

Nomenclatura capitolo 1

c	calore specifico massico	J/kg/K
C	calore specifico molare	J/kg/K
f	energia libera di Helmholtz specifica	J/kg
g	energia libera di Gibbs specifica	J/kg
h	entalpia specifica	J/kg
p	pressione	Pa
T	temperatura	K
s	entropia specifica	J/kg/K
u	energia interna specifica	J/kg
v	volume specifico	m ³ /kg
\tilde{v}	volume specifico molare	m ³ /kmol
x_i	frazione molare del componente i-esimo	
x	titolo	
y	frazione massica	
Z	fattore comprimibilità	
γ	rapporto dei calori specifici molari	-
ν_0	frequenza propria di vibrazione	Hz
μ	viscosità	kg /s·m
ρ	densità	kg/m ³
τ	sforzo tangenziale	N/m ²

Costanti

R	costante universale dei gas	8314 J/kmol/K
h	costante di Planck	6.626. 10 ⁻³⁴ J.s

Acronimi

MM	massa molare
----	--------------

1.

In queste brevi note verranno trattati alcuni aspetti fondamentali per lo studio dei sistemi di conversione dell'energia. Tale obiettivo richiede preliminarmente di richiamare i concetti principali della termodinamica, e di applicarli allo studio del comportamento di un fluido.

Nell'accezione più generale, si definiscono fluidi quelle sostanze che non possono sostenere alcuno sforzo tangenziale, per quanto piccolo, senza deformarsi; i fluidi di interesse in questa trattazione sono costituiti da liquidi ed aeriformi. Gli aeriformi, cioè gas e vapori, sono costituiti da molecole in moto che si urtano continuamente e che cercano di disperdersi, riempiendo dunque completamente qualunque contenitore nel quale vengano introdotti, non avendo né forma né volume propri. I liquidi, invece, sono caratterizzati da forze intermolecolari che tengono insieme le molecole, in modo che, pur non avendo una forma definita, hanno un volume proprio, e versati in un contenitore, lo riempiono proporzionalmente al loro volume.

I fluidi di maggior interesse in ambito impiantistico sono certamente l'acqua, il vapore d'acqua, l'aria e i gas derivanti da un processo di combustione (gas combustibili). Mentre l'aria ed, entro certi limiti, i gas combustibili, hanno un comportamento che può essere descritto con leggi molto semplici, già nel caso del vapore è necessario adottare formulazioni e/o diagrammi con un certo livello di complessità. Molti altri fluidi inoltre, come ad esempio gli idrocarburi, gli oli diatermici, i fluidi refrigeranti, per citarne solo alcuni, possono essere utilizzati in ulteriori applicazioni di interesse nell'ambito dei sistemi energetici (es. cicli frigoriferi, motori ORC).

1.1 Concetti introduttivi

Un sistema termodinamico è una parte del mondo fisico delimitata da un contorno ideale o reale, e che contiene un numero molto elevato di particelle elementari (ad esempio le molecole di gas contenuto in una bombola). Un sistema semplice è costituito da una porzione di materia, chimicamente e fisicamente omogenea ed è dunque caratterizzato dalla presenza di una sola fase (per fase si intende in questa trattazione uno stato di aggregazione, solido, liquido o gassoso, all'interno del quale uno o più componenti -specie chimiche- sono distribuiti in modo uniforme).

Lo stato di un sistema termodinamico in equilibrio¹ viene individuato mediante una serie² di grandezze (o variabili) che vengono distinte in estensive e intensive. Le prime godono della proprietà additiva e rientrano fra esse il volume del sistema, la sua massa e il numero di moli delle diverse specie chimiche. Le variabili intensive invece non godono della proprietà additiva e il loro valore può variare in ciascun punto del sistema. Fra esse si possono ricordare la pressione e la temperatura; si comportano inoltre come variabili intensive le grandezze specifiche (riferite ad esempio alla massa).

Le principali grandezze usate in questa trattazione sono riportate in Tab. 1, ove sono pure indicate le unità di misura nel sistema internazionale.

GRANDEZZA	SIMBOLO	UNITA' DI MISURA
volume	V	m ³

¹ Un sistema si trova in uno stato di equilibrio quando non è soggetto a trasformazioni, cioè non è coinvolto in processi che comportano ad esempio trasporto di calore, variazione di volume, trasporto di materia, reazioni chimiche.

² Il numero e la natura delle variabili da considerare dipende dal numero e dal tipo di scambi energetici che possono interessare il sistema considerato e l'ambiente esterno.

massa	m	kg
pressione	p	Pa (1 Pascal = N/m ²) bar (1 bar = 10 ⁵ N/m ²) MPa (1 Megapascal = 10 ⁶ N/m ²)
temperatura	T	K (Kelvin) °C (gradi Celsius)
energia interna	U	J
entalpia	H	J
volume specifico	v	m ³ /kg
energia interna specifica	u	J/kg
entalpia specifica	h	J/kg
entropia specifica	s	J/kg K
densità	ρ	kg/m ³
calore specifico a pressione costante	c _p	J/kg K
calore specifico a volume costante	c _v	J/kg K
viscosità	μ	kg/s·m

Tab. 1: Grandezze termodinamiche impiegate nello studio delle macchine

Seguendo la terminologia anglosassone, verranno nel seguito indicate con il nome di proprietà termodinamiche le grandezze che descrivono lo stato del sistema, e il cui valore non dipende dalla storia del sistema (che quindi dal punto di vista matematico risultano essere funzioni di stato). Tra queste, l'energia interna, l'entalpia e l'entropia, proprietà non direttamente misurabili, rivestono una particolare importanza nell'ambito della trattazione: si riportano nel seguito le relazioni matematiche necessarie per il calcolo di queste proprietà nel caso di una sostanza pura, intendendosi per sostanza pura una quantità di materia uniforme e invariabile nella sua composizione chimica. Si rimanda a testi specializzati per una trattazione più approfondita.

1.2 Diagrammi di stato

E' noto che una sostanza pura può trovarsi in un qualunque stato di aggregazione (solido, liquido, aeriforme). Ciò costituisce come già detto un sistema semplice, per il quale esistono, in condizioni di equilibrio, particolari relazioni matematiche tra le variabili che ne descrivono lo stato (tra cui la ben nota relazione tra pressione, volume specifico e temperatura), e che verranno discusse nel seguito: è però utile considerare dapprima dal punto di vista qualitativo i diagrammi di stato, che forniscono una rappresentazione grafica delle zone di esistenza o coesistenza delle varie fasi; in ciascuna di queste zone sarà necessario sviluppare un metodo di calcolo per le proprietà termodinamiche.

Due esempi di rappresentazione grafica della superficie p-v-T per sostanze pure sono riportati in Fig. 1. E' interessante osservare che le sostanze pure possono avere comportamenti opposti durante la solidificazione: il grafico di sinistra è rappresentativo di una sostanza (come l'anidride carbonica) che si contrae solidificando; il grafico di destra è invece tipico di una sostanza (come l'acqua) che si espande solidificando.

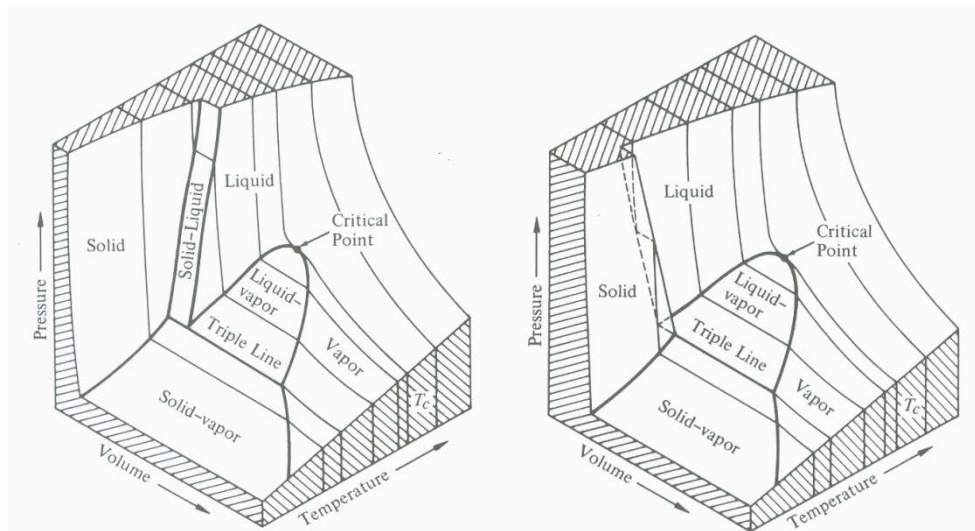


Fig. 1 Superficie p - v - T per una sostanza che si contrae solidificando (sinistra) e superficie p - v - T per una sostanza che si espande solidificando (destra).

