, anche per pressioni totali diverse da quella nominale. Infatti nell'ambito del modello del gas ideale, le entalpie delle fasi aeriformi rimangono funzioni della sola temperatura; entro limiti ancora più ampi la pressione non ha effetto sensibile sulle proprietà delle fasi condensate. Nulla cambia per il vapor d'acqua, mentre l'aria secca subisce piccole variazioni del calore specifico a pressione costante (tabella 12.VI)

Trascurando tali variazioni, le linee isoentalpiche e le linee isoterme nel campo dei miscugli omogenei rimangono inalterate. Ciò significa che uno stato individuato dalle coordinate  $h-x$  nel diagramma di Mollier, non cambia temperatura al variare della pressione totale  $P$ .

$P$ (atm)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )							
	-150	-100	-50	0	50	100	150	200
$\approx 0$	1.003	1.003	1.003	1.004	1.007	1.011	1.017	1.025
1	1.030	1.011	1.007	1.006	1.008	1.012	1.018	1.026
5	1.146	1.046	1.023	1.015	1.014	1.015	1.020	1.028
10	1.325	1.090	1.044	1.026	1.020	1.020	1.023	1.030

Tabella 12.VI Calore specifico a pressione costante (in  $\text{kJ/kg}$ ) per aria secca a diverse pressioni e temperature

Cambia invece l'umidità relativa  $\phi$  in quanto dalla:

$$x_v = 0.622 \frac{\phi P_s}{P - \phi P_s}$$

si ottiene che:

$$\phi = \frac{P}{P_s} \frac{x_v}{x_v - 0.622}$$

o, anche, che in ogni punto del diagramma il rapporto  $\phi/P$  non dipende dalla pressione totale. Pertanto, quando la pressione totale varia da  $P$  a  $P'$ , la linea ad umidità relativa costante e pari a  $\phi$  rimane ancora una linea ad umidità relativa costante, ma corrispondente al nuovo valore

$$\phi' = \phi \frac{P'}{P}$$

In genere, quindi, tutte le linee per le quali risulti  $\phi' < 1$  possono ancora essere utilizzate correggendo il valore dell'umidità relativa. Tranne casi particolarmente fortunati, la linea di saturazione dovrà invece essere tracciata espressamente e, a partire da tale nuova linea, dovranno essere spiccate le isoterme per la zona degli stati eterogenei corrispondenti al mutato valore della pressione totale.

## 12.6 Trasformazioni per l'aria umida

Si analizzeranno alcuni processi in un sistema composto da aria umida importanti nei processi di condizionamento che saranno illustrati successivamente e che in particolare sono:

- raffreddamento e riscaldamento isobaro;
- miscelazione adiabatica.

### 12.6.1 Raffreddamento e riscaldamento isobaro

Si consideri un'aria umida non satura e si supponga di voler sottrarre ad essa calore a pressione costante. A tale scopo, si immagini che l'aria umida sia racchiusa entro pareti impermeabili alla massa, opportunamente mobili in modo che la pressione totale del miscuglio sia mantenuta costante. Poiché in questo modo si mantengono invariate le masse di acqua e di aria secca contenute entro il sistema, ogni trasformazione avrà luogo ad umidità assoluta costante:  $x = \text{cost.}$

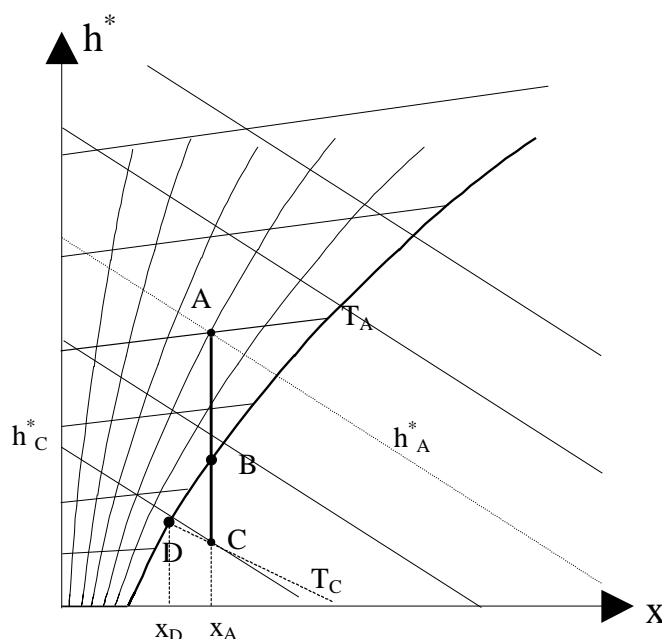


Figura 12.10 Raffreddamento con deumidificazione

Sia il punto A rappresentante lo stato iniziale del miscuglio; sottraendo calore diminuiscono entalpia e temperatura mentre aumenta l'umidità relativa (fig. 12.10). Raggiunta la curva di saturazione nel punto B, una ulteriore sottrazione di calore dà inizio alla formazione di fase condensata. Si supponga di proseguire la trasformazione sino alla temperatura  $T_C$ . Nelle condizioni finali, ancora  $x_A$  rappresenta la quantità di acqua associata alla massa unitaria di aria secca. Di questa quantità  $x_D$  è l'umidità assoluta della fase aeriforme satura, mentre una quantità  $\Delta x$  è presente sotto forma condensata:

$$\Delta x = x_A - x_D$$

Poiché la pressione totale è stata mantenuta costante, le differenze di entalpia corrispondono alle quantità di calore sottratte lungo ogni trasformazione: la differenza di entalpia tra lo stato A e lo stato B rappresenta la quantità di calore da sottrarre, per unità di massa di aria secca, al sistema per raggiungere

la temperatura  $T_B$ , detta temperatura di rugiada se superiore a zero centigradi o temperatura di brina se inferiore a zero centigradi. La differenza di entalpia tra lo stato B e lo stato C è la quantità di calore necessaria per il successivo raffreddamento accompagnato da condensazione. Si noti che il punto C e il punto D, entrambi appartenenti alla stessa isoterma  $T_C$ , non hanno, in genere, la stessa entalpia:  $h_C^*$  è l'entalpia specifica del miscuglio eterogeneo nelle condizioni finali,  $h_D^*$  è l'entalpia dell'aria umida satura mentre la differenza  $(h_C^* - h_D^*)$  è l'entalpia della fase condensata, sempre riferita alla massa unitaria di aria secca presente nel miscuglio.

La sottrazione di calore, una volta raggiunte le condizioni di saturazione, determina condensazione di acqua sulle superfici raffreddanti. Quasi sempre la fase condensata può essere facilmente separata dal miscuglio, ottenendosi così alla fine aria umida satura avente umidità assoluta minore di quella iniziale. Quando sia necessario essiccare un'aria umida, cioè ridurne l'umidità assoluta, il procedimento più semplice e spesso tecnicamente più conveniente consiste appunto nel sottrarre calore all'aria umida, in condizione di pressione totale costante, sino a determinare la condensazione dell'acqua presente in eccesso, indi nel separare la fase condensata dall'aria umida satura ed infine nel riscaldare tale aria umida sino alle condizioni finali desiderate di temperatura ed umidità relativa.

Si noti inoltre che le denominazioni di temperatura di rugiada o di brina sono derivate dai corrispondenti fenomeni naturali. Se aria umida viene a contatto con una superficie più fredda, essa cede calore a quest'ultima e, in prossimità della superficie, l'aria assume praticamente la stessa temperatura della superficie. Se tale temperatura è inferiore alla temperatura di saturazione, si ha condensazione di acqua sulla superficie, sotto forma di gocce di liquido o di cristalli di ghiaccio.

Si consideri ora un'aria umida nelle stesse condizioni del punto A e si supponga di voler fornire ad essa calore a pressione costante. Anche in questo caso la trasformazione avrà luogo ad umidità assoluta costante:  $x = \text{cost}$ .

Lo stato finale è ora rappresentato dal punto F e come si nota con questa trasformazione si è ridotta l'umidità relativa della miscela oltre che aumentata la temperatura della stessa (fig. 12.11).

