
FISICA I – MODULO 2

Strumenti di Termodinamica per l'Ingegneria

Parte 2: secondo principio della Termodinamica e macchine termiche

BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI

Le trasformazioni termodinamiche hanno come effetto la modifica dello stato di un sistema, ovvero il passaggio da uno stato di equilibrio ad uno stato di equilibrio diverso.

La determinazione dello stato di un sistema termodinamico in equilibrio è associato alla determinazione delle quantità delle sue grandezze termodinamiche caratteristiche (funzioni di stato del sistema).

Le grandezze termodinamiche sono legate tra di loro da leggi che ne definiscono il rapporto funzionale, motivo per cui per conoscere lo stato di un sistema è necessario conoscere un numero di grandezze pari alle grandezze indipendenti del sistema.

Nel caso di un gas la determinazione di due grandezze quali ad esempio temperatura (T) e volume specifico (v) permette di definire anche la pressione essendo $p=f(T,v)$ e inoltre è possibile determinare $u=u(T)$ e $h=h(T)$ – nel caso di gas perfetto - determinando quindi tutte le grandezze caratteristiche del sistema in un determinato stato di equilibrio.

Il numero di grandezze indipendenti in grado quindi di garantire la piena definizione dello stato di equilibrio di un sistema termodinamico è definito **VARIANZA (VAR)** del sistema termodinamico.

In linea generale per la definizione della varianza di un sistema termodinamico si può utilizzare la Regola delle Fasi di Gibbs-Helmholtz che stabilisce che tale numero è definito sulla base del numero di fasi chimiche (N_c) e del numero di fasi fisiche (N_f) del sistema secondo la seguente:

$$VAR = N_c - N_f + 2$$

BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI

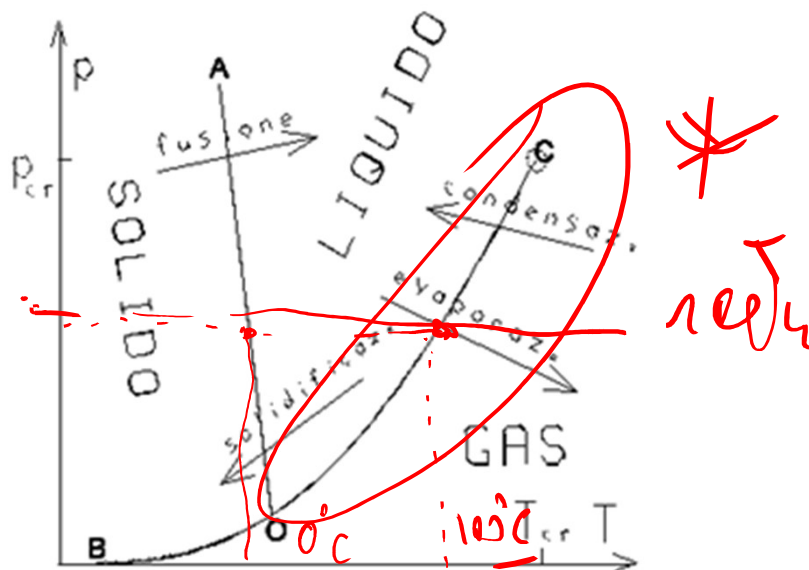
Se prendiamo ad esempio un sistema termodinamico costituito da sola acqua (H_2O), quindi caratterizzato da $N_c = 1$, la varianza del sistema sarà pari al valore 2 se il sistema ha una sola fase fisica (solido, liquido o gassoso), diventando pari ad 1 nel caso di avere due fasi fisiche, ad esempio liquido + vapore.

Questo ci indica che nelle condizioni di passaggio di fase (ovvero quando due fasi fisiche coesistono) una sola variabile (o grandezza) termodinamica è sufficiente per identificare lo stato (bifase) del sistema.

In effetti, ciò significa che nei cambiamenti di fase (ad esempio liquido-gas), in presenza di entrambe le fasi alla temperatura (detta di saturazione T_s) corrisponde un solo valore di pressione p_s (detta anch'essa di saturazione), e viceversa.

Ipotizzare la coesistenza delle tre fasi (solido, liquido e vapore) comporta

$N_f=3$, per cui $VAR=0$; tale punto (Punto Triplo), è quindi univocamente determinato per l'acqua (0,6113 kPa, 0,01 °C) Per tale motivo viene utilizzato come standard di temperatura



OB: passaggio di fase solido-gas (*linea di sublimazione*)