La superficie p - v - T mostra per certi campi delle variabili l'esistenza di zone ad una sola fase, ma anche regioni in cui due fasi possono esistere simultaneamente. La regola delle fasi (si veda es. (Colombo) per maggiori dettagli), applicata ad un sistema monocomponente, stabilisce che il numero di gradi termodinamici di libertà del sistema (e di conseguenza il numero di variabili intensive che possono essere assunte come variabili indipendenti) è pari a 3 meno il numero di fasi presenti, dunque nel caso di coesistenza di due fasi potrà essere scelta una sola variabile indipendente, la pressione oppure la temperatura; esse vengono chiamate rispettivamente pressione di saturazione e temperatura di saturazione. Infine, lungo una linea chiamata *linea tripla*, per un ben preciso valore di pressione ed un ben preciso valore di temperatura, tutte e tre le fasi coesistono. Sulla superficie p - v - T è evidenziato inoltre il *punto critico* (o stato critico) al di là del quale non può avvenire liquefazione (trasformazione vapore-liquido) tramite un aumento della pressione. Proiettando la superficie p - v - T , si ottengono i diagrammi termodinamici, rispettivamente nei piani p - T , T - v e p - v . Alcuni esempi sono riportati in Fig. 2.

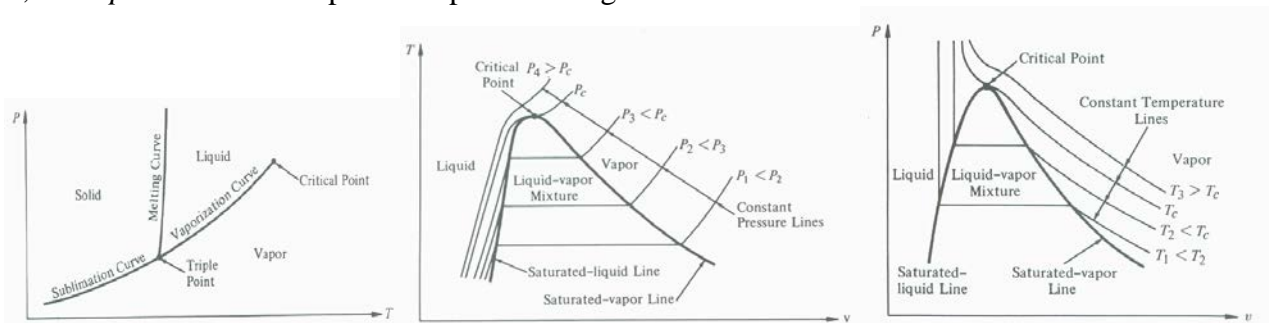


Fig. 2 Esempi di diagrammi p - T , T - v e p - v .

Con riferimento alla figura 2, è possibile evidenziare la curva di saturazione, cioè la curva che divide la zona del liquido dalla zona del vapore, il cui andamento è rilevante per le comuni applicazioni impiantistiche: il legame che intercorre tra pressione e temperatura in condizioni di saturazione è in generale approssimabile ad una curva di equazione:

$$\ln p_{sat} = A - \frac{B}{T_{sat}} \quad (1-1)$$

dove A e B sono costanti caratteristiche del fluido (da determinare sperimentalmente).

E' di particolare utilità la rappresentazione grafica nel piano p-v, cui si aggiungono le rappresentazioni nei piani T-s, h-s, p-h. E' possibile infatti rappresentare anche in questi piani le zone di esistenza o coesistenza delle varie fasi, e tracciarvi inoltre le trasformazioni più significative per la tecnica, cioè le isobare, isocore, isoterme, isoentropiche e, dove pertinente, le isotitolo. E' di notevole importanza la forma della curva di saturazione che delimita la zona di coesistenza di liquido e vapore nel piano T-s, per le conseguenze che essa ha nell'ambito delle applicazioni impiantistiche. Il ramo della curva che rappresenta la condizione di liquido saturo ha un andamento simile per tutte le sostanze pure, mentre il ramo della curva che rappresenta la condizione di vapore saturo presenta una pendenza che è funzione della complessità molecolare, ed è dunque possibile evidenziare tre categorie di fluidi (vedi Fig. 3): le sostanze pure a bassa complessità molecolare, come l'acqua, presentano una curva con andamento a "campana"; all'aumentare della complessità molecolare la pendenza del ramo vapore si modifica, e la curva diventa prima verticale e, per complessità molecolare molto elevata, come ad esempio per l'isopentano, "retrograda".

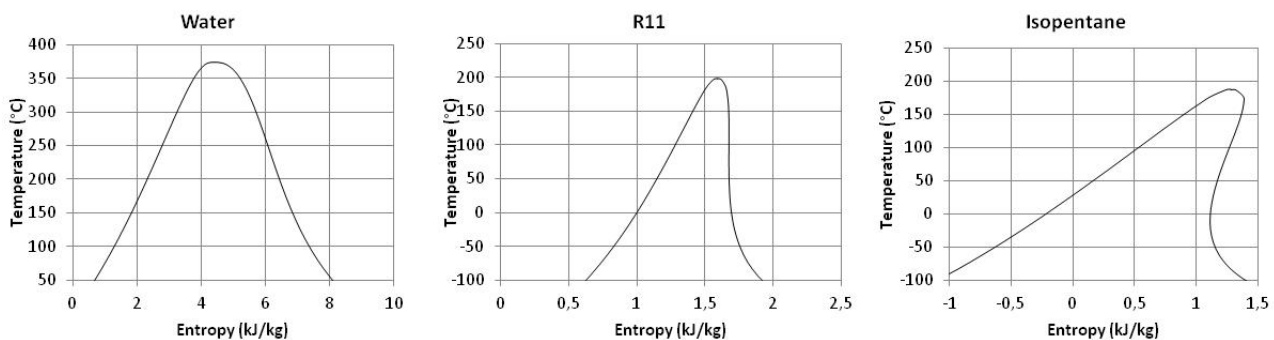


Fig. 3: Esempi di curve di saturazione nel piano T-s per tre diverse sostanze

La rappresentazione nel piano h-s è solitamente effettuata per la sola zona del vapore surriscaldato e per un tratto all'interno della curva di saturazione, cioè tipicamente la zona di interesse per il calcolo dell'espansione di una turbina a vapore, e prende il nome di diagramma di Mollier; il piano p-h è invece tipicamente utilizzato per lo studio dei cicli inversi (frigorifero e pompa di calore).

1.3 Relazione fondamentale ed equazioni di Maxwell

L'esperienza mostra che due variabili, intensive o estensive specifiche, sono sufficienti a caratterizzare lo stato di un sistema semplice monocomponente non soggetto a campi di forze; poiché inoltre le variabili termodinamiche atte a descrivere lo stato del sistema sono numerose, esistono diverse relazioni matematiche tra le variabili che descrivono il sistema.

Si consideri, per cominciare, l'energia interna: essa è una proprietà del sistema che deve essere necessariamente introdotta se si vogliono interpretare correttamente i dati sperimentali (si pensi ad esempio all'esperimento del mulinello di Joule) e l'esperienza mostra inoltre che essa è grandezza estensiva e funzione di stato. Esprimendo l'energia interna specifica come $u=u(s,v)$ e differenziando, e con ulteriori ragionamenti qui non riportati, è possibile giungere alla seguente espressione:

$$du = Tds - pdv \quad (0-2)$$

Essa è di grande importanza perché di validità generale, ed è chiamata relazione fondamentale della termodinamica; può alternativamente essere scritta in funzione dell'entalpia come:

$$dh = Tds + vdp \quad (0-3)$$

La relazione fondamentale, insieme alle equazioni di Maxwell, consente il calcolo delle proprietà termodinamiche u, h , ed s di una sostanza pura generica in un qualunque stato di aggregazione.