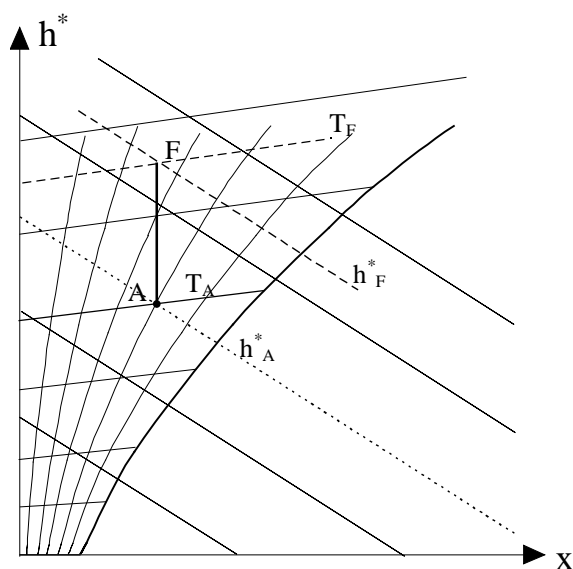


Figura 12.11 Riscaldamento a pressione ed umidità assoluta costante

Importanti tecnicamente sono anche le trasformazioni di riscaldamento isobaro a contenuto di acqua costante a partire da uno stato bifase. Se, per esempio, si ha inizialmente un miscuglio di aria umida satura ed acqua liquida in gocce minute (nebbia), la fornitura di calore provoca evaporazione delle gocce e quindi la diminuzione della massa di acqua in fase condensata. Al raggiungimento della curva di saturazione, si ha la scomparsa della nebbia: è quanto si cerca di ottenere in alcuni aeroporti al fine di migliorare la visibilità in prossimità della pista.

### 12.6.2 Igrometri a condensazione

Per la misura della umidità dell'aria si realizzano strumenti, detti igrometri a condensazione, basati sul fenomeno della condensazione a seguito di un raffreddamento a pressione costante. Una superficie liscia e pulita viene gradualmente raffreddata sino al primo apparire della fase condensata: in tale condizione la temperatura della superficie è molto prossima alla temperatura termodinamica di brina o di rugiada definite precedentemente. Essa non coincide con tali grandezze perché lo strumento, il cui maggior pregio è la semplicità di operazione, non realizza le condizioni di equilibrio termodinamico e la temperatura così ottenuta costituisce una grandezza psicrometrica, utile nella pratica anche se non rigorosa nella definizione. La mancanza dell'equilibrio fa sì che si rilevino due temperature diverse a seconda che si proceda ad un raffreddamento e si legga la temperatura alla quale appare la fase condensata, oppure in un successivo riscaldamento si legga la temperatura alla quale scompare la fase condensata. Una migliore approssimazione si ottiene assumendo la media delle due determinazioni quale misura della temperatura di brina o di rugiada.

Misurando contemporaneamente anche la temperatura dell'aria umida, si ottengono i due parametri che individuano lo stato del miscuglio.

La realizzazione è piuttosto semplice essendo questo strumento costituito da un recipiente contenente etere e la cui superficie esterna metallica è speculare (fig. 12.12). L'etere viene progressivamente raffreddato per evaporazione dovuta al gorgogliamento dell'aria che viene immessa attraverso il condotto B. L'etere evaporato e l'aria vengono asportati attraverso il condotto C. Quando l'aria esterna che lambisce il contenitore diviene satura in prossimità di questo, deposita acqua sotto forma di un velo che appanna la superficie speculare. In questo istante la temperatura  $T_M$  indicata dal termometro M è la temperatura di rugiada dell'aria umida. Poiché è nota la pressione di saturazione alla temperatura  $T_M$  che coincide con la pressione parziale del vapore d'acqua presente nell'aria alla temperatura  $T_a$  si può facilmente determinare l'umidità relativa  $\phi$ . L'isoterma a temperatura  $T_M$  individua sulla curva di saturazione il valore dell'umidità assoluta della miscela. L'intersezione tra la retta verticale passante per questo punto e l'isoterma  $T_a$  individua il valore di umidità relativa.

Tale strumento offre un grado di precisione notevole ( $\approx 1\%$ ) sul valore di  $\phi$  ed è praticamente considerato uno strumento di riferimento con cui tarare altri tipi di igrometri.

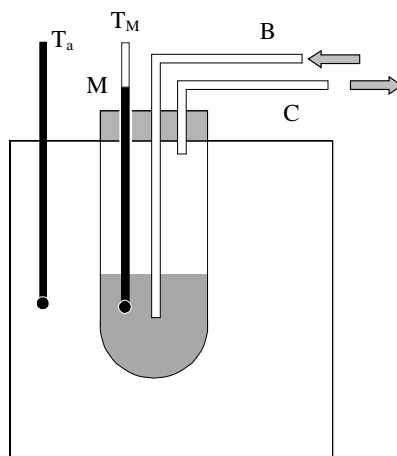


Figura 12.12 Igrometro a condensazione.

Sono oggi disponibili anche sistemi automatici come quello illustrato in figura 12.13. Nel dispositivo rappresentato l'aria umida fluisce nella cella di misura, ed una fotocellula rileva contemporaneamente la luce riflessa dallo specchio. Sino a che la superficie speculare rimane pulita, il segnale elettrico emesso dal sensore comanda un sistema che provvede a diminuire gradualmente la temperatura dello specchio. Non appena il sensore rileva l'appannamento dovuto alla condensazione, che si traduce in una riduzione della luce riflessa, viene attivato un sistema di riscaldamento che fa aumentare la temperatura dello specchio. Tale temperatura, quindi, oscilla ciclicamente al di sopra e al di sotto della temperatura di condensazione ed un opportuno strumento elettrico di misura provvede ad indicarne o a registrarne il valore medio.

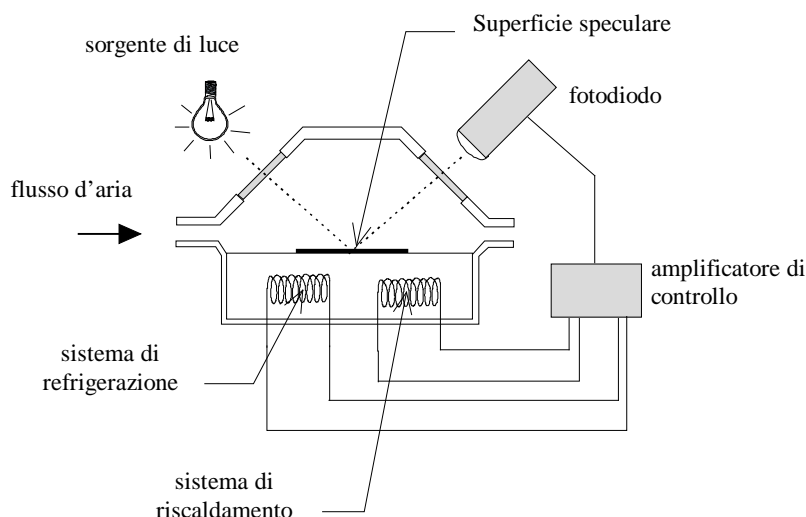


Figura 12.13 Schema di igrometro a condensazione a funzionamento automatico

Oltre a quelli illustrati esistono altri strumenti in grado di misurare l'umidità dell'aria e che sfruttano diversi fenomeni fisici diversi. In particolare sono molto importanti gli igrometri chimici basati sul principio gravimetrico.

In questi dispositivi l'aria di cui si vuole misurare l'umidità viene fatta passare lentamente attraverso una matrice porosa di un materiale igroscopico ( $\text{CaCl}_2$ ) che assorbe completamente l'acqua presente nell'aria umida. Pesando il materiale igroscopico prima e dopo l'operazione si ricava la massa di vapore d'acqua presente nell'aria.

Tale metodo, anche se molto preciso al punto da essere utilizzato come metodo campione di confronto e taratura di altri strumenti, è raramente utilizzato per la complessità operativa.

Gli strumenti per la misura dell'umidità maggiormente diffusi in campo meteorologico sono quelli cosiddetti ad assorbimento, basati sulla proprietà di molte sostanze organiche di variare le proprie dimensioni in funzione dell'umidità. Le sostanze oggi comunemente utilizzate sono i capelli o crine di cavallo e la grandezza di cui si osserva la variazione è la lunghezza. Le variazioni di lunghezza dell'elemento sensibile vengono amplificate meccanicamente e quindi lette su un quadrante tarato in umidità relativa. L'elemento igroscopico presenta un certo grado di isteresi e richiede quindi frequenti regolazioni. La precisione ottenibile con un igrometro a capello è mediamente dell'ordine del 2 %.

### 12.6.3 Miscelazione adiabatica

In molti processi meteorologici ed in alcuni processi tecnici si realizza la miscelazione adiabatica di due diversi miscugli aria-acqua. Si consideri per semplicità il sistema chiuso, adiabatico ed a pressione costante  $P$ , illustrato in figura 12.14, inizialmente composto da due sottosistemi separati da una parete mobile ed adiabatica contenenti aria umida. Se ad un certo istante viene rimossa la parete che separa le due masse di aria, si realizza la miscelazione adiabatica e la condizione di equilibrio finale è caratterizzata dallo stesso valore di pressione totale  $P$ .