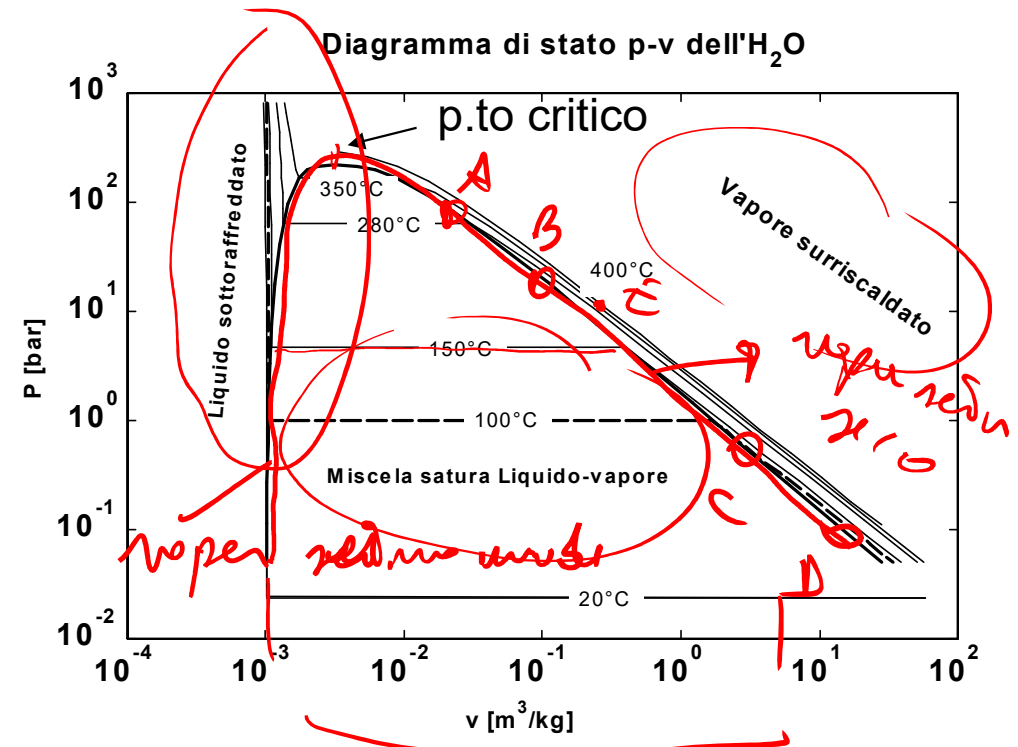
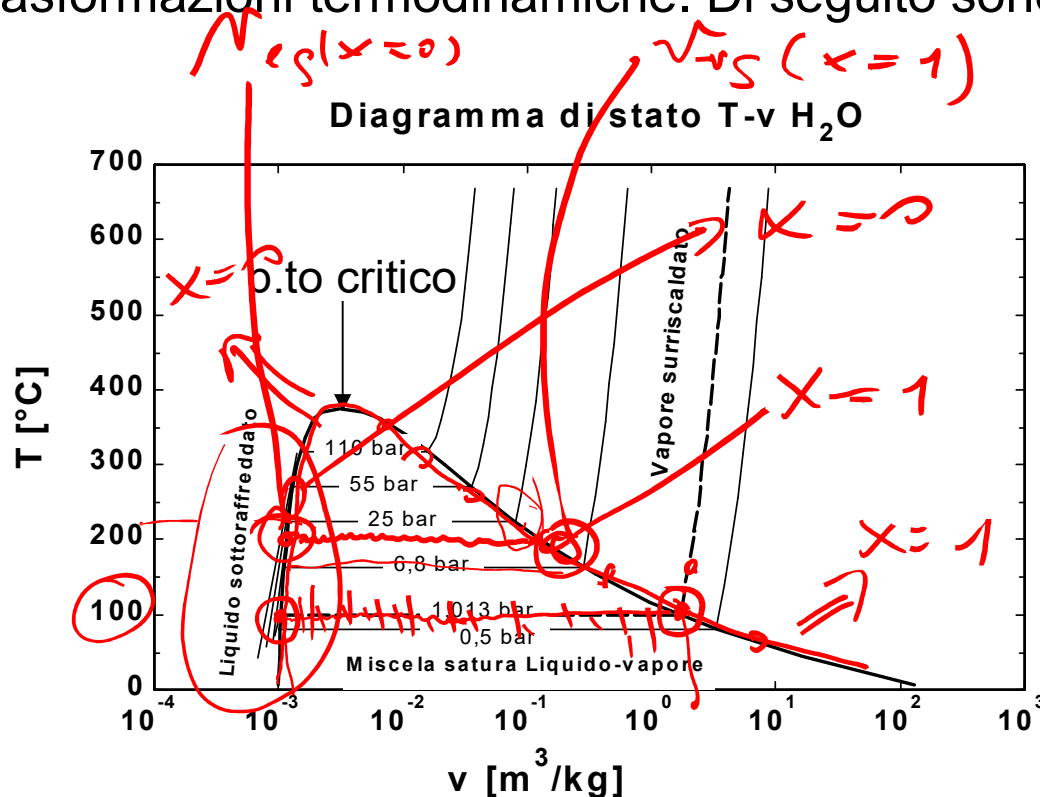
OC: passaggio di fase liquido-gas (*linea di evaporazione o condensazione a seconda che si tratti di passaggio liquido-gas o gas-liquido*). La curva è limitata a destra dal punto C (punto critico).

OA: passaggio di fase solido-liquido (*linea di fusione o di solidificazione*).

Il punto O corrisponde alla coesistenza delle tre fasi ed è quindi il punto triplo.

BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI

Le relazioni che legano le grandezze termodinamiche possono essere quindi rappresentate su diagrammi bidimensionali, per sostanze pure ovvero nel caso di una unica specie chimica in tutta la massa considerata (H_2O , He, N_2 , ...). In tali diagrammi possono facilmente evidenziarsi anche le condizioni multifasiche, ovvero quelle nelle quali coesistono più fasi fisiche. Le sostanze pure sono da distinguersi dalle sostanze OMOGENEE, quelle per le quali si ha una miscela omogenea di più specie chimiche (ad esempio l'aria). Come esempio si consideri l'acqua, per l'ampio impiego a fini ingegneristici delle sue caratteristiche in specifiche trasformazioni termodinamiche. Di seguito sono riportati due diagrammi dell'acqua p-v e T-v



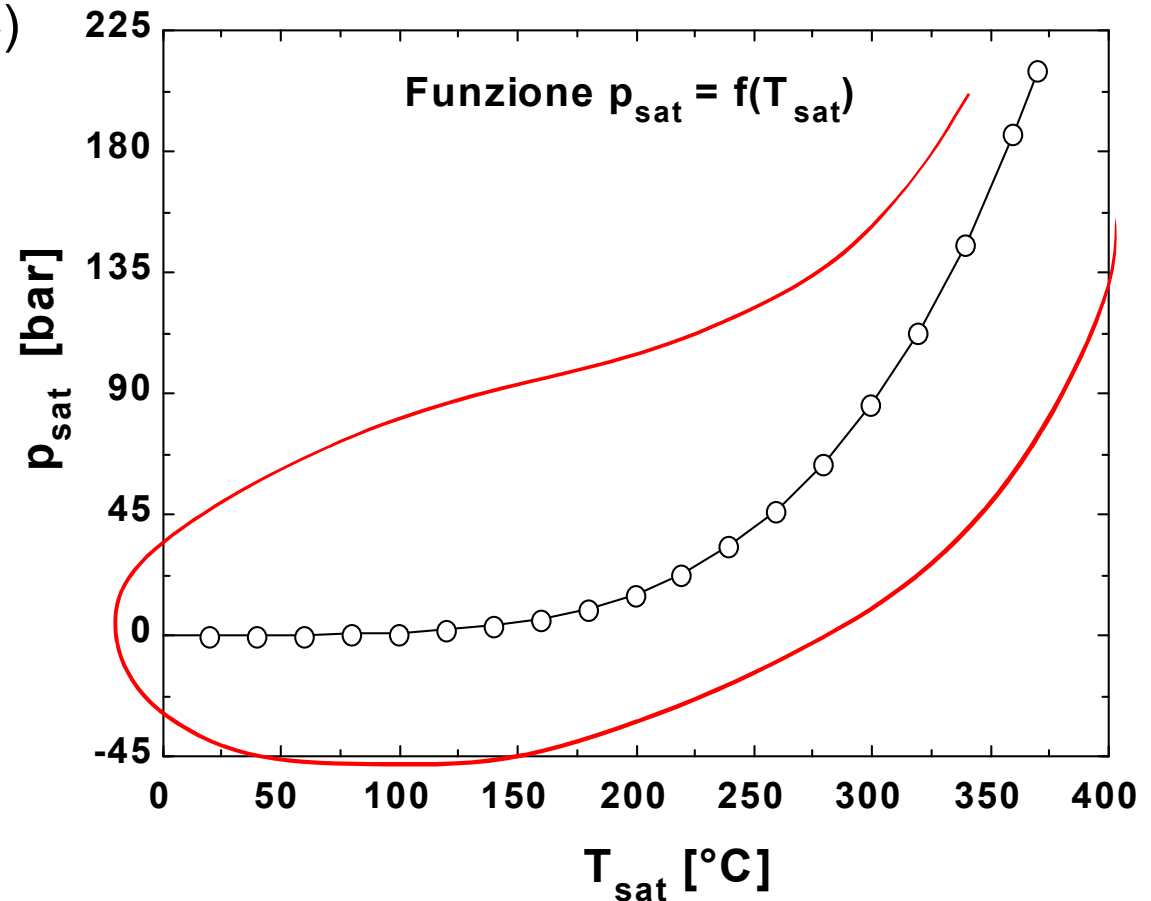
BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI

Punto critico: Coincidenza dei punti rappresentativi vapore e liquido saturo. Il cambiamento di fase non avviene più in maniera distinta: v cresce e in ogni istante esiste sempre una stessa fase (per acqua $p_c=22,119$ MPA e $T_c=374,1^\circ\text{C}$)

Nei punti posti sotto la campana del cambiamento (transizione) di fase si osserva (al variare di v) un comportamento di trasformazioni isothermobariche. Tali condizioni sono quelle di saturazione in cui coesistono vapore e liquido.

L'equazione di Clapeyron regola il rapporto tra pressione e temperatura nella fase di equilibrio delle fasi (transizione)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T \cdot (V_A - V_B)}$$

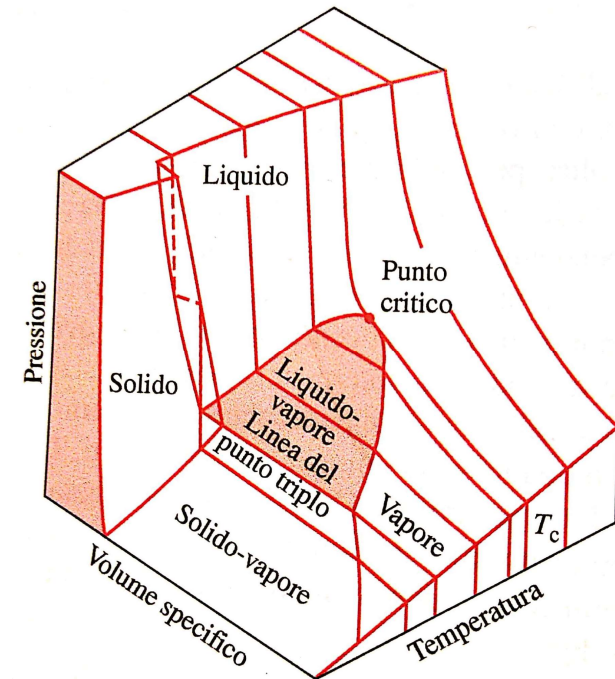


Temperatura di saturazione (T_{sat}): la temperatura (T) a cui, fissata p , avviene la transizione di fase