La derivazione delle equazioni di Maxwell si ottiene facilmente applicando opportune regole di derivazione alle funzioni di stato energia interna, entalpia, energia libera di Helmholtz ed energia libera di Gibbs. Si veda come esempio la derivazione a partire dalla energia libera di Helmholtz. Ricordando che l'energia libera di Helmholtz è definita come:

$$f = u - Ts \quad (0-4)$$

differenziando l'espressione di f si ottiene:

$$df = du - Tds - sdT \quad (0-5)$$

e sostituendovi la relazione fondamentale di Eq. (0-2) si ha:

$$df = -pdv - sdT \quad (0-6)$$

nella quale si riconosce che, esprimendo $f = f(v, T)$ allora:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = -p \quad (0-7)$$

ed anche che:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v = -s \quad (0-8)$$

Derivando ancora le Eq. (0-7) e (0-8):

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v \partial T} \right)_{T,v} = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (0-9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial T \partial v} \right)_{v,T} = - \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \quad (0-10)$$

Poiché f è una funzione di stato, il teorema sull'invertibilità dell'ordine di derivazione fornisce (eguagliando le Eq. (0-9) e (0-10)):

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (0-11)$$

che costituisce una delle equazioni di Maxwell. Analogamente a quanto fatto a partire dalla funzione f possono essere derivate le altre equazioni partendo da u , h , e g .

1.4 Equazioni di stato e calcolo delle proprietà termodinamiche per una sostanza pura

In senso lato, è possibile chiamare equazione di stato ogni relazione matematica che legghi le variabili che identificano lo stato del sistema: esistono dunque equazioni di stato di vario tipo. Di grande importanza sono le relazioni che esprimono un legame fra pressione, volume specifico e temperatura; tale legame può essere espresso dalla generica relazione:

$$f(p, v, T) = 0 \quad (0-12)$$

equazione che descrive il comportamento del sistema attraverso variabili misurabili sperimentalmente, e che, come si vedrà in seguito, può essere utilizzata per il calcolo delle proprietà termodinamiche. In casi particolari, l'equazione di stato può assumere espressioni analitiche particolarmente semplici: nel seguito saranno richiamate le equazioni di stato che descrivono il comportamento di un gas perfetto e di un liquido incomprimibile, sottolineando le peculiarità che ne caratterizzano il comportamento; si darà infine un cenno alle equazioni di stato dei gas reali, rimandando a testi specializzati per una trattazione più approfondita e completa (si veda ad esempio (Guillizzoni, 2010)).

Si riporta, a titolo di esempio, la derivazione della relazione utilizzabile per il calcolo dell'energia interna di una sostanza pura in uno stato di aggregazione generico, che è dunque di validità generale. Nella relazione fondamentale di Eqn. (0-2) si può sostituire ds considerando $s = s(T, v)$ ottenendo:

$$du = T \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv \right] - p dv \quad (0-13)$$

dalla quale, introducendo $c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v$, sostituendo $\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T$ in virtù dell'equazione di Maxwell vista al paragrafo precedente (Equazione (0-11)) e raccogliendo dv si giunge a:

$$du = c_v dT + \left[T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad (0-14)$$

che una volta integrata permette il calcolo dell'energia interna; relazioni analoghe alla (0-14) possono essere derivate per il calcolo dell'entalpia e dell'entropia di una sostanza pura.

Si osservi ora che il calcolo della (0-14) richiede la conoscenza del termine $-\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$, e cioè, implicitamente, la conoscenza dell'equazione di stato scritta nella forma (0-12); tale equazione può inoltre essere rappresentata, come già visto, in un sistema a coordinate cartesiane $p-v-T$.

1.4.1 Proprietà termodinamiche del gas perfetto

Si definisce gas perfetto (o ideale³) un gas che obbedisce all'equazione di stato:

$$pv = R_g T \quad (0-15)$$

in cui $R_g = \frac{R}{MM}$ e R è la costante universale dei gas (pari a 8314 J/kmolK) e MM la massa molare del gas considerato.

Tipicamente per i sistemi gassosi che obbediscono a questa equazione:

- sono trascurabili le forze di interazione intermolecolari
- è trascurabile il volume proprio delle molecole, in quanto molto minore, e quindi trascurabile, rispetto al volume del sistema.

La costanza dei calori specifici e della conducibilità termica o l'assenza della viscosità costituiscono ulteriori ipotesi che di volta in volta potrà essere utile introdurre in trattazioni particolari, ma che non sono in alcun modo necessarie alla definizione del gas perfetto.

Quanto sopra asserito è estendibile anche alle miscele di gas perfetti: le miscele di gas perfetti si comportano infatti come un gas perfetto. Per le miscele l'equazione di stato assume la forma

$$pv = \sum_i \frac{y_i}{MM_i} RT \quad (0-16)$$

dove MM_i è la massa molare del componente i -esimo costituente la miscela e y_i la frazione massica corrispondente. In alternativa è possibile utilizzare ancora l'equazione (0-15) avendo cura di utilizzare per la massa molare il valore medio MM corrispondente alla miscela considerata, esprimibile in funzione della frazione molare x_i oppure della frazione massica y_i :

$$MM = \sum_i x_i MM_i = \left(\sum_i \frac{y_i}{MM_i} \right)^{-1} \quad (0-17)$$

Per le pressioni dei singoli gas costituenti la miscela vale la relazione:

$$p = \sum_i p_i \quad (0-18)$$

essendo le pressioni parziali p_i dei gas costituenti la miscela date dalla relazione (legge di Dalton):

$$p_i = x_i p \quad (0-19)$$

La teoria cinetica dei gas insegna che il comportamento volumetrico descritto dall'Eq. (0-15) caratterizza un sistema formato da un grandissimo numero di particelle interagenti fra loro soltanto a mezzo di urti elastici. I campi di forze attorno alle particelle (atomi o molecole) sono in realtà presenti, ma esercitano un'azione non trascurabile soltanto quando le particelle sono a distanza ravvicinata, cioè per densità elevate del fluido; un gas rarefatto si comporta quindi in generale come

³ In alcuni testi si differenziano le definizioni di gas perfetto e gas ideale: mentre il gas perfetto obbedisce all'equazione (0-15), il gas ideale, oltre ad obbedire alla medesima equazione è caratterizzato dall'aver C_v e C_p costanti; in questa trattazione i due termini sono considerati sinonimi.

un gas perfetto.

A temperature solitamente elevate, può accadere che un gas, se formato da molecole poliatomiche, pur in condizioni di rarefazione, non obbedisca all'Eq. (0-15): ciò accade quando il numero di molecole costituenti il sistema varia, cioè se le molecole sono soggette a fenomeni di dissociazione. In tal caso la massa molare e quindi il fattore R_g non si mantengono costanti e l'Eq. (0-15) non è più adeguata a descrivere il comportamento volumetrico della sostanza. Quando un gas rarefatto è parzialmente dissociato (es. $O_2 \rightleftharpoons 2O$) ogni singola specie (O_2 , O) obbedisce ancora all'Eq. (0-15) ed il volume specifico globale può quindi essere calcolato dalla (0-16) oppure dalla (0-15) considerando l'effettiva massa molare media della sostanza. Una generica trasformazione, che muti la composizione molare della miscela, aumentando o diminuendo il grado di dissociazione, è perciò causa di una variazione di R_g .

Quando il comportamento di un gas si discosta dal comportamento del gas perfetto, si parla di effetto di gas reale: è possibile evidenziare quindi due effetti principali di gas reale, uno indotto dalle forze intermolecolari alle alte densità; l'altro dovuto a fenomeni di dissociazione o ricombinazione e quindi alla variabilità della massa molare media del gas che impongono di ricorrere a formulazioni di tipo più generale e non semplificato.

Il gas perfetto non manifesta soltanto un comportamento volumetrico molto semplice, così come descritto dall'equazione di stato, ma è caratterizzato anche da proprietà particolari che semplificano considerevolmente gli usuali calcoli tecnici. Si può infatti dimostrare a partire dall'equazione di stato o dalla teoria cinetica che energia interna, entalpia e calori specifici sono funzioni della sola temperatura. Allo stesso risultato si perviene sperimentalmente attraverso la classica esperienza di Joule (per la descrizione si veda ad esempio (Carrà, 1990)). Poiché ciascuna molecola si comporta indipendentemente dalle altre, per il calcolo delle proprietà termodinamiche è sufficiente lo studio della singola molecola.

L'energia interna u (kJ/kg) è ricavabile, in via del tutto generale, dalla (0-14); nel caso di un gas perfetto, però, in virtù della (0-15), il termine tra parentesi quadre scompare, e diventa manifesto come la capacità della molecola di immagazzinare energia dipenda dal calore specifico a volume costante c_v ; fissiamo quindi la nostra attenzione su tale calore specifico.