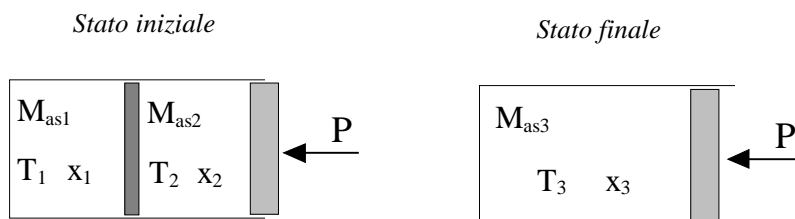


Figura 12.14 Schema della miscelazione adiabatica ed isobara di due miscugli di aria umida.

Per determinare la condizione finale occorre applicare i principi di conservazione della massa di aria secca, della massa di acqua e dell'energia:

$$M_{as1} + M_{as2} = M_{as3}$$

$$M_{as1} x_1 + M_{as2} x_2 = M_{as3} x_3$$

$$M_{as1} h_1^* + M_{as2} h_2^* = M_{as3} h_3^*$$

La soluzione di questo sistema di equazioni mostra che l'entalpia specifica e l'umidità assoluta finali sono le medie ponderate sulle rispettive masse di aria secca.

Si evidenzia inoltre che lo stato finale del miscuglio può essere determinato graficamente sul diagramma di Mollier (fig. 12.15) quale baricentro delle masse  $M_{as1}$  e  $M_{as2}$  immaginate concentrate nei punti rappresentativi degli stati 1 e 2. In particolare, lo stato finale si trova sulla retta, detta retta di miscela, congiungente i due stati iniziali, internamente al segmento 12, spostato verso lo stato cui compete la maggior massa di aria secca.

Si può osservare che la miscelazione di due arie umide, inizialmente in uno stato omogeneo, non necessariamente dà luogo ad una aria umida in condizioni omogenee.

Se infatti si miscelano tra loro due arie sature (caso limite di aria umida), il punto rappresentativo dello stato finale appartiene alla retta di miscela, e cade nella zona degli stati eterogenei.

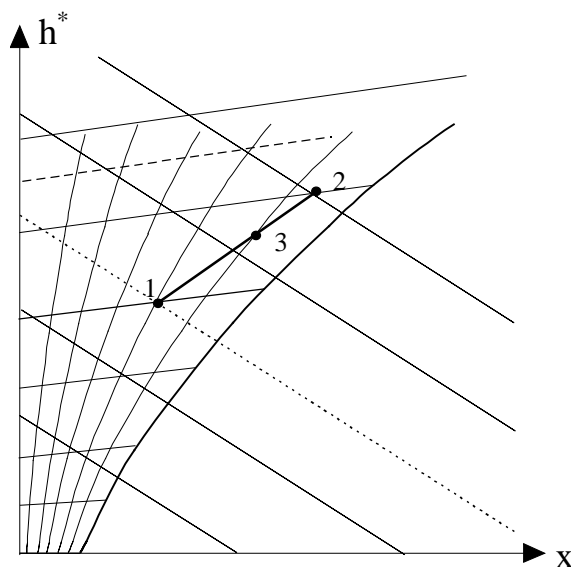


Figura 12.15 Miscelazione adiabatica di due masse di aria umida

In modo analogo si tratta il problema della umidificazione adiabatica, cioè la miscelazione di aria umida non satura con acqua pura. Supponiamo che il sottosistema 1 illustrato in fig. 12.14 contenga aria umida mentre il sottosistema 2 contenga solo acqua. Il sistema di equazione che consente di determinare lo stato finale è:

$$M_{as1} = M_{as3}$$

$$M_{as1}x_1 + M_{H_2O} = M_{as3}x_3$$

$$M_{as1}h_1^* + M_{H_2O}h_{H_2O} = M_{as3}h_3^*$$

La pendenza della retta di miscela ( $dh^*/dx$ ) risulta individuata dalla relazione:

$$\frac{dh^*}{dx} = \frac{h_3^* - h_1^*}{x_3 - x_1} = h_{H_2O}$$

e dipende soltanto dall'entalpia specifica dell'acqua somministrata. Per facilitare la soluzione dei problemi tecnici, il diagramma entalpico è spesso orlato da tratti che, congiunti con un polo convenzionale (di solito l'origine delle coordinate, cioè il punto  $x=0$  ed  $h^*=0$ ), forniscono la direzione della retta di miscela per ogni assegnata entalpia specifica dell'acqua. Quest'ultima può essere solida, liquida o vapore purché alla stessa pressione dell'aria umida (fig. 12.16).

Tra le infinite rette di miscela passanti per un punto A rappresentativo dello stato dell'aria, due hanno particolare interesse:

- la retta passante per A, coincidente con l'isoterma nel campo omogeneo (retta a);
- la retta passante per A, prolungamento dell'isoterma nel campo degli stati eterogenei (retta b).

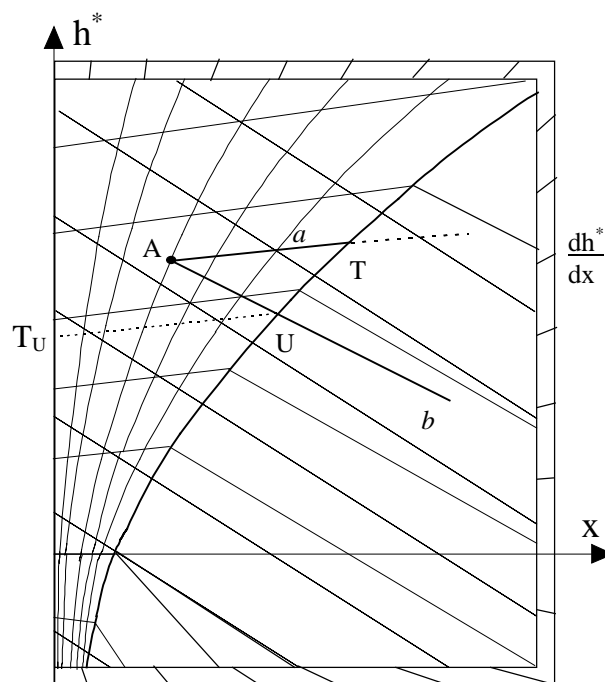


Figura 12.16 Diagramma di Mollier con rappresentate le rette delle trasformazioni di miscelazione adiabatica di acqua

La prima retta ci dà con la sua pendenza il valore dell'entalpia (e di conseguenza la temperatura) dell'acqua che deve essere utilizzata per l'umidificazione isoterma dell'aria A.

Si noti che se l'aria viene impiegata in eccesso rispetto alla quantità  $x_T - x_A$  necessaria alla saturazione, la miscela eterogenea finale non sarà più alla stessa temperatura, perché la retta di miscela taglia successivamente isoterme a temperatura crescente.

La seconda retta ci fornisce con la sua pendenza l'entalpia e la temperatura ( $T_U$ ) dell'acqua che, miscelata all'aria A, ne provoca il raffreddamento fino a raggiungere la temperatura dell'acqua di miscela ( $T_U$ ). L'acqua può in questo caso essere aggiunta anche in eccesso rispetto alla quantità necessaria alla saturazione, senza mutare la temperatura della miscela risultante per essere la retta di miscela isoterma nel campo eterogeneo. Questa particolare temperatura si chiama temperatura del bulbo umido  $T_U$  e la retta di miscela viene chiamata retta a temperatura di bulbo umido costante. La sua pendenza è molto prossima a quella dell'isoentropica passante per A e di conseguenza la temperatura di bulbo umido viene anche chiamata (impropriamente) temperatura di saturazione isoentropica. La temperatura di bulbo umido è quella temperatura che si misura con un termometro avente il bulbo avvolto in una garza umida e ventilato. Su questa circostanza si basa la misura dell'umidità relativa dell'aria con lo psicrometro. Per ogni temperatura la pendenza delle isoterme nella zona degli stati eterogenei è anche la pendenza delle rette di miscela con acqua liquida alla temperatura T.

#### 12.6.4 Lo psicrometro

Lo psicrometro è uno strumento per la misura dell'umidità relativa dell'aria molto semplice che nella configurazione datagli da R. Assmann (1845-1918), consta di due termometri, di uguale fattura, montati paralleli (figura 12.17).