Pressione di saturazione (p_{sat}): la pressione (p) a cui, fissata T , avviene la transizione di fase

Durante la transizione di fase: $T_{\text{sat}} = f(p_{\text{sat}})$ quindi una sola variabile indipendente del sistema

BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI

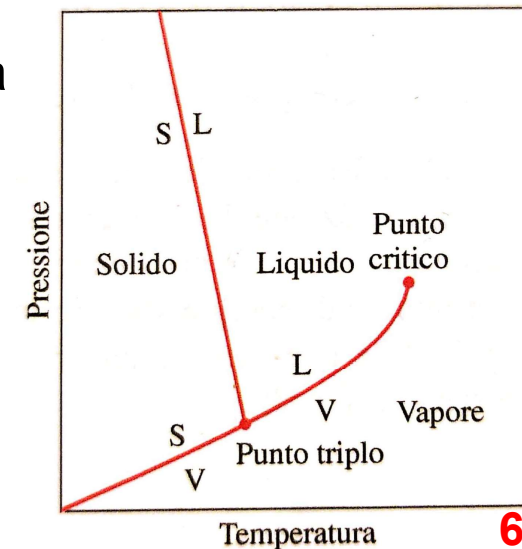
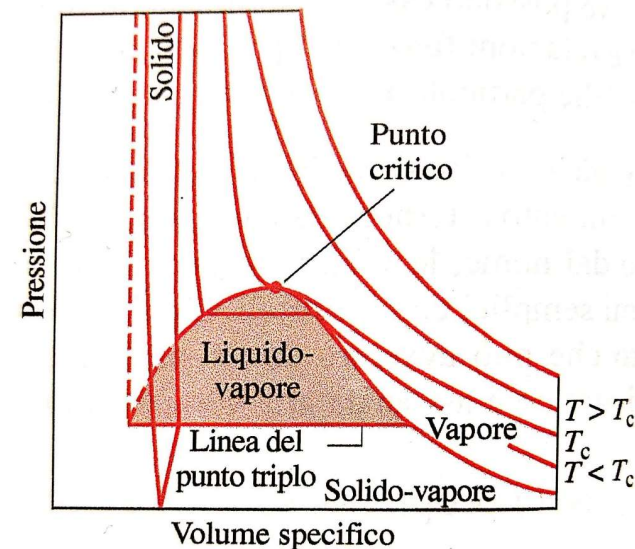


La rappresentazione tridimensionale della funzione di dipendenza delle tre grandezze elementari pressione (p), volume specifico (v) e Temperatura (T) permette di apprezzare le diverse possibili combinazioni di stati di equilibrio che si possono avere per una sostanza pura (in questo caso acqua). In questo caso sono rappresentate le curve isoterme, ovvero il luogo dei punti aventi stessa temperatura.

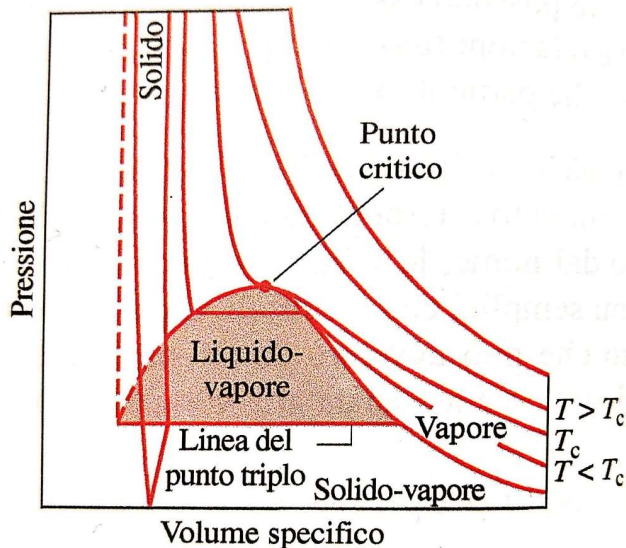
La rappresentazione sui piani bidimensionali è ovviamente di più facile ed immediata lettura.

A completamento delle possibili rappresentazioni grafiche si riporta oltre al diagramma p - T (dove si possono apprezzare i campi delle fasi e le linee di transizione di fase) il diagramma p - v che permette di evidenziare la campana di transizione (o regione delle miscele sature liquido-vapore).

Sotto la campana coesistono le due fasi vapore e liquido.



BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI



Se ci concentriamo sulla curva p-v è possibile apprezzare le due semilinee che definiscono la campana delle miscele sature liquido-vapore e che rappresentano l'inizio della transizione (curva limite inferiore) e la fine della transizione (curva limite superiore) che sono indicate anche come curva del vapore saturo umido e curva del vapore saturo secco.