In base alla teoria cinetica dei gas, il calore specifico molare a volume costante C_v si ottiene come somma di n contributi, pari ciascuno a $1/2 R$, corrispondenti agli n gradi libertà eccitati della molecola⁴.

Dall'applicazione della teoria si giunge ai seguenti risultati:

- Molecole monoatomiche

Al calore specifico a volume costante contribuiscono in egual misura i tre gradi di libertà di traslazione con $1/2 R$ ciascuno:

$$C_v = 3 \cdot \frac{1}{2} R \quad (0-20)$$

richiamando inoltre che, nel caso del gas perfetto, la relazione di Mayer è esprimibile come:

⁴ si adoperano la costante universale dei gas e lettere maiuscole intendendo fare riferimento a grandezze molari, cioè riferite ad una mole di gas.

$$C_p = C_v + R \quad (0-21)$$

dove C_p è il calore specifico a pressione costante, si ottiene:

$$C_p = \frac{5}{2} \cdot R \quad (0-22)$$

Non esistono altri meccanismi che consentano alle molecole di immagazzinare energia al di fuori dell'acquisizione di energia cinetica di traslazione. I gas monoatomici, alcuni dei quali di grande importanza tecnica (He, Ar), hanno calori specifici molari uguali e costanti con la temperatura.

Un'analisi più approfondita porterebbe a riconoscere anche per i gas monoatomici modi di assorbire energia all'aumentare della temperatura quali l'eccitazione elettronica e la ionizzazione, tuttavia il loro contributo al calore molare, alle temperature di interesse pratico, è in genere trascurabile. Si osserva inoltre che i vapori metallici si comportano solitamente, in condizioni di rarefazione, come gas perfetti monoatomici.

Una conseguenza importante della uguaglianza dei calori molari è la grande variabilità dei calori specifici riferiti all'unità di massa (espressi dunque in J/kg-K). Ad esempio He ed Hg hanno entrambi:

$$C_p = \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} 8314 \frac{J}{kmolK} = 20.785 \frac{kJ}{kmolK}$$

e quindi per He (MM=4):

$$c_p = \frac{C_p}{MM} = \frac{20.875}{4} \frac{kJ}{kgK} = 5.196 \frac{kJ}{kgK}$$

mentre per Hg (MM=200)

$$c_p = \frac{C_p}{MM} = \frac{20.875}{200} \frac{kJ}{kgK} = 0.103 \frac{kJ}{kgK}$$

- Molecole biatomiche

Nel caso delle molecole biatomiche e poliatomiche il calore specifico molare non è costante con la temperatura e il suo andamento in funzione della temperatura si spiega facendo ricorso alla meccanica quantistica.

Oltre ai tre gradi di libertà di traslazione le molecole bi-atomiche possiedono due gradi di libertà di rotazione intorno a due assi perpendicolari, giacenti nel piano normale al segmento che congiunge i due atomi (la possibilità teorica di rotazione intorno all'asse passante per i baricentri dei due atomi non viene concretamente utilizzata dalla molecola in quanto tale rotazione, caratterizzata da un momento d'inerzia molto piccolo, secondo le leggi della meccanica quantistica è estremamente improbabile).

Ciascun grado di libertà di rotazione è normalmente eccitato già a temperature molto basse (inferiori a quelle del nostro campo di interesse) e contribuisce dunque a C_v con $\frac{1}{2} R$. Pertanto il calore specifico di una molecola biatomica, considerata come rigida vale:

$$C_v = 3 \cdot \frac{1}{2} R + 2 \cdot \frac{1}{2} R \quad (\text{molecola rigida}) \quad (0-23)$$

L'ossigeno, l'azoto (e quindi l'aria, $MM \approx 29.0$) per temperature inferiori a quella ambiente hanno un calore specifico dato dalla (0-23):

$$C_v = 5/2R = 20.785 \text{ kJ/kmol-K}; \quad C_p = 7/2R = 29.099 \text{ kJ/kmol-K};$$

per l'aria

$$c_p = 29.099/MM = 29.099/29.0 = 1.003 \text{ kJ/kgK}$$

All'aumentare della temperatura la distanza fra i due atomi non si mantiene inalterata nel tempo: viene eccitato anche il grado di libertà di vibrazione. Considerando ciascuna molecola come un oscillatore armonico, è possibile calcolare l'energia totale di vibrazione del gas (cioè dell'insieme delle molecole) come somma delle energie delle molecole che occupano i vari stati energetici consentiti dalla meccanica quantistica. Da questa, per derivazione, si ottiene la seguente espressione per la componente vibrazionale del calore specifico molare a volume costante:

$$C_{v,vibr} = R \frac{u^2 e^u}{(e^u - 1)^2} \quad \text{con} \quad (0-24)$$

con $u = \frac{h\nu_0}{kT}$ in cui h è la costante di Plank, k la costante di Boltzmann, T la temperatura assoluta, ν_0 la frequenza propria di oscillazione. La espressione completa del calore specifico è pertanto:

$$C_v = \frac{5}{2} R + C_{v,vibr} \quad (0-25)$$

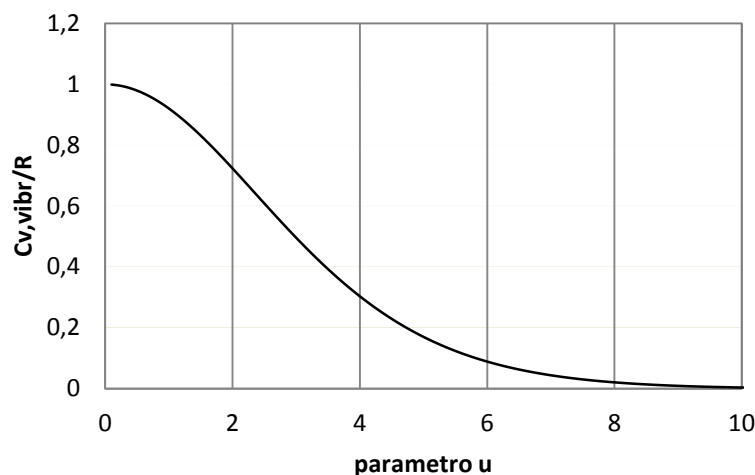


Fig. 4: andamento di $C_{v,vibr}$ in funzione del parametro u .

Esaminando l'andamento di $C_{v,vibr}$ in funzione del parametro u

Fig. 4) si osserva che all'aumentare della temperatura aumenta il contributo vibrazionale al calore molare perché viene eccitato il grado di libertà vibrazionale in un numero sempre maggiore di molecole; alle altissime temperature il parametro u tende a zero ed il contributo $C_{v,vibr}$ tende a R ; si riconosce dunque che il grado di libertà vibrazionale è caratterizzato dalla somma di due termini pari ciascuno a $\frac{1}{2}R$: essi tengono conto rispettivamente dell'energia potenziale e dell'energia cinetica dell'oscillatore armonico (N.B. si è ammesso che la molecola conservi integra la propria

struttura, senza subire la dissociazione). Per una data temperatura, il contributo della vibrazione è più sensibile per le molecole costituite da atomi pesanti (frequenza di vibrazione bassa, parametro u piccolo) che per quelle costituite da atomi leggeri (frequenza elevata, parametro u grande).

- Molecole poliatomiche

Bisognerà preliminarmente distinguere fra molecole disposte secondo una struttura lineare e molecole disposte secondo una struttura spaziale. Per le prime (ad esempio l'acetilene, $\text{CH}=\text{CH}$) al calore molare contribuiscono tre gradi di libertà di traslazione, due gradi di libertà di rotazione e un certo numero di gradi di libertà vibrazionali, dovuti alla variazione delle distanze relative tra i vari atomi costituenti la molecola. Il contributo di questi ultimi si valuta dalla conoscenza delle frequenze proprie di vibrazione (a cui si può risalire con metodi spettroscopici). Ciascuna frequenza propria ν_{0i} fornisce un contributo pari a quello che si aveva nel caso di molecole biatomiche. Si avrà, in definitiva, per il calore di vibrazione:

$$C_{v,vibr} = R \sum_1^N \frac{u_i^2 e^{u_i}}{(e^{u_i} - 1)^2} \quad (0-26)$$

Con $u_i = \frac{h \nu_{0i}}{kT}$ ed in cui la sommatoria va estesa a tutte le frequenze proprie di vibrazione.