Un ventilatore aspira l'aria ambiente attraverso un condotto che, all'estremo inferiore, si biforca in due rami avvolgenti i bulbi dei due termometri. Uno dei due bulbi è circondato da un cilindro di mussola in grado di trattenere uno strato di acqua liquida, da una parte a diretto contatto con il bulbo e dall'altra lambito dall'aria continuamente aspirata. I condotti metallici che circondano i due bulbi, sono resi il più possibile speculari in modo da ridurre al minimo gli effetti perturbanti dovuti a scambio di calore per irraggiamento. All'inizio delle operazioni, un apposito attrezzo accessorio consente di portare l'acqua a contatto con il tessuto. Lo strumento viene quindi immerso nell'aria di cui si vuol misurare l'umidità. Dopo un breve transitorio, la cui durata è dell'ordine del minuto, le indicazioni dei due termometri si stabilizzano su due valori diversi, detti temperatura di bulbo asciutto e temperatura di bulbo umido, la seconda inferiore alla prima di una quantità che prende il nome di differenza psicrometrica. Così introdotta, la temperatura di bulbo umido risulta essere una grandezza empirica, definita attraverso il relativo procedimento di misura, ma non ben riferibile alle grandezze di cui solitamente fa uso la termodinamica e che richiedono l'esistenza di condizioni di equilibrio. Pensando che intorno al bulbo umido fluisce aria a diversa e maggior temperatura mentre, per evaporazione, l'acqua si trasferisce

continuamente dalla fase condensata alla fase aeriforme, si ravvisa una condizione che, sia pur stazionaria, cioè invariante nel tempo, risulta ben lontana dall'equilibrio termodinamico.

A partire dalla temperatura di bulbo umido, che per la sua natura è detta grandezza psicrometrica e non grandezza termodinamica, si può estrapolare la definizione della temperatura termodinamica di bulbo umido, avente significato più generale e non dipendente dallo strumento di misura. Secondo la dizione adottata dalla World Meteorological Organization, la temperatura termodinamica di bulbo umido di una miscela di aria e vapor d'acqua, che si trovi alla temperatura  $T$  ed alla pressione totale  $P$ , è la temperatura  $T$  alla quale occorre aggiungere acqua liquida alla stessa pressione  $P$  affinché, giungendo a saturazione secondo un processo adiabatico, l'aria umida venga a trovarsi in equilibrio alla stessa temperatura dell'acqua di umidificazione.

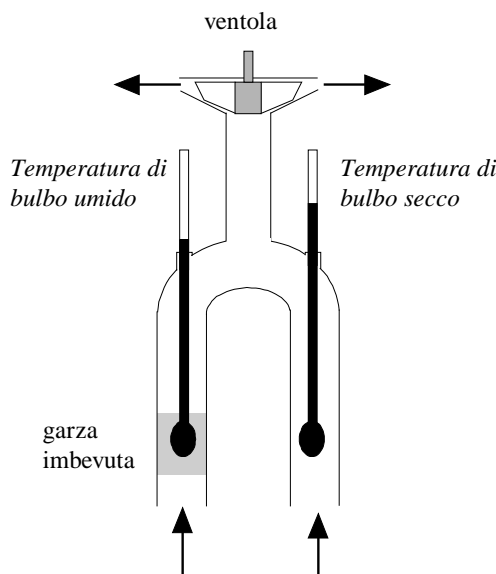


Figura 12.17 Schema di uno psicrometro.

Per quanto detto a proposito dei processi di miscelazione adiabatica ed a pressione totale costante, tutte le rette di miscela che coincidono con le isoterme nella zona degli stati eterogenei sono anche linee a costante temperatura termodinamica di bulbo umido. Inversamente: prolungando le isoterme della zona degli stati eterogenei entro la zona degli stati omogenei, si ottengono rette che passano per tutti i punti corrispondenti a stati che hanno la stessa temperatura termodinamica di bulbo umido.

Dal punto di vista pratico, miscelando aria umida non satura con acqua a temperatura qualsiasi, in quantitativo eccedente il necessario per giungere a saturazione, in genere, la temperatura finale del miscuglio eterogeneo dipende dal quantitativo di acqua impiegato. Solo se l'acqua si trova alla temperatura termodinamica di bulbo umido, la temperatura finale del miscuglio eterogeneo rimane sempre la stessa qualunque sia la massa d'acqua aggiunta.

Temperatura psicrometrica e temperatura termodinamica di bulbo umido differiscono nella definizione, nella misurabilità e nei valori numerici. Questi ultimi però non sono così diversi perché la prima non possa essere assunta quale approssimazione della seconda, traendo così vantaggio dalla maggior facilità con la quale la grandezza psicrometrica può essere misurata.

Ogni psicrometro è solitamente corredato da una tabella o diagramma che consente, in base alla temperatura di bulbo asciutto ed alla differenza psicrometrica, di determinare, per una data pressione totale, i parametri caratteristici dell'aria umida. Con uno strumento di qualità, operando con le dovute cautele, è possibile determinare l'umidità relativa, a temperature superiori a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , commettendo un errore massimo dell'ordine di  $1\%$ .

## 12.7 Il condizionamento dell'aria

Con il termine di condizionamento dell'aria si intende quell'insieme di trattamenti che mirano a modificare le condizioni termoisometriche dell'aria e talvolta anche la concentrazione degli inquinanti in un ambiente confinato.

Tale ambiente non è in genere isolato rispetto all'esterno per cui scambia con quest'ultimo, attraverso le pareti di separazione, una potenza termica  $\dot{Q}_T$ . All'interno dell'ambiente possono inoltre essere presenti sorgenti di calore  $\sum \dot{Q}_i$  per la presenza di macchinari, attrezzature e persone: queste ultime producono una immissione di calore in quantità proporzionale all'intensità dell'attività fisica svolta e che, nel caso di persona a riposo, è generalmente quantificata in  $q_p = 80\text{ W/persona}$ . All'interno



dell'ambiente si hanno anche sorgenti di acqua  $\sum \dot{V}_i$ , in genere sotto forma di vapore, per la presenza sia di processi industriali particolari sia di persone: in questo ultimo caso la produzione di acqua è dovuta principalmente alla respirazione ed alla traspirazione ( $v = 0.05$  kg/h-persona).

Le condizioni interne di equilibrio dinamico potranno essere mantenute costanti mediante un flusso continuo di aria che entra nell'ambiente in condizioni opportune tali da mantenere nel sistema le condizioni preventivamente assegnate. Tali condizioni interne dipendono da esigenze di benessere ambientale e variano in funzione dell'ambiente stesso a seconda che questo sia frequentato dall'uomo o sia un ambiente nel quale hanno luogo processi industriali che richiedono un controllo delle condizioni di temperatura e di umidità dell'aria.

Le relazioni che consentono di determinare le condizioni di ingresso dell'aria per avere prefissate condizioni a regime nell'ambiente sono le relazioni di conservazione dell'energia e della massa per un sistema aperto attraversato da un flusso di aria umida  $\dot{m}_a$ . In figura 12.18 è illustrato lo schema del sistema con i flussi di massa e di energia attraverso il contorno.

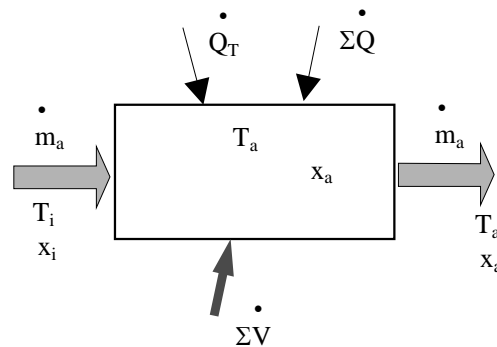


Figura 12.18 Schema dell'ambiente da condizionare

Le equazioni di bilancio, con l'ipotesi di essere in regime permanente, di trascurare le variazioni di energia cinetica ed energia potenziale dei flussi di massa che attraversano il sistema, ed indicando con  $\Gamma_a$  il flusso di aria secca associato alla portata di aria umida sono:

$$\begin{aligned}(\dot{m}_a)_i &= (\dot{m}_a)_u \\ \dot{m}_a x_i + \sum_i \dot{V}_i &= \dot{m}_a x_a \\ \dot{m}_a h_i^* + \sum_i \dot{V}_i h_v + \dot{Q}_T + \sum_i \dot{Q}_i &= \dot{m}_a h_a^*\end{aligned}$$

avendo indicato con il pedice  $i$  le condizioni dell'aria immessa nell'ambiente e con il pedice  $a$  le condizioni che si vogliono mantenere nel sistema e che rappresentano le condizioni termodinamiche dell'aria che viene espulsa dall'ambiente. Il termine  $h_v$  è l'entalpia specifica della massa di acqua immessa nell'ambiente. Nel caso in cui si abbia come unica sorgente di acqua le persone l'entalpia specifica del vapore d'acqua ceduto con la respirazione e la traspirazione è  $h_v = 2570$  kJ/kg pari all'entalpia del vapore saturo a temperatura di  $37^\circ\text{C}$ .