Nella regione bifasica si può evidenziare come non sia sufficiente la conoscenza di T e p per avere determinato lo stato del sistema, ma si renda necessaria la conoscenza del volume specifico: infatti

esistono finite soluzioni dello stato del sistema (ovvero finiti valori del volume specifico v) che soddisfano ogni coppia $p_{\text{sat}}-T_{\text{sat}}$, dal volume specifico del vapore saturo umido (v_{su}) al volume specifico del vapore saturo secco (v_{ss})

La sommità della campana è il punto critico della sostanza pura specifica (in questo caso acqua) le cui grandezze in tale punto sono nominate temperatura critica (T_c), pressione critica (p_c) e volume specifico critico (v_c). La temperatura critica è di notevole interesse tecnico in quanto rappresenta la temperatura massima oltre la quale non coesistono liquido-vapore ovvero oltre la quale non si ha transizione di fase.

Sul piano p-T (diagramma delle fasi) si possono apprezzare le condizioni termodinamiche dei passaggi di fase in quanto le aree di transizione si trasformano in linee.

BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI

Sempre in riferimento al diagramma p - T (diagramma delle fasi) è possibile individuare un comportamento tipico dell'acqua per quanto riguarda la linea della transizione di fase solido-liquido. Tale linea ha una inclinazione con pendenza negativa tipica delle sostanze che registrano un incremento del volume durante la solidificazione, contrariamente alle sostanze per cui tale linea ha la pendenza opposta, per i quali nella solidificazione si ha una riduzione del volume.

Per una migliore comprensione degli andamenti delle grandezze termodinamiche nel diagramma p - v sono riportate le curve isoterme, mentre nel piano T - v si indicano le linee isobare.

Lo studio delle trasformazioni nei passaggi di fase, quindi negli stati di equilibrio che interessano le transizioni di fase è di notevole interesse tecnico ed ingegneristico. Tale interesse come si può verificare in un bilancio energetico del sistema risiede nel fatto che in transizione di fase si hanno importanti quantità di energia convertite o trasferite a parità di pressione e temperatura, seppure a scapito delle variazioni del volume specifico.

Questo è tanto più interessante se consideriamo che pressione e temperatura rappresentano due valori riferibili al livello tecnologico delle macchine che costituiscono il sistema. Capacità di operare a determinate pressioni ed in determinati campi di temperatura hanno infatti a che vedere con la scelta dei materiali e delle prestazioni meccaniche delle apparecchiature, mentre il volume specifico ha effetto sulle dimensioni delle apparecchiature necessarie.

BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI

Nel caso dei liquidi un trasferimento di energia termica in condizioni ad esempio isobare (come si può apprezzare nel diagramma T-v) comporta una ridotta variazione del volume specifico con effetti importanti in termini di variazioni della temperatura (ancorché entro livelli comunque non impegnativi dal punto di vista tecnologico). Nel caso di trasformazioni con vapore, sempre in caso di trasformazioni isobare (e sempre facendo riferimento al diagramma T-v) trasferimenti di energia termica comportano una maggiore variazione del volume specifico con effetti significativi sempre in termini di variazioni della temperatura, che in questo caso possono raggiungere livelli impegnativi sotto il profilo tecnologico.

La regione in cui la sostanza si trova in equilibrio in unica fase di liquido (ovvero in cui la sostanza si trova fuori dalla transizione di fase) viene definita anche regione del liquido sottoraffreddato essendo la temperatura inferiore alla temperatura di saturazione ($T < T_s$) o anche regione del liquido compresso ($p > p_s$).

La regione del vapore (esterna quindi alla campana della transizione di fase) viene invece indicata come regione del vapore surriscaldato ($T > T_s$).

Per la definizione degli stati di equilibrio di una sostanza oltre alla ricostruzione per via grafica mediante l'impiego dei diagrammi bidimensionali costruiti con le diverse coppie di grandezze termodinamiche, è di più facile impiego l'utilizzo delle tabelle termodinamiche delle sostanze pure che permettono di definire tutte le grandezze termodinamiche (p , v , T , u , h , s) a partire dalla conoscenza di una (nel caso di transizioni di fase) o due grandezze indipendenti.

BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI

Nelle transizioni di fase la sostanza viene ad assumere valori di v sempre maggiori trasferendo energia termica al sistema (inversamente nel caso di sottrazione di energia termica al sistema), senza avere variazione di pressione (p) e temperatura (T).

Lo stato del sistema è quindi definito solo una volta determinato il valore del volume specifico (v) ovvero una volta determinato il parametro x (titolo della miscela liquido vapore) che definisce il rapporto tra la quantità di massa di vapore saturo (m_{vap}) e la quantità di massa di liquido saturo (m_{liq}) in equilibrio bifasico.

$$\rightarrow x = \frac{m_{vap}}{m_{vap} + m_{liq}} = \frac{m_{vap}}{m}$$

0 ÷ 1 !!

Il titolo varia dal valore 0 (quando la sostanza si trova in condizioni di solo liquido saturo) al valore 1 (quando la sostanza si trova in condizioni di solo vapore saturo).