Se la molecola ha struttura spaziale il contributo della rotazione sale a $3/2 R$, mentre quello della vibrazione si calcola come testé indicato. Il gran numero di “modi” possibili di vibrare è causa dell'elevatissimo calore specifico delle molecole complesse (ad esempio degli idrocarburi o idrocarburi alogenati) che può raggiungere valori di $240 \sim 320 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$, di cui al più $24.9 (=6/2 R)$ sono giustificate dai gradi di libertà di traslazione e di rotazione. Anche per le molecole poliatomiche la grande variabilità dei calori specifici con la temperatura (Fig. 5) è essenzialmente dovuta al contributo vibrazionale.

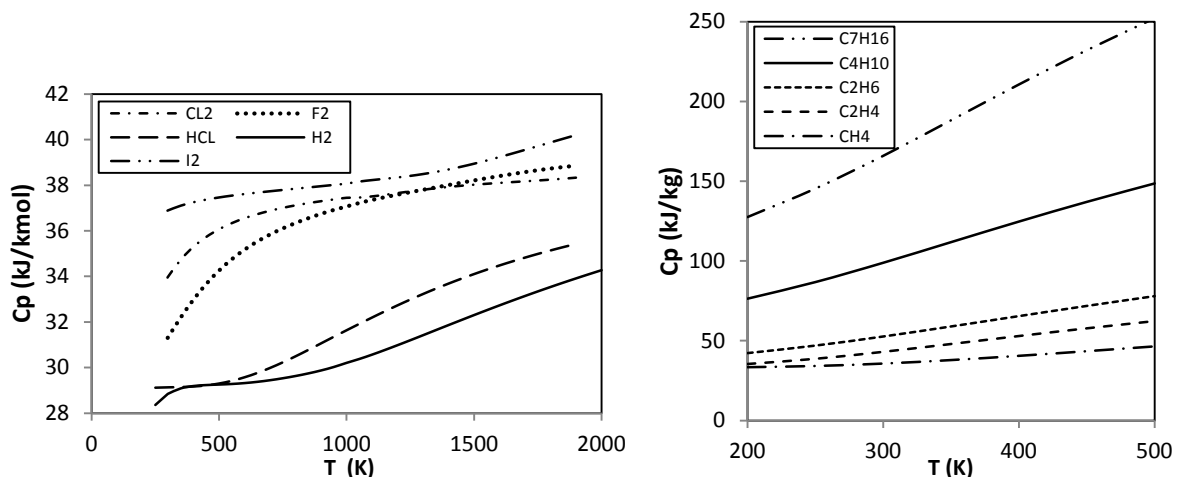


Fig. 5: Andamento del C_p in funzione della temperatura per molecole poliatomiche

Normalmente per le situazioni di interesse pratico nello studio delle macchine l'ipotesi di gas perfetto è accettabile, mentre non è accettabile l'ipotesi di calori specifici costanti.

Noti i calori specifici, per il calcolo delle proprietà termodinamiche specifiche, cioè riferite all'unità di massa, si può osservare quanto segue:

L'energia interna u è immediatamente ottenibile dalla relazione:

$$u(T) = u_o + \int_{T_o}^T c_v(T) dT \quad (0-27)$$

dove u_o è una costante arbitraria.

L'entalpia h (kJ/kg) può essere calcolata richiamandone la definizione $h=u+pv$, tramite l'equazione di stato (0-15) e la relazione di Mayer (0-21), si ottiene:

$$h(T) = h_o + \int_{T_o}^T c_p(T) dT \quad (0-28)$$

dove h_o è una costante arbitraria.

E' ben noto che tutte le funzioni di stato sono definite a meno di una costante *arbitraria*: nei calcoli relativi alle macchine si considerano sempre differenze di entalpie che sono quindi del tutto indipendenti dalla costante prescelta. L'utilizzo di un particolare valore per h_o può essere giustificato dalle semplificazioni che si ottengono nei calcoli. Ad esempio, nelle reazioni di combustione, si assume $h_o=0$ a $T_o=25^\circ\text{C}$ per sostanze costituite da una singola specie atomica (es. N_2 , O_2 , Ar). Per sostanze risultanti dalla combinazione di più specie atomiche si assume che h_o corrisponda al calore di formazione della molecola (se la reazione è esotermica, h_o sarà negativo; se la reazione è endotermica h_o sarà positivo).

Nel caso di una miscela di gas perfetti la precedente relazione diventa:

$$h = \sum_i y_i h_i = h_o + \sum_i y_i c_{p_i} dT \quad (0-29)$$

L'entropia s (kJ/kgK) è funzione di due variabili, ed è ottenibile dalla relazione fondamentale, scritta nella forma (0-2) oppure (0-3); in questo secondo caso, tenendo conto delle equazioni (0-15) e (0-28) è possibile esprimere s in funzione di T e p :

$$s(T, p) = s_o + \int_{T_o}^T \frac{c_p(T)}{T} dT - \frac{R}{MM} \ln \frac{p}{p_o} \quad (0-30)$$

essendo s_o una costante a priori arbitraria⁵. L'entropia di un gas perfetto può anche essere ricavata facendo ricorso alla termodinamica statistica: in questo caso è ben noto come essa venga legata al grado di disordine del sistema termodinamico considerato (per maggiori dettagli si veda (Carrà, 1990)).

Si osservi che dalla (0-30) si evince che, nel caso di una miscela di gas perfetti, per ogni componente si debba utilizzare per il calcolo dell'entropia la pressione parziale anziché la pressione totale. Si ottiene quindi:

⁵ Anche nel caso dell'entropia, nei calcoli relativi alle macchine si considerano sempre differenze di entropie che sono quindi del tutto indipendenti dalla costante prescelta. Un valore significativo per la costante s_o può essere scelto coerentemente con il Terzo Principio della termodinamica: per maggiori dettagli si veda ad esempio (Carrà, 1990).

$$s = s_0' + \sum_i y_i \int \frac{c_{p,i}(T)}{T} dT - \sum_i y_i \frac{R}{MM_i} \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (0-31)$$

Riscrivendo ora il termine legato alla pressione, ed evidenziando la pressione totale p della miscela

$$-\sum_i y_i \frac{R}{MM_i} \ln \frac{p_i}{p} \frac{p}{p_0} = -\sum_i y_i \frac{R}{MM_i} \ln \frac{p_i}{p} - \sum_i y_i \frac{R}{MM_i} \ln \frac{p}{p_0} = -\sum_i y_i \frac{R}{MM_i} \ln x_i - \sum_i y_i \frac{R}{MM_i} \ln \frac{p}{p_0}$$

Si osserva quindi che, volendo far comparire nell'espressione dell'entropia la pressione della miscela p anziché le pressioni parziali, è necessario aggiungere il termine:

$$-\sum_i y_i \frac{R}{MM_i} \ln x_i = -\frac{R}{MM} \sum_i x_i \ln x_i \quad (0-32)$$

che prende il nome di entropia di miscelamento.

In conseguenza della (0-30) le curve che rappresentano trasformazioni isobare nel piano T-s hanno un andamento caratteristico: lungo una isobara, e nell'ulteriore ipotesi semplificativa di calore specifico costante si ha:

$$T = T_0 e^{\frac{s-s_0}{c_p}} \quad [\text{con } T(K)] \quad (0-33)$$

Si osserva quindi che:

- per un determinato gas le isobare sono tutte identiche, e traslate l'una rispetto all'altra del segmento $\Delta s = \frac{R}{MM} \ln \frac{p + \Delta p}{p}$ (vedi Fig. 6)
- la pendenza delle isobare nel piano T-s è dipendente del gas considerato attraverso il calore specifico a pressione costante.
- a parità di pressione iniziale e finale, l'incremento di temperatura per una compressione isoentropica dipende dalla temperatura iniziale

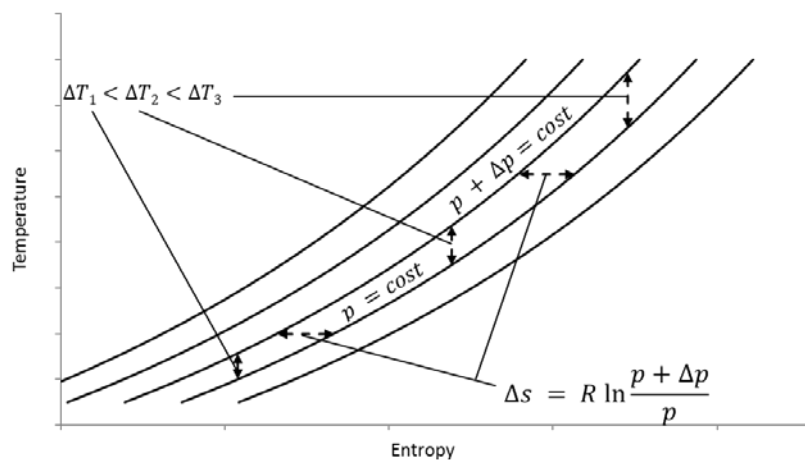


Fig. 6: Andamento delle isobare nel piano temperatura—entropia per un gas perfetto; tutte le curve sono uguali, e traslate orizzontalmente; le isobare "divergono" nel senso che i salti di temperatura ottenuti fra due isobare con processi isoentropici crescono all'aumentare del livello di temperatura (o di entropia) considerato.