Prima di illustrare come si determinano le grandezze incognite del processo di condizionamento è opportuno osservare che il termine  $\dot{Q}_T$  può essere positivo o negativo; è in genere positivo durante l'estate mentre è generalmente negativo durante il periodo invernale.

Il sistema di equazioni illustrato contiene tre incognite: il flusso d'aria  $\dot{m}_a$ , l'entalpia specifica  $h_i^*$  e l'umidità assoluta  $x_i$ . Riprendendo in considerazione le equazioni di bilancio ed elaborando opportunamente l'equazione di bilancio di massa per l'acqua e l'equazione di bilancio energetico si ottiene, dopo aver per comodità sostituito alle sommatorie il loro risultato:

$$\begin{aligned}\dot{m}_a (x_a - x_i) &= \dot{V} \\ \dot{m}_a (h_a^* - h_i^*) &= \dot{V} h_v + \dot{Q}\end{aligned}$$

eseguendo ora il rapporto tra la seconda relazione e la prima si ha:

$$\frac{h_a^* - h_i^*}{x_a - x_i} = h_v + \frac{\dot{Q}}{\dot{V}}$$

Il primo termine di questa equazione rappresenta, nel diagramma di Mollier, il coefficiente angolare della retta che passa per il punto  $a$ , rappresentativo delle condizioni di uscita note perché prefissate. A questa retta deve appartenere anche il punto  $i$  rappresentativo delle condizioni di ingresso dell'aria. La pendenza di questa retta è, come già detto nel § 12.6.2, rappresentata sul bordo del diagramma di Mollier per l'aria umida con tratti che congiunti ad un polo convenzionale ( $h^* = 0$ ,  $x = 0$ ) ne definiscono l'inclinazione per ogni valore del rapporto suindicato (anche detto indice del condizionamento o retta di umidificazione adiabatica).

Individuato il luogo dei punti cui deve appartenere lo stato dell'aria all'ingresso dell'ambiente occorre ora individuare quale stato è opportuno scegliere. Il criterio di scelta è determinato da esigenze diverse che si riassumono in:

- immettere nel locale aria in condizioni termoigrometriche non molto diverse da quelle che in esso si vogliono mantenere; evitare in sostanza l'immissione di aria troppo fredda d'estate o troppo calda d'inverno;
- avere un ricambio d'aria sufficiente alle particolari esigenze di smaltimento di sostanze nocive quali fumo,  $\text{CO}_2$ , etc.;
- evitare di avere velocità troppo elevate nelle sezioni di ingresso nell'ambiente.

Per questa ragione si ritiene che, come ipotesi iniziale, possa andar bene un'aria con una temperatura che si discosta dalle condizioni di aria dell'ambiente di non più di  $10^\circ\text{C}$ .

Scelte le condizioni dell'aria da mantenere nel locale e determinate le condizioni di ingresso si devono a questo punto individuare i trattamenti a cui sottoporre l'aria esterna per portarla nelle condizioni di ingresso individuate. Si utilizzeranno allo scopo i metodi già visti di riscaldamento, raffreddamento isobaro con eventuale deumidificazione, nonché la umidificazione isoentalpica ed i processi di miscelamento adiabatico con acqua liquida o con vapore d'acqua.

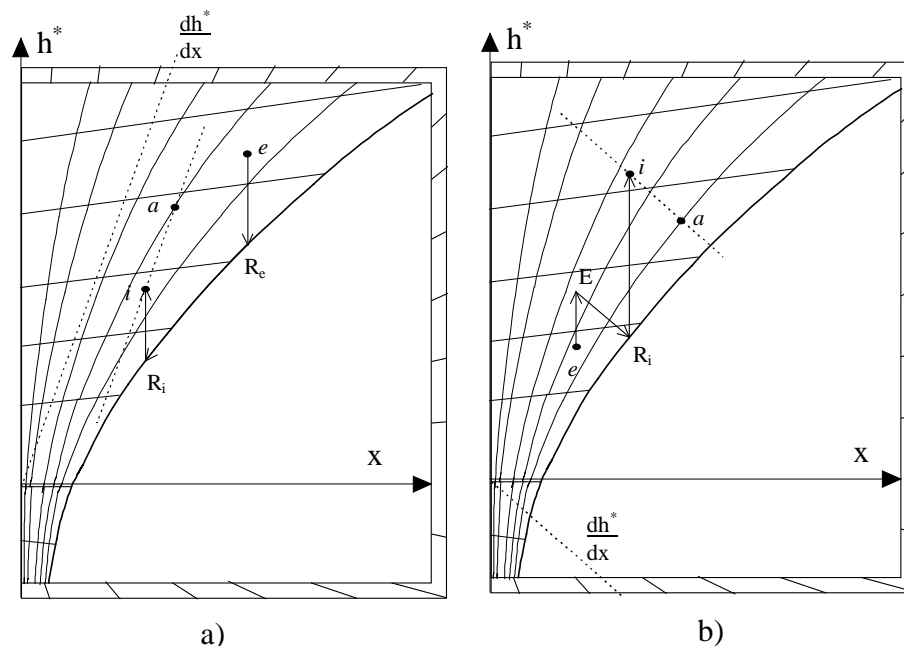


Figura 12.19 Condizionamento estivo a) ed invernale b).

Si può in genere definire una situazione estiva nella quale l'aria esterna è più calda e più umida di quella interna ed una situazione invernale nella quale l'aria esterna è più fredda e più secca di quella interna.

I due casi sono illustrati nei diagrammi delle figure 12.19a e 12.19b nei quali lo stato  $a$  corrisponde all'ambiente, lo stato  $i$  alle condizioni di immissione e lo stato  $e$  alle condizioni esterne.

Lo schema di un possibile trattamento estivo è riassumibile in:

- raffreddamento dell'aria esterna ad umidità assoluta costante fino al raggiungimento della curva di saturazione in  $R_c$ ;
- ulteriore raffreddamento con deumidificazione sino alla temperatura del punto  $R_i$ ;
- riscaldamento ad umidità assoluta costante sino alle condizioni del punto i.

La soluzione impiantistica del condizionatore è illustrata in figura 12.20a.

Lo schema di un possibile trattamento invernale è invece riassumibile in:

- riscaldamento dell'aria esterna ad umidità assoluta costante fino al raggiungimento delle condizioni E;
- umidificazione isoentalpica sino alla saturazione dell'aria nel punto  $R_i$ ;
- riscaldamento ad umidità assoluta costante sino alle condizioni del punto i.

La soluzione impiantistica è illustrata in figura 12.20b.

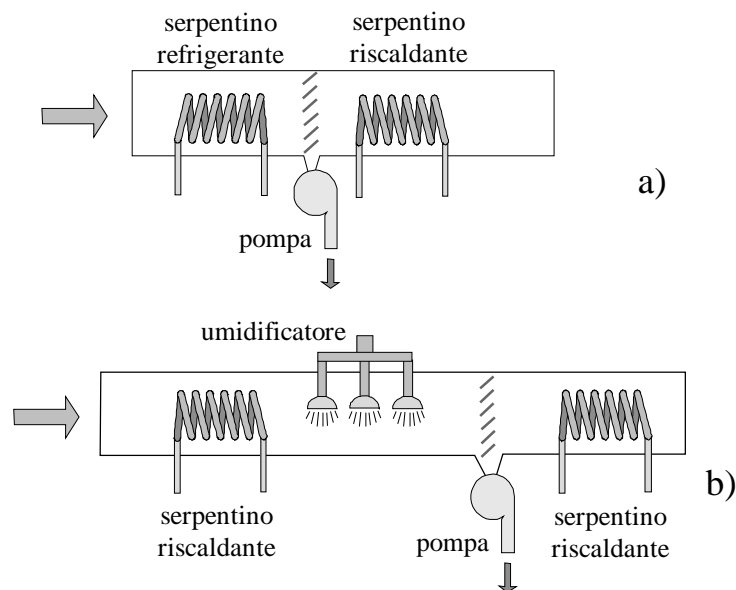


Figura 12.20 Schema di realizzazione del condizionatore

Negli impianti di condizionamento si preferisce in genere ricircolare parte dell'aria in uscita cui è addizionata aria esterna in misura da stabilirsi in base alle esigenze di ricambio dipendenti dalla destinazione d'uso del locale.

In questo caso i trattamenti precedenti saranno effettuati sull'aria risultante dal miscelamento adiabatico dell'aria di ricircolo e dell'aria esterna.