La determinazione del titolo permette di determinare tutte le grandezze termodinamiche in equilibrio durante una transizione di fase, una volta definita le condizioni di pressione (p_s) o temperatura (T_s) a cui ci si riferisce.

Si prenda ad esempio il volume specifico. Quando una sostanza si trova in transizione di fase il volume della sostanza (V) è dato dalla somma del volume occupato dalla quantità di liquido (V_{liq}) presente nella miscela bifasica e del volume occupato dalla quantità di vapore (V_{vap}). Tenendo presente che il volume specifico del liquido è pari al volume specifico del liquido saturo (v_l) e che il volume specifico del vapore è pari al volume specifico del vapore saturo (v_v):

BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI

$$V = V_{liq} + V_{vap}$$

$\Rightarrow$

$$v = \frac{V}{m} = \frac{V_{liq}}{m} + \frac{V_{vap}}{m}$$

$(1-x)$

Essendo $V_{liq} = m_l \cdot v_l$ e $V_{vap} = m_v \cdot v_v$

$$v = \frac{V_{liq}}{m} + \frac{V_{vap}}{m} = \frac{m_{liq}}{m} \cdot v_l + \frac{m_{vap}}{m} \cdot v_v$$

$(x!!!)$

$$m_{liq} = m - m_{vap} = m \cdot \left(1 - \frac{m_{vap}}{m}\right) = m \cdot (1-x)$$

Se ne deduce

$$v = \frac{m_{liq}}{m} \cdot v_l + \frac{m_{vap}}{m} \cdot v_v = (1-x) \cdot v_l + x \cdot v_v = v_l + x \cdot (v_v - v_l)$$

$v = v_l + x(v_v - v_l)$

Così come per v , anche per la determinazione dell'energia interna specifica (u) e dell'entalpia specifica (h) di una sostanza pura in transizione di fase, le tabelle termodinamiche forniscono il valore una coppia di valori corrispondenti ai valori relativi al liquido saturo (u_l e h_l) e al vapore saturo (u_v e h_v), dai quali, tenuto conto che l'energia interna (e l'entalpia) di una sostanza in transizione di fase è pari alla somma delle energie interne (e delle entalpie) relative alla frazione di massa allo stato di vapore saturo e alla frazione di massa allo stato di liquido saturo, si ottiene le due seguenti espressioni:

$$U = m \cdot u = m_{liq} \cdot u_l + m_{vap} \cdot u_v$$

$$H = m \cdot h = m_{liq} \cdot h_l + m_{vap} \cdot h_v$$

BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI

Che analogamente a quanto visto per la determinazione del volume specifico di una sostanza pura in transizione di fase porta alle seguenti espressioni

$$u = (1-x) \cdot u_l + x \cdot u_v = u_l + x \cdot (u_v - u_l) \quad h = (1-x) \cdot h_l + x \cdot h_v = h_l + x \cdot (h_v - h_l)$$

In riferimento al calcolo dell'entalpia specifica di una sostanza pura in transizione di fase si può anche definire:

$$h = h_l + x \cdot (h_v - h_l) = h_l + x \cdot \lambda$$

Dove con λ si indica il calore latente di vaporizzazione (o condensazione) alle condizioni specifiche di saturazione corrispondenti a p_s o T_s .

TABELLE TERMODINAMICHE

$N_{es}(x=0)$ $N_{rs}(x=1)$

T [K]	p _{sat} [bar]	v _l [m ³ /kg]	v _g [m ³ /kg]	u _l [kJ/kg]	u _g [kJ/kg]	u _{lg} [kJ/kg]	h _l [kJ/kg]	h _g [kJ/kg]	h _{lg} [kJ/kg]	s _l [kJ/kg K]	s _g [kJ/kg K]	s _{lg} [kJ/kg K]
273,2	0,006117	0,001	206	0,00002842	2375	2375	0,00064	2501	2501	-3,777E-06	9,154	9,154
280	0,009918	0,001	130,2	28,79	2384	2355	28,79	2513	2484	0,1041	8,977	8,873
290	0,0192	0,001001	69,65	70,66	2398	2327	70,66	2531	2461	0,251	8,736	8,485
298	0,03141	0,001003	43,72	104,1	2409	2305	104,1	2546	2442	0,3648	8,559	8,194
310	0,06228	0,001007	22,92	154,3	2425	2271	154,3	2568	2413	0,53	8,315	7,785
320	0,1054	0,001011	13,97	196,1	2438	2242	196,2	2586	2389	0,6628	8,13	7,467
330	0,172	0,001015	8,813	238	2452	2214	238	2603	2365	0,7915	7,959	7,168
340	0,2717	0,001021	5,74	279,8	2465	2185	279,8	2621	2341	0,9163	7,801	6,885
350	0,4165	0,001027	3,846	321,7	2478	2156	321,7	2638	2316	1,038	7,655	6,617
360	0,6214	0,001034	2,644	363,6	2490	2127	363,7	2654	2291	1,156	7,519	6,363
370	0,9045	0,001041	1,861	405,7	2502	2097	405,8	2671	2265	1,271	7,393	6,121
380	1,287	0,001049	1,338	447,9	2514	2066	448	2686	2238	1,384	7,274	5,891
390	1,795	0,001057	0,9804	490,2	2526	2035	490,4	2702	2211	1,494	7,163	5,67
400	2,455	0,001067	0,731	532,7	2537	2004	533	2716	2183	1,601	7,059	5,458
410	3,301	0,001076	0,5538	575,4	2547	1971	575,7	2730	2154	1,707	6,96	5,254
420	4,369	0,001087	0,4256	618,2	2557	1938	618,7	2743	2124	1,81	6,867	5,057
430	5,697	0,001098	0,3314	661,3	2566	1904	662	2754	2092	1,911	6,778	4,866
440	7,33	0,00111	0,2612	704,7	2574	1869	705,5	2765	2060	2,011	6,692	4,681
450	9,314	0,001123	0,208	748,3	2581	1833	749,4	2775	2026	2,109	6,61	4,501
500	26,37	0,001203	0,07582	972,1	2603	1631	975,3	2803	1827	2,581	6,236	3,655
510	31,63	0,001223	0,0632	1018	2603	1585	1022	2803	1781	2,673	6,165	3,492
520	37,67	0,001244	0,05294	1065	2602	1537	1070	2802	1732	2,764	6,094	3,33
530	44,54	0,001268	0,04453	1113	2600	1486	1119	2798	1679	2,855	6,023	3,168
540	52,34	0,001294	0,03757	1162	2595	1433	1169	2792	1623	2,946	5,952	3,006
550	61,14	0,001323	0,03178	1212	2588	1377	1220	2783	1563	3,038	5,88	2,842
560	71,03	0,001355	0,02693	1263	2579	1317	1272	2770	1498	3,13	5,806	2,675
570	82,09	0,001391	0,02283	1315	2567	1252	1327	2755	1428	3,224	5,729	2,505
580	94,44	0,001433	0,01933	1369	2552	1182	1383	2734	1351	3,319	5,649	2,33
590	108,2	0,001481	0,01633	1426	2532	1106	1442	2709	1267	3,416	5,564	2,147
600	123,4	0,001539	0,01373	1485	2508	1022	1504	2677	1173	3,517	5,472	1,954