L'ultima affermazione può essere verificata considerando che per il calcolo di una trasformazione isentropica di un gas perfetto si fa ricorso all'equazione:

$$pv^\gamma = \text{cost} \quad (0-34)$$

dove $\gamma = c_p/c_v$ è il rapporto tra i calori specifici a pressione e volume costante. In alternativa la precedente equazione può essere scritta in funzione di T, p oppure v, T :

$$\frac{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{T} = \text{cost} \quad (0-35)$$

$$v^{\gamma-1}T = \text{cost} \quad (0-36)$$

dove, ad eccezione del caso di gas monoatomico, γ è funzione della temperatura: a rigore le tre equazioni sono quindi valide solo per variazioni di temperatura infinitesime; possono tuttavia essere impiegate assumendo un valore medio per γ nell'intervallo di temperatura considerato.

Dalla definizione di γ e dalla relazione (0-18) discende direttamente:

$$g = \frac{\gamma-1}{\gamma} = \frac{R}{C_p} \quad (0-37)$$

La variazione di temperatura in una compressione o espansione isoentropica si calcola a mezzo della relazione:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^g \quad (0-38)$$

E per l'incremento di temperatura lungo una isoentropica si ha:

$$T_2 - T_1 = T_1 \cdot \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^g - 1 \right] \quad (0-39)$$

Nel caso di gas a molecola complessa, l'elevato calore molare si traduce direttamente in una peculiarità di comportamento nelle trasformazioni isoentropiche: se c_p è molto grande, θ tende a zero e la trasformazione isentropica tende a diventare anche isoterma. Ovviamente in espansione si ottiene una situazione analoga: con un gas a molecola complessa anche l'espansione tende ad essere isoterma.

Considerazioni analoghe possono essere fatte per l'andamento delle isocore, la cui pendenza dipende dal calore specifico a volume costante; si osserva infine che poiché l'entalpia dipende solo dalla temperatura, sull'asse delle ordinate si può riportare parallelamente alla scala delle temperature anche la scala delle entalpie.

1.4.2 Proprietà termodinamiche del liquido incompressibile

L'equazione di stato (0-12) assume, per un liquido incompressibile⁶, la forma particolarmente semplice:

$$v = \text{cost} \quad (0-40)$$

che traduce matematicamente la caratteristica dell'incompressibilità del liquido. Nella definizione si prescinde da ipotesi supplementari, come ad esempio l'assenza di viscosità o la costanza dei calori specifici.

Dalla (0-40) discende che, poichè tutti i processi avvengono necessariamente a volume specifico costante, si definisce un unico calore specifico, che si identifica con quello a volume costante:

$$c_L = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dT} \quad (0-41)$$

Dalla relazione termodinamica (0-2) discende, essendo $dv=0$

$$Tds = du = c_L dT \quad (0-42)$$

si ha quindi che entropia, energia interna e temperatura sono univocamente legate, ed indipendenti dalla pressione. Dalla precedente relazione si osserva anche che, poichè non è possibile compiere su un liquido incompressibile un lavoro meccanico $L = \int p dv$, al contrario di un gas, che si scalda per effetto di una compressione isoentropica, nel caso di un liquido incompressibile un aumento di temperatura può essere ottenuto solo a spese di un aumento di entropia, conseguente a scambio termico o irreversibilità.

Il diagramma temperatura-entropia di un liquido incompressibile si riduce dunque ad una sola linea, rappresentativa di tutte le isobare che “collassano” sulla curva limite inferiore. Si osserva quindi che, per un liquido assunto incompressibile, una compressione isoentropica è anche isoterma: sul diagramma T-s i punti di inizio e fine compressione, appartenenti a due diverse isobare, sono sovrapposti.

Un miglioramento dell'equazione di stato (0-40), che considera il volume specifico indipendente dalle variabili di stato (p,T), si ottiene reintroducendo la dipendenza del volume specifico dalla temperatura, ritenendolo cioè incompressibile (mantenendolo quindi indipendente dalla pressione) ma “dilatabile” a seguito di un aumento di temperatura.

$$v = v(T) \quad (0-43)$$

Tale relazione fornisce un'approssimazione accettabile lontano dal punto critico.

In base alle proprietà evidenziate per il liquido discende che le proprietà termodinamiche sono così

⁶ Si osserva che tale relazione, come pure quelle che seguiranno, è idonea anche a descrivere il comportamento di un solido.

calcolabili:

Energia interna

L'energia interna si ottiene immediatamente dalla (0-42):

$$u = u_0 + \int_{T_0}^T c_L(T) dT \quad (0-44)$$

e, come già sottolineato, risulta funzione solo della temperatura.

Entalpia

Dalla definizione di entalpia, differenziando e ricordando che $dv=0$, si ottiene $dh = du + vdp$ integrando e utilizzando la (0-44) si ha:

$$h = h_0 + \int_{T_0}^T c_L(T) dT + v(p - p_0) \quad (0-45)$$

Si nota dunque che, a differenza del gas perfetto, per un liquido incompressibile l'entalpia dipende anche dalla pressione.

Nelle due precedenti relazioni le condizioni di riferimento e le costanti u_0 e h_0 possono a priori essere scelte arbitrariamente. Qualora siano disponibili i valori delle proprietà termodinamiche tabulati per la curva limite, è possibile utilizzare tali valori e calcolare il valore di energia interna ed entalpia a partire dalla condizione di liquido saturo.

Esempio di calcolo Si voglia calcolare l'entalpia $h(T,p)$ di un punto generico P caratterizzato dalla temperatura T e dalla pressione p. Consideriamo quale riferimento un punto P_0 appartenente alla curva limite che si trovi alla medesima temperatura T del punto P. Essendo P_0 appartenente alla curva limite per tale punto si avrà: $T_{sat}=T$; $p_{sat}=p_{sat}(T_{sat})$; in corrispondenza di questi valori dalla (0-45), considerando che h_0 è l'entalpia del punto P_0 , e che l'integrale è nullo (P e P_0 hanno medesima temperatura) si ottiene:

$$h(T, p) = h_{sat(T)} + v(p - p_{sat}) \quad (0-46)$$

La precedente relazione si può interpretare ricordando che l'entalpia è una funzione di stato e che quindi il suo valore è calcolabile lungo trasformazioni scelte a piacere: in questo caso si parte da un punto noto sulla curva di saturazione e si arriva al punto ricercato di coordinate (T,p) lungo una trasformazione isoentropica di compressione.

Volendo calcolare $h(T,p)$, una espressione altrettanto semplice si può ottenere con procedimento analogo considerando quale riferimento un punto P_0 appartenente alla curva limite alla medesima pressione p del punto P. In questo caso dunque: $p_{sat}=p$; $T_{sat}=T_{sat}(p)$; in corrispondenza di questi valori dalla (0-46) si ottiene:

$$h(T, p) = h_{sat(p)} - \int_{T_{sat}}^T c_L(T) dT \quad (0-47)$$

si immagina cioè di raggiungere il punto (T,p) lungo una trasformazione isobara da $T_{sat}(p)$ a T; in questo caso però per il calcolo del calore scambiato lungo l'isobara è necessario conoscere l'andamento del calore specifico nell'intervallo di temperatura considerato (T- T_{sat}).