Le esigenze di ricambio dipendono anche dal numero delle persone presenti per le quali è necessario un ricambio di circa  $20 \text{ m}^3/\text{h}$  di aria prelevata dall'esterno. Qualora la quantità di aria che è elaborata nel condizionatore è superiore alla quantità che deve essere rinnovata a questo punto interviene il ricircolo prelevando dall'esterno solo la quantità che deve essere rinnovata. Nel caso opposto in cui la portata di aria trattata non è sufficiente per il rinnovo questa portata deve essere aumentata fino al minimo richiesto per il rinnovo e si modificheranno di conseguenza le condizioni di ingresso nell'ambiente rispetto a quelle inizialmente programmate (fig. 12.21).

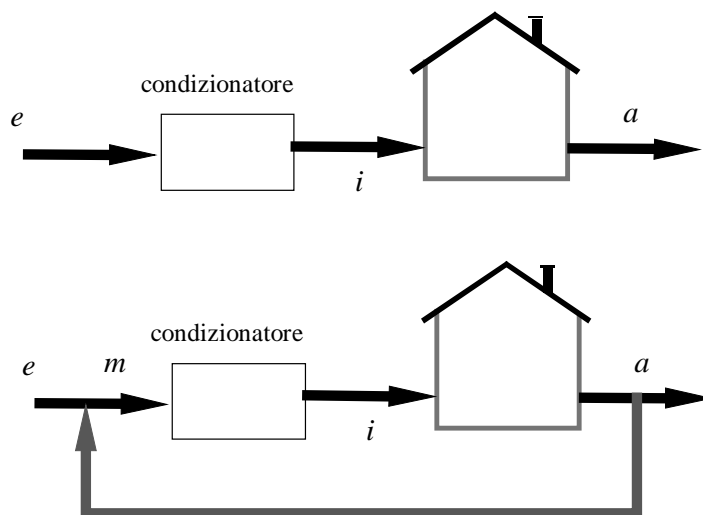


Figura 12.21 Schema di condizionamento senza e con ricircolo d'aria

## 12.8 Problemi

1. Un flusso  $m_1 = 120 \text{ kg/h}$  di aria umida alla pressione  $p = 101325 \text{ Pa}$  entra in uno scambiatore di calore alla temperatura  $T_i = 20^\circ\text{C}$  ed umidità relativa  $\phi = 70\%$  e ne esce alla temperatura  $T_u = 35^\circ\text{C}$  ed alla stessa pressione. Il regime è stazionario. Determinare l'umidità assoluta dell'aria all'ingresso del dispositivo, la potenza necessaria per il riscaldamento e l'umidità relativa all'uscita del riscaldatore. **(R.  $0.01022 \text{ kg/kg}_{as}$ ,  $0.512 \text{ W}$ ,  $0.291$ )**
2. Una massa  $M = 4 \text{ kg}$  di aria umida a pressione atmosferica alla temperatura  $T_i = 30^\circ\text{C}$  ed umidità relativa  $\phi = 40\%$  è raffreddata sino a quando non si separa condensa. Determinare l'umidità assoluta dell'aria, la temperatura di rugiada dell'aria e l'energia che viene asportata per avere la condensazione. **(R.  $0.01059 \text{ kg/kg}_{as}$ ,  $14.92^\circ\text{C}$ ,  $58.6 \text{ kJ}$ )**
3. Una massa  $M = 3 \text{ kg}$  di aria umida a pressione atmosferica alla temperatura  $T_i = 20^\circ\text{C}$  ed umidità relativa  $\phi = 100\%$  viene riscaldata sino a quando l'umidità relativa raggiunge il  $50\%$ . Determinare l'umidità assoluta dell'aria, la temperatura al termine del riscaldamento e la quantità di calore che viene fornita all'aria. **(R.  $0.0147 \text{ kg/kg}_{as}$ ,  $31.3^\circ\text{C}$ ,  $35 \text{ kJ}$ )**
4. Una massa  $M_1 = 2 \text{ kg}$  di aria alla pressione  $P_1 = 200 \text{ kPa}$ , alla temperatura  $T_1 = 25^\circ\text{C}$  e umidità relativa  $\phi = 80\%$ , viene mescolata adiabaticamente e isobaramente con una massa  $M_2 = 3 \text{ kg}$  di aria secca alla temperatura  $T_2 = 40^\circ$ . Determinare le condizioni finali dopo mescolamento ( $T_f$ ,  $x_f$ ,  $\phi_f$ ) e la temperatura di rugiada della miscela. **(R.  $41^\circ\text{C}$ ,  $0.02 \text{ kg/kg}_{as}$ ,  $0.799$ ,  $37^\circ\text{C}$ )**
5. Una massa  $M_1 = 2 \text{ kg}$  di aria alla pressione  $P_1 = 300 \text{ kPa}$ , alla temperatura  $T_1 = 40^\circ\text{C}$  e umidità assoluta  $x_1 = 80\%$ , viene mescolata adiabaticamente e isobaramente con una massa  $M_2 = 0.05 \text{ kg}$  di acqua liquida alla temperatura  $T_2 = 40^\circ\text{C}$ . Determinare le condizioni finali dopo mescolamento ( $T_f$ ,  $x_f$ ,  $\phi_f$ ) la quantità di acqua che dopo la miscelazione è eventualmente ancora in fase liquida o, nel caso in cui  $\phi_f$  fosse  $< 1$ , la temperatura di rugiada della miscela. **(R.  $35.3^\circ\text{C}$ ,  $0.012 \text{ kg/kg}_{as}$ ,  $0.84$ ,  $32^\circ\text{C}$ )**



## 13. La combustione

### 13.1 Introduzione

Uno degli scopi della termodinamica è quello di analizzare i processi che avvengono per interazione con serbatoi di calore e di lavoro. Questi processi hanno luogo nella cosiddetta macchina termodinamica illustrata nel capitolo 4. Nella schematizzazione classica della macchina motrice il serbatoio di calore freddo è generalmente costituito dall'ambiente mentre il serbatoio caldo è un sistema a temperatura elevata che cede calore ad un fluido che evolve in una macchina termodinamica ciclica.

Quanto avviene nel serbatoio caldo è in genere il risultato di una reazione chimica: la combustione.

Lo studio dei sistemi nei quali ha luogo una reazione chimica è un importante ramo della termodinamica detto termodinamica chimica che analizza il comportamento delle miscele reagenti. I componenti di tali miscele (reagenti) reagiscono chimicamente tra loro producendo nuovi composti (prodotti) con reazioni che comportano scambi energetici.

Questi processi sono retti dai principi della termodinamica: la conservazione della massa, il primo principio ed il secondo principio della termodinamica.

Il principio della conservazione della massa in sistemi reagenti, è in pratica applicato in un ramo della chimica detto stechiometria che si propone di quantificare il rapporto tra i componenti chimici dei reagenti e dei prodotti della reazione. Nell'applicare il bilancio di massa ad un sistema che è multicomponente occorre verificare il bilancio per ogni singolo componente chimico del sistema.

Il principio di conservazione dell'energia è, come vedremo, reso più complesso dalla variazione della composizione chimica del sistema durante il processo di reazione.

Il bilancio entropico infine consente di distinguere tra un processo reversibile ed un processo irreversibile ed in definitiva la direzione in cui avviene una reazione chimica.

In questo capitolo si analizzerà esclusivamente la reazione chimica di combustione e definiremo la combustione il processo di reazione tra un combustibile ed un ossidante.

Il combustibile è una sostanza che dal punto di vista chimico contiene, in opportune proporzioni, carbonio ed idrogeno, capaci di combinarsi con un comburente, l'ossigeno, per fornire energia termica sfruttabile. Generalmente come comburente si utilizza aria, ovvero una miscela di gas contenente ossigeno.

Reazioni di combustione sono presenti in tutti i motori termici basati su cicli a combustione interna come il ciclo Otto ed il ciclo Diesel. Il ciclo Joule-Brayton, come illustrato in § 6.4.2, può essere aperto quando la combustione del combustibile avviene nella camera di combustione o chiuso quando la combustione avviene in un sottosistema specifico (caldaia). Analogamente nel ciclo Rankine l'aumento di entalpia nell'acqua è ottenuto in caldaia per la combustione del combustibile.

La schematizzazione del processo di combustione è illustrata nella figura 13.1.

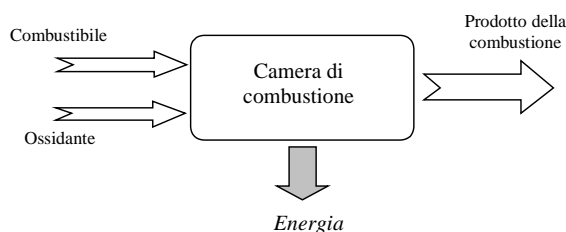


Figura 13.1 Schematizzazione di una camera di combustione

## 13.2 Stechiometria della combustione

Dal punto di vista chimico il combustibile è una sostanza costituita da carbonio, idrogeno, zolfo e loro composti. I combustibili si distinguono in combustibili solidi, liquidi e gassosi; come illustrato nella tabella 13.I per ogni classe si usa fare una ulteriore divisione che raggruppa i combustibili in naturali e artificiali.