tabelle del vapore saturo $p_{\text{sat}} = f(T)$

TABELLE TERMODINAMICHE

p [bar]	T _{sat} [K]	v _f [m ³ /kg]	v _g [m ³ /kg]	u _f [kJ/kg]	u _g [kJ/kg]	u _{ig} [kJ/kg]	h _f [kJ/kg]	h _g [kJ/kg]	h _{ig} [kJ/kg]	s _f [kJ/kgK]	s _g [kJ/kgK]	s _{ig} [kJ/kgK]
0,01	280,1	0,001	129,2	29,29	2384	2355	29,29	2513	2484	0,1059	8,974	8,868
0,05	306	0,001005	28,19	137,7	2420	2282	137,7	2561	2423	0,4761	8,393	7,917
1,013	373,1	0,001043	1,675	418,8	2506	2087	418,9	2676	2257	1,307	7,355	6,048
2	393,4	0,00106	0,8865	504,5	2529	2025	504,7	2707	2202	1,53	7,127	5,597
5	425	0,001093	0,3751	639,7	2561	1921	640,3	2749	2108	1,861	6,822	4,961
10	453	0,001127	0,1945	761,7	2583	1822	762,8	2778	2015	2,139	6,586	4,447
15	471,5	0,001154	0,1318	843,1	2594	1751	844,8	2791	1947	2,315	6,444	4,129
20	485,6	0,001177	0,09962	906,3	2600	1693	908,6	2799	1890	2,447	6,34	3,893
25	497,1	0,001197	0,07997	958,9	2602	1643	961,9	2802	1840	2,554	6,256	3,702
30	507	0,001217	0,06667	1005	2603	1599	1008	2803	1795	2,645	6,186	3,54
35	515,7	0,001235	0,05706	1045	2603	1558	1050	2803	1753	2,725	6,124	3,399
40	523,5	0,001252	0,04978	1082	2602	1519	1087	2801	1713	2,796	6,069	3,273
45	530,6	0,001269	0,04406	1116	2599	1483	1122	2798	1676	2,861	6,019	3,158
50	537,1	0,001286	0,03944	1148	2597	1449	1154	2794	1640	2,92	5,973	3,053
55	543,1	0,001303	0,03564	1177	2593	1416	1185	2789	1605	2,975	5,929	2,954
60	548,8	0,001319	0,03244	1205	2589	1384	1213	2784	1571	3,027	5,889	2,862
65	554	0,001335	0,02972	1232	2585	1353	1241	2778	1537	3,075	5,85	2,775
70	559	0,001352	0,02737	1258	2580	1323	1267	2772	1505	3,121	5,813	2,692
75	563,7	0,001368	0,02532	1282	2575	1293	1292	2765	1473	3,165	5,777	2,613
80	568,2	0,001384	0,02352	1306	2570	1264	1317	2758	1441	3,207	5,743	2,536
85	572,5	0,001401	0,02192	1328	2564	1235	1340	2750	1410	3,247	5,71	2,463
90	576,5	0,001418	0,02048	1350	2558	1207	1363	2742	1379	3,285	5,677	2,392
95	580,4	0,001435	0,01919	1372	2551	1179	1385	2733	1348	3,323	5,645	2,322
100	584,2	0,001452	0,01802	1393	2544	1151	1407	2724	1317	3,359	5,614	2,255
105	587,8	0,00147	0,01696	1413	2537	1124	1429	2715	1286	3,394	5,583	2,189
110	591,3	0,001488	0,01598	1433	2530	1096	1450	2705	1256	3,429	5,552	2,124
120	597,9	0,001526	0,01426	1472	2513	1041	1491	2684	1194	3,495	5,492	1,997
130	604	0,001566	0,01278	1511	2496	985,1	1531	2662	1131	3,56	5,432	1,872
140	609,9	0,00161	0,01148	1548	2476	928,3	1570	2637	1067	3,622	5,371	1,749
150	615,3	0,001657	0,01034	1585	2455	869,9	1610	2610	1000	3,684	5,309	1,625