Se la (0-45) viene impiegata per il calcolo della differenza di entalpia tra due punti si ottiene

$$h_A - h_B = + \int_{T_A}^{T_B} c_L(T) dT + v(p_A - p_B) \quad (0-48)$$

In presenza di variazioni di temperatura non piccolissime, il primo termine è di solito preponderante. Ad esempio per l'acqua, la variazione di entalpia conseguente a $\Delta T=10K$ è superiore a quella corrispondente a $\Delta P=400bar$. Questo fa sì che nel diagramma h-s le isobare si addensino in prossimità della curva limite (pur senza sovrapporsi come nel caso del diagramma T-s).

Entropia

Dalla (0-42), integrando si ottiene:

$$s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_L(T) dT}{T} \quad (0-49)$$

Poiché l'entropia per un liquido incompressibile dipende solo dalla temperatura, nel caso siano tabulati i valori della curva di saturazione, la stima dell'entropia si riduce alla lettura del valore dalle tabelle (se $T=T_0=T_{sat}$ l'integrale si annulla).

1.4.3 Equazioni di stato per i gas reali

Il comportamento di un fluido nel caso più generale, in cui il contributo delle forze intermolecolari non sia trascurabile, può essere studiato con relazioni più complesse di quelle trattate nei paragrafi precedenti: si riportano a titolo di esempio due relazioni di grande importanza scientifica, l'equazione di Van der Waals e il principio degli stati corrispondenti, da cui sono state derivate equazioni più accurate tuttora utilizzate.

1.2.3.1. Equazione di Van der Waals

L'equazione di Van der Waals, è un'equazione di stato ricavata su base teorica, rimuovendo le ipotesi utilizzate per la derivazione dell'equazione del gas perfetto nella teoria cinetica, cioè considerando il volume proprio delle molecole e considerando il contributo delle forze intermolecolari: dal volume molare che compare nell'equazione dei gas perfetti viene quindi detratto il volume proprio delle molecole (indicato con b), mentre la pressione viene diminuita di un termine correttivo (indicato con $\frac{a}{\tilde{v}^2}$) che considera il contributo dovuto alle forze attrattive intermolecolari. L'equazione di Van der Waals risulta quindi:

$$p = \frac{RT}{(\tilde{v} - b)} - \frac{a}{\tilde{v}^2} \quad (0-50)$$

dove a, b sono determinabili imponendo il passaggio dell'isoterma critica per il punto critico. Tale equazione, pur essendo semplice, è in grado di rappresentare il comportamento del fluido con discreta approssimazione in tutto il piano del diagramma di stato: si osserva infatti che essa tende all'equazione di stato dei gas perfetti quando il volume tende ad infinito, e tende invece all'equazione del liquido incompressibile quando la pressione tende ad infinito.

1.2.3.2. Legge degli stati corrispondenti

E' possibile esprimere l'equazione di stato di un gas reale con la seguente relazione:

$$pv = Z \frac{R}{MM} T \quad (0-51)$$

dove Z, detto fattore di comprimibilità, è il rapporto fra il volume specifico effettivo della sostanza e il corrispondente volume nell' ipotesi di gas perfetto.

Il fattore di comprimibilità Z è legato alle variabili di stato da una funzione dipendente dalla natura del fluido considerato; è tuttavia possibile riconoscere, almeno in prima approssimazione, alcuni aspetti comuni nel comportamento volumetrico di tutti i fluidi.

Definendo come "proprietà termodinamica ridotta" il rapporto fra la grandezza assoluta ed il valore da essa assunto nel punto critico, ad esempio:

$$T_r = \frac{T}{T_{cr}}; \quad p_r = \frac{p}{p_{cr}} \quad (0-52)$$

$$(0-53)$$

la legge degli stati corrispondenti, può essere enunciata come segue:

"Il legame esistente fra il fattore di comprimibilità Z e le variabili di stato pressione e temperatura, espresse in termini ridotti, è indipendente dalla natura del fluido considerato".

Si ha dunque:

$$Z = Z(T_r, p_r) \quad (0-54)$$

La Tab. 2 riporta i valori di T_{cr} , p_{cr} e v_{cr} per alcuni fluidi di interesse nello studio delle macchine.

Fluido	$T_{cr} (^{\circ}C)$	$T_{cr} (K)$	$p_{cr} (bar)$	$V_{cr} (l/kg)$
Elio	-267.9	5,25	2.28	14.43
Idrogeno	-239.9	33,25	13.15	33.21
Azoto	-146.9	126,25	33.96	3.18
Ossigeno	-118.6	154,55	50.43	2.29
Metano	-82.5	190,65	46.38	6.18
Biossido di carbonio	31.1	304,25	73.72	2.13
Tetrafluoroetano(R134a)	101.1	374,25	40.67	1.81
Ammoniaca	133.0	406,15	114.17	4.24

Isobutano	135.0	408,15	36.45	4.53
Isopentano	187.4	460,55	33.71	4.20
Acqua	374.0	647,15	220.64	3.11
Aria	-140.6	132,55	37.64	3.31

Tab. 2: Temperatura, pressione e volume critici per alcuni fluidi (valori pseudocritici nel caso dell'aria)

L'andamento di Z in funzione della pressione ridotta per l'acqua è rappresentato in Fig. 7 in un campo di pressioni ridotte da 0 a 10 e per diverse temperature ridotte. Si osserva che per T_r uguale ad uno la curva di Z si abbassa per poi risalire; per T_r più elevate la curva si abbassa progressivamente sempre meno sino ad assumere un andamento sostanzialmente sempre crescente per $T_r \gg 1$.

Nel caso di T_r pari a 0.8, il fluido è soggetto a cambiamento di fase al raggiungimento della pressione di saturazione; z rispecchia questo fenomeno, partendo da 1 per p_r tendente a zero per poi diminuire al crescere di p_r (manifestazione delle forze intermolecolari); quando p_r raggiunge il valore corrispondente alla pressione di saturazione z crolla bruscamente (ha luogo la condensazione del fluido) e poi riprende a salire quando ha luogo il processo di compressione del liquido (l'andamento della curva è lineare se il liquido è approssimabile come incomprimibile).

Per valori di p_r elevati la curva di Z continua a crescere fino ad intersecare e superare la retta $z=1$; nel punto di intersezione l'equazione di stato dei gas perfetti è soddisfatta, senza che però si possa associare a questa occorrenza un significato fisico.

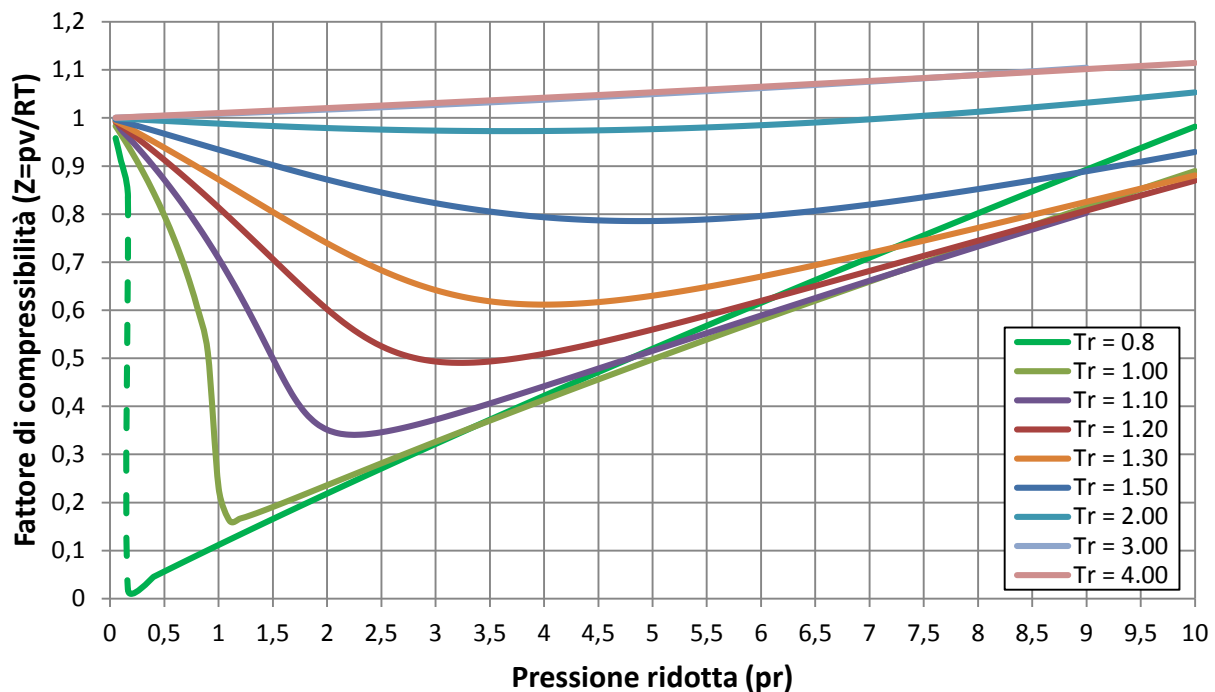


Fig. 7: Fattore di comprimibilità dell'acqua in funzione di p_r e T_r

Un esame delle curve riportate nella figura esaminata suggerisce le seguenti considerazioni:

1) esiste un campo di pressioni e temperature in cui il fattore di comprimibilità può ritenersi unitario; in tal caso, l'equazione di stato considerata si riduce all'equazione di stato dei gas perfetti; ciò corrisponde al campo delle bassissime pressioni ridotte oppure temperature ridotte dell'ordine di 2-3.