Gli idrocarburi sono i combustibili che contengono esclusivamente carbonio ed idrogeno. Lo zolfo, presente per esempio nel carbone, è una sostanza non desiderata in quanto la sua combustione dà luogo a prodotti inquinanti.

Il comburente è una miscela gassosa contenente ossigeno.

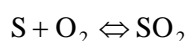
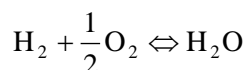
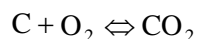
Combustibile	Solido	Liquido	Gassoso
Naturale	Legna Carboni fossili Antracite Lignite	Petrolio Bitume	Metano
Artificiale	Carbone di legna Coke Propellenti solidi	Benzina Gasolio Propellenti liquidi	Gas di cokeria Gas illuminante Acetilene

Tabella 13.I Classificazione dei combustibili

### 13.2.1 La reazione di combustione

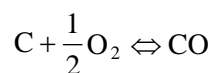
In base alla quantità di ossigeno disponibile per la reazione si ha una combustione stechiometrica, una combustione con eccesso di ossigeno (completa) o una combustione con difetto di ossigeno (incompleta).

La combustione stechiometrica è quella in cui il quantitativo di ossigeno fornito è corretto, dal punto di vista chimico, per avere come prodotto della combustione solo anidride carbonica, acqua e biossido di zolfo. Le relazioni stechiometriche fondamentali su cui è basata la combustione sono quindi:

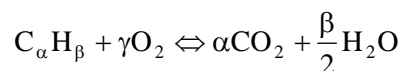


La reazione di combustione si dice completa quando il quantitativo di ossigeno fornito è in eccesso rispetto al quantitativo stechiometrico.

La reazione di combustione si dice invece incompleta quando il quantitativo di ossigeno è inferiore a quello stechiometrico. In questo caso si ha la formazione di monossido di carbonio con la reazione:



Dal punto di vista più generale i coefficienti stechiometrici si ottengono osservando che per la generica combustione di un idrocarburo vale la relazione:



ove i coefficienti stechiometrici sono legati dalla relazione:

$$\gamma = \alpha + \frac{\beta}{4}$$

La tabella 13.II riporta le reazioni stechiometriche di combustione di alcuni combustibili.

Combustibile	Formula chimica	Relazione stechiometrica
<b>Paraffine</b>	$C_nH_{2n+2}$	
Metano	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> + 2·O <sub>2</sub> ⇌ CO <sub>2</sub> + 2·H <sub>2</sub> O
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + 3.5·O <sub>2</sub> ⇌ 2CO <sub>2</sub> + 3·H <sub>2</sub> O
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + 5·O <sub>2</sub> ⇌ 3·CO <sub>2</sub> + 4·H <sub>2</sub> O
<b>Olefine</b>	$C_nH_{2n}$	
Eteno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 3·O <sub>2</sub> ⇌ 2·CO <sub>2</sub> + 2·H <sub>2</sub> O
Propene	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + 4.5·O <sub>2</sub> ⇌ 3·CO <sub>2</sub> + 3·H <sub>2</sub> O
<b>Alcalibenzene</b>	$C_{6+n}H_{6+2n}$	
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + 7.5·O <sub>2</sub> ⇌ 6·CO <sub>2</sub> + 3·H <sub>2</sub> O
Metilbenzene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> + 9·O <sub>2</sub> ⇌ 7·CO <sub>2</sub> + 4·H <sub>2</sub> O
Etilbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> + 10.5·O <sub>2</sub> ⇌ 8·CO <sub>2</sub> + 5·H <sub>2</sub> O
<b>Altri combustibili</b>		
Acetilene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 2.5·O <sub>2</sub> ⇌ 2 CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O
Benzina	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> + 11.25·O <sub>2</sub> ⇌ 7·CO <sub>2</sub> + 8.5·H <sub>2</sub> O
Gasolio	C <sub>14.4</sub> H <sub>24.9</sub>	C <sub>14.4</sub> H <sub>24.9</sub> + 20.625O <sub>2</sub> ⇌ 14.4·CO <sub>2</sub> + 12.45·H <sub>2</sub> O
Metanolo	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH + 1.5·O <sub>2</sub> ⇌ CO <sub>2</sub> + 2·H <sub>2</sub> O
Etanolo	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 3·O <sub>2</sub> ⇌ 2·CO <sub>2</sub> + 3·H <sub>2</sub> O

Tabella 13.II Relazioni stechiometriche per la combustione

### 13.2.2 Eccesso d'aria

Nella pratica l'ossigeno necessario per la combustione è fornito impiegando come comburente aria atmosferica. Come è noto questa è una miscela che, in prima approssimazione, può essere considerata composta da ossigeno ed azoto in percentuali in massa che sono rispettivamente 21% di O<sub>2</sub> e 79% di N<sub>2</sub>. Essendo queste percentuali le frazioni molari per ogni kmole di aria si ha:

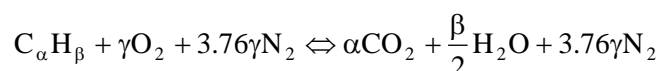
$$0.21\{\text{kmole di O}_2\} + 0.79\{\text{kmole di N}_2\} = 1\{\text{kmole di Aria}\}$$

Esplicitando il bilancio rispetto alla kmole o al kg di ossigeno si hanno le relazioni:

$$1\{\text{kmole di O}_2\} + 3.76\{\text{kmole di N}_2\} = 4.76\{\text{kmole di Aria}\}$$

$$1\{\text{kg di O}_2\} + 3.3\{\text{kg di N}_2\} = 4.3\{\text{kg di Aria}\}$$

Essendo l'azoto inerte nel processo di combustione la reazione stechiometrica di combustione di un idrocarburo con aria è:



Nella maggior parte dei processi di combustione reali è difficile ottenere un buon miscelamento del combustibile e del comburente per cui la combustione completa si ottiene con una quantità di aria superiore a quella stechiometrica. L'eccesso di aria rappresenta la percentuale di aria in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica. Normalmente si usano eccessi di aria superiori al 10% per poter avere una completa combustione.

Nel caso in cui il quantitativo di aria (di ossigeno) sia inferiore alla quantità stechiometrica si ha una combustione incompleta. In questo caso è ragionevole assumere che, data la maggiore affinità chimica, l'ossigeno presente reagisca con l'idrogeno per formare acqua con il risultato di non avere sufficiente ossigeno per realizzare la combustione del carbonio in CO<sub>2</sub>. In tal caso si formerà CO<sub>2</sub> e CO. Se la quantità di aria (di ossigeno) fornita è sensibilmente inferiore alla quantità minima stechiometrica è lecito attendersi nei prodotti della combustione la presenza di combustibile.

Un parametro importante comunemente utilizzato nella combustione è il rapporto aria-combustibile  $\alpha$  definito come:

$$\alpha = \frac{M_{\text{aria}}}{M_{\text{comb}}}$$



in cui  $M_{aria}$  ed  $M_{comb}$  sono la massa rispettivamente di aria e di combustibile.

### 13.3 Bilancio energetico

La schematizzazione dei flussi energetici in un sistema in cui è in atto un processo di combustione è illustrata in figura 13.2. Le applicazioni del bilancio di massa e del bilancio energetico in regime stazionario e con l'ipotesi di variazioni di energia cinetica e potenziale trascurabile tra le sezioni di ingresso e di uscita porta a scrivere :

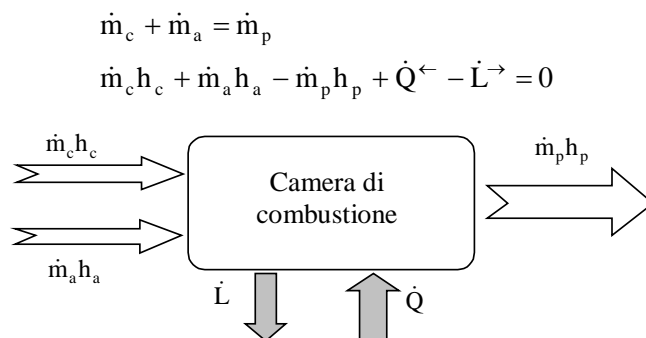


Figura 13.2 Flussi energetici nella camera di combustione

Dopo avere eseguito il bilancio stechiometrico e valutato il rapporto aria combustibile  $\alpha$  il bilancio di massa consente di valutare le portate in massa di comburente (aria) e di prodotti della combustione (fumi):

$$\dot{m}_a = \alpha \dot{m}_c$$

$$\dot{m}_p = (1 + \alpha) \dot{m}_c$$

L'equazione di bilancio energetico, avendo esplicitato il rapporto aria combustibile, è quindi:

$$\dot{m}_c h_c + \alpha \dot{m}_c h_a - (1 + \alpha) \dot{m}_c h_p = -Q_n + L_n$$

In questa relazione  $Q_n$  ed  $L_n$  sono le quantità rispettivamente di calore e lavoro scambiate dal sistema con l'esterno durante la reazione chimica. Le entalpie dei reagenti (c+a) e del prodotto (p) della combustione sono entalpie specifiche. Essendoci variazioni della composizione chimica dei fluidi tra la sezione di ingresso e di uscita per la valutazione delle entalpie specifiche non sono semplicemente utilizzabili le tabelle termodinamiche delle varie sostanze. Infatti l'equazione di bilancio energetico deve essere riscritta nella forma:

$$\dot{m}_c (h_{oc} + \Delta h_c) + \dot{m}_a (h_{oa} + \Delta h_a) - \dot{m}_p (h_{op} + \Delta h_p) = -Q_n + L_n$$

In questa relazione  $h_o$  è l'entalpia specifica nello stato di riferimento, mentre  $\Delta h$  rappresenta la variazione di entalpia rispetto a tale stato di riferimento; usualmente lo stato di riferimento, per le diverse sostanze, è assunto essere a temperatura  $T_o = 25^\circ C$  e pressione  $P_o = 1 \text{ atm}$ . Nell'ipotesi di combustione stechiometrica e riordinando i termini di questa relazione si ottiene:

$$\dot{m}_c \Delta h_c + \dot{m}_a \Delta h_a - \dot{m}_p \Delta h_p - \dot{m}_c \Delta H^o = -Q_n + L_n$$

$$\Delta H^o = (1 + \alpha) h_{op} - (h_{oc} + \alpha h_{oa})$$

La quantità  $\Delta H^o$  è detta entalpia standard di reazione ed è riferita ad una massa unitaria di combustibile.

Se si considera un processo che non produce lavoro l'equazione di bilancio energetico si scrive nella forma:

$$(H_c + H_a) - H_p = -Q_n$$

Ponendosi ora  $\Delta H = H_p - (H_c + H_a)$  l'equazione di bilancio diventa:

$$\Delta H = Q_n$$

Se i reagenti ed i prodotti della reazione sono alla stessa temperatura  $\Delta H$  è detta entalpia di reazione e rappresenta semplicemente il calore entrante nel sistema in conseguenza della reazione. Quando la reazione chimica è di combustione questa quantità è detta entalpia di combustione.

Dal punto di vista ingegneristico la quantità di calore prodotta da una combustione, quando i reagenti ed il prodotto della combustione sono alla stessa temperatura, è detta Potere Calorifico:

$$pc = -\Delta H$$

La maggior parte dei combustibili reagendo con aria (ossigeno) produce acqua che può essere presente in forma liquida e/o in forma gassosa. Quando  $H_2O$  è presente in forma liquida il potere calorifico è detto Potere Calorifico Superiore. Quando acqua è presente in forma di vapore il potere calorifico è detto Potere Calorifico Inferiore. La differenza tra i due poteri calorifici è la quantità di energia necessaria per evaporare la massa di acqua coinvolta nella combustione.

Combustibile	Formula chimica	Potere Calorifico Superiore (kJ/kg)	Potere Calorifico Inferiore (kJ/kg)
Metano (g)	$CH_4$	55496	50010
Etano (g)	$C_2H_6$	51875	47484
Propano (g)	$C_3H_8$	50343	46352
Propano (l)	$C_3H_8$	49973	45982
Acetilene (l)	$C_2H_2$	49946	48252
Benzina (l)	$C_7H_{17}$	48201	44506
Gasolio (l)	$C_{14.4}H_{24.9}$	45700	42934
Metanolo (l)	$CH_3OH$	22657	19910
Etanolo (l)	$C_2H_5OH$	29676	26811

Tabella 13.III Entalpie standard di combustione (Potere Calorifico) di alcuni combustibili. Con (g) ed (l) è indicato rispettivamente lo stato gassoso o liquido del combustibile.

Nella tabella 13.III è riportato il Potere Calorifico di alcuni combustibili a pressione atmosferica ed a temperatura di 25 °C. In tale caso il Potere Calorifico coincide, in valore assoluto, con l'entalpia standard di reazione.

Per le reazioni di combustione riportate l'entalpia di reazione è una grandezza negativa in quanto le reazioni sono esotermiche. Questo significa che l'entalpia totale dei prodotti della combustione è inferiore all'entalpia totale dei reagenti. La figura 13.3 illustra il diagramma entalpia-temperatura per una combustione esotermica.

La conoscenza della entalpia standard di reazione ( $T_0 = 25\text{ °C}$ ) consente di determinare il calore in gioco nella reazione anche quando la reazione o non è isoterma o è a temperatura diversa da quella standard.

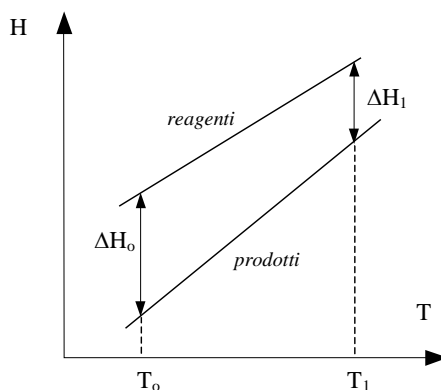


Figura 13.3 Entalpia di reazione al variare della temperatura

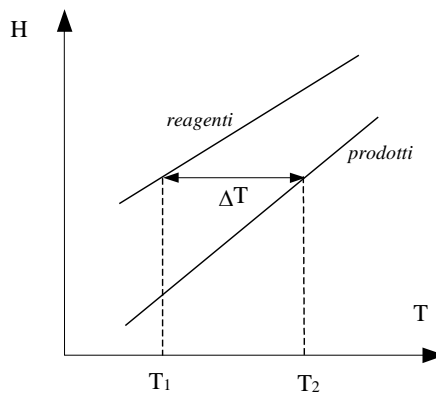


Figura 13.4 Combustione adiabatica

Il bilancio energetico, nell'ipotesi che i reagenti ed i prodotti della reazione siano gassosi e modellabili come gas perfetto, è:

$$\dot{m}_c \Delta h_c + \dot{m}_a \Delta h_a - \dot{m}_p \Delta h_p - \dot{m}_c \Delta H^\circ = -Q_n + L_n$$

$$\dot{m}_c c_{pc} (T_c - T_o) + \dot{m}_a c_{pa} (T_a - T_o) - \dot{m}_p c_{pp} (T_p - T_o) - \dot{m}_c \Delta H^\circ = -Q_n + L_n$$

In questa relazione  $T_c$ ,  $T_a$  e  $T_p$  sono le temperature rispettivamente del combustibile, del comburente e dei prodotti della combustione. In questo modo conoscendo i calori specifici a pressione costante è possibile determinare le entalpie di reazione a temperature diverse da quella di riferimento.

In figura 13.4 è invece illustrato un processo di combustione in un sistema adiabatico. Il termine  $\Delta T$  è l'aumento di temperatura dei prodotti della combustione avendosi ipotizzato che i reagenti siano tutti a temperatura  $T_1$ .

## 13.4 Problemi

1. Determinare il rapporto aria combustibile per la combustione di propano con un eccesso di aria pari a 20%.  
(R. **18.8 kg<sub>aria</sub>/kg<sub>comb</sub>**)
2. L'analisi chimica dei prodotti della combustione di un idrocarburo ( $C_xH_y$ ) fornisce la seguente indicazione:  $CO_2 = 12.5\%$ ,  $CO = 5\%$ ,  $O_2 = 3\%$ ,  $N_2 = 84\%$ . Determinare il rapporto aria combustibile. (R. **16.9 kg<sub>aria</sub>/kg<sub>comb</sub>**)
3. Determinare il consumo di combustibile (metano) per un impianto termico con rendimento termodinamico  $\eta = 0.4$  che produce una potenza utile  $L = 1000$  MW. Per la combustione del metano sono note la temperatura e la pressione dei gas in ingresso ( $T = 25^\circ C$ ,  $P = 1$  atm), l'eccesso di aria utilizzato (10%) e la temperatura dei gas di scarico ( $T = 150^\circ C$ ).  
(R. **52.87 kg/s**)