2) al di fuori di tale campo, l'equazione di stato dei gas perfetti non è più valida, con tutte le

implicazioni termodinamiche che ne conseguono; è quindi fonte di rilevanti errori un uso indiscriminato dell'ipotesi di gas perfetto.

L'utilità della legge degli stati corrispondenti è evidente: noto il comportamento volumetrico di un fluido campione è sufficiente conoscere la massa molare ed i parametri critici di qualsivoglia altro fluido per prevederne, con buona accuratezza, il comportamento volumetrico, utilizzando le curve di variazione del fattore di comprimibilità Z .

Il metodo è applicabile anche alle miscele avendo cura di utilizzare nella determinazione di Z i valori pseudocritici di temperatura e pressione definiti a partire dai corrispondenti valori critici dei singoli componenti:

$$T_{cr} = \sum_i x_i T_{cr,i} \quad p_{cr} = \sum_i x_i p_{cr,i} \quad (0-55)$$

$$(0-56)$$

Dalla Fig. 8, concettualmente analoga alla Fig. 7, ma nella quale sono riportate le curve relative a diverse sostanze (H_2O , N_2 , CO_2), sono deducibili i limiti di validità del principio.

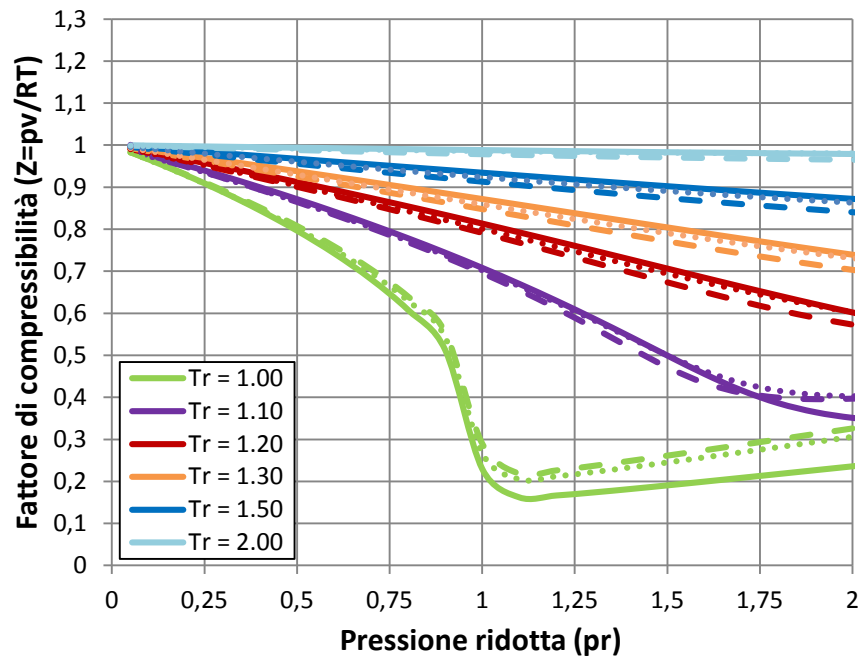


Fig. 8: Confronto del fattore di comprimibilità Z per tre diversi fluidi: H_2O (linea continua), N_2 (linea tratteggiata), CO_2 (linea punteggiata)

Vari tentativi sono stati fatti per migliorare l'aderenza del principio degli stati corrispondenti al comportamento effettivo dei liquidi e dei gas. Si è ricercato un ulteriore parametro oltre a p_r e T_r che permettesse di suddividere le sostanze in classi, all'interno di ciascuna delle quali il fattore di comprimibilità fosse una funzione delle sole p_r e T_r . Alcuni autori hanno derivato tale parametro dalla densità critica, altri dalla curva della tensione di vapore, introducendo il fattore acentrico ω definito come:

$$\omega = -\log_{10} \frac{p_0}{p_{cr}} - 1 \quad (0-57)$$

essendo p_0 la tensione di vapore del liquido alla temperatura ridotta 0.7. Con l'introduzione di ω la

relazione (0-54) diventa:

$$z = z(T_r, p_r, \omega) \quad (0-58)$$

Ed in particolare, da uno sviluppo in serie si ha:

$$z = z_0 + \omega \left(\frac{\partial z}{\partial \omega} \right)_{p_r, T_r} \quad (0-59)$$

dove z_0 è il fattore di comprimibilità per fattore acentrico nullo; per la derivata che compare nella (0-59) esistono diagrammi e tabelle (si veda ad es. (Carrà, 1990)) che ne forniscono l'andamento in funzione delle grandezze ridotte. La precedente relazione consente di calcolare con sufficiente approssimazione il comportamento volumetrico di molecole con debole polarità ma fornisce risultati ancora approssimati nel caso di molecole con forte polarità o forti asimmetrie. Il fattore acentrico può essere calcolato anche per miscele con una opportuna media pesata. Se l'approssimazione ottenuta con il principio degli stati corrispondenti non è sufficiente è necessario cercare una equazione di stato "ad hoc" per il fluido considerato.

1.4.4 Proprietà termodinamiche di una miscela bifase

Per una miscela bifase, in ottemperanza alla già citata regola delle fasi, potrà essere scelta una sola variabile indipendente, la pressione oppure la temperatura (chiamate rispettivamente pressione di saturazione e temperatura di saturazione).

Per una miscela bifase si definisce titolo, e si indica con x , il rapporto tra la massa di vapore e la massa totale della miscela:

$$x = \frac{m_{vap}}{m_{liq} + m_{vap}} \quad (0-60)$$

Il calcolo del volume specifico e delle altre grandezze termodinamiche specifiche è ottenibile dalla definizione applicata al sistema composto costituito dalla massa di liquido e dalla massa di vapore, e risulta essere la media pesata del valore della grandezza considerata per il liquido saturo e il vapore saturo, con pesi proporzionali alle rispettive frazioni; considerando dunque quale esempio il volume specifico si avrà:

$$v = \frac{V_{liq} + V_{vap}}{m_{liq} + m_{vap}} \quad (0-61)$$

da cui

$$v = \frac{m_{liq} \cdot v_{liq} + m_{vap} \cdot v_{vap}}{m_{liq} + m_{vap}} = (1-x) \cdot v_{liq} + x \cdot v_{vap} \quad (0-62)$$

e analogamente

$$u = (1-x) \cdot u_{liq} + x \cdot u_{vap} \quad (0-63)$$

$$h = (1 - x) \cdot h_{liq} + x \cdot h_{vap} \quad (0-64)$$

$$s = (1 - x) \cdot s_{liq} + x \cdot s_{vap} \quad (0-65)$$

I valori di v, u, h ed s per liquido e vapore sono riportati nelle tabelle della curva di saturazione. Si osserva anche che, nota una proprietà termodinamica di una miscela bifase, è possibile ricavare il titolo invertendo le precedenti relazioni: considerando ad esempio il volume specifico si ha:

$$x = \frac{v - v_{liq}}{v_{vap} - v_{liq}} \quad (0-66)$$

Bibliografia e letture consigliate per approfondimenti

- Carrà, S. (1990). *Termodinamica*. Bollati Boringhieri.
Colombo, L. (s.d.). *Annotazioni di Termodinamica*.
Guillizzoni, M. (2010). *La fisica tecnica e il rasoio di Ockham*. Maggioli Editore.
Poling, B. P. (s.d.). *The properties of gases and liquids*. Mc Graw-Hill.