tabelle del vapore saturo $T_{\text{sat}} = f(p)$

TABELLE TERMODINAMICHE

p = 0,01 bar				
T [K]	v [m ³ /kg]	u [kJ/kg]	h [kJ/kg]	s [kJ/kgK]
350	161,5	2483	2644	9,391
400	184,6	2554	2739	9,644
450	207,7	2627	2835	9,869
500	230,8	2701	2932	10,07
550	253,8	2776	3030	10,26
600	276,9	2853	3130	10,44
650	300	2932	3232	10,6
700	323,1	3012	3335	10,75
750	346,1	3094	3440	10,9
800	369,2	3177	3547	11,03

p = 0,1 bar				
T [K]	v [m ³ /kg]	u [kJ/kg]	h [kJ/kg]	s [kJ/kgK]
350	16,12	2482	2643	8,325
400	18,44	2554	2738	8,58
450	20,76	2627	2834	8,806
500	23,07	2701	2931	9,011
550	25,38	2776	3030	9,199
600	27,69	2853	3130	9,373
650	29,99	2932	3232	9,535
700	32,3	3012	3335	9,689
750	34,61	3094	3440	9,833
800	36,92	3177	3547	9,971

p = 1,013 bar				
T [K]	v [m ³ /kg]	u [kJ/kg]	h [kJ/kg]	s [kJ/kgK]
350	0,00103	321,7	321,8	1,038
400	1,802	2547	2730	7,495
450	2,037	2623	2829	7,728
500	2,268	2698	2928	7,937
550	2,499	2774	3027	8,126
600	2,728	2852	3128	8,302
650	2,957	2931	3230	8,465
700	3,186	3011	3334	8,619
750	3,414	3093	3439	8,764
800	3,642	3177	3546	8,901

p = 50 bar				
T [K]	v [m ³ /kg]	u [kJ/kg]	h [kJ/kg]	s [kJ/kgK]
350	0,001025	320,6	325,7	1,035
400	0,001064	530,9	536,2	1,597
450	0,00112	745,9	751,5	2,104
500	0,0012	969,8	975,8	2,576
550	0,04171	2636	2844	6,066
600	0,049	2759	3004	6,344
650	0,05515	2862	3138	6,558
700	0,06079	2957	3261	6,741
750	0,06615	3049	3380	6,905
800	0,07132	3140	3496	7,056

TABELLE TERMODINAMICHE

p = 0,01 bar				
T [K]	v [m ³ /kg]	u [kJ/kg]	h [kJ/kg]	s [kJ/kgK]
273,2	0,0010002	0,00003695	0,001037	-0,000003746
280	0,0010001	28,79	28,79	0,1041
285	131,5	2391	2522	9,006
290	133,8	2398	2532	9,039
295	136,1	2405	2541	9,071
300	138,4	2412	2551	9,102
305	140,7	2419	2560	9,133
310	143	2426	2569	9,163
315	145,3	2433	2579	9,193
320	147,6	2440	2588	9,223

p = 1,013 bar				
T [K]	v [m ³ /kg]	u [kJ/kg]	h [kJ/kg]	s [kJ/kgK]
273,2	0,0010002	0,002238	0,1036	0,000004303
280	0,0010001	28,78	28,89	0,1041
300	0,001003	112,5	112,6	0,3928
320	0,001011	196,1	196,2	0,6627
340	0,001021	279,8	279,9	0,9163
360	0,001034	363,6	363,7	1,156
380	1,707	2517	2690	7,392
400	1,802	2547	2730	7,495
420	1,897	2578	2770	7,592
440	1,99	2608	2809	7,684

p = 0,1 bar				
T [K]	v [m ³ /kg]	u [kJ/kg]	h [kJ/kg]	s [kJ/kgK]
273,2	0,001	0,000235	0,01024	-0,000003022
280	0,001	28,78	28,79	0,1041
300	0,001003	112,5	112,5	0,3928
320	14,72	2439	2586	8,154
340	15,66	2467	2624	8,27
360	16,59	2496	2662	8,379
380	17,51	2525	2700	8,482
400	18,44	2554	2738	8,58
420	19,37	2583	2776	8,673
440	20,29	2612	2815	8,762

p = 50 bar				
T [K]	v [m ³ /kg]	u [kJ/kg]	h [kJ/kg]	s [kJ/kgK]
273,2	0,000998	0,102	5,09	0,0003464
280	0,000998	28,72	33,71	0,1038
285	0,000998	49,57	54,56	0,1776
290	0,000999	70,4	75,4	0,2501
295	0,001	91,24	96,24	0,3214
300	0,001001	112,1	117,1	0,3914
305	0,001003	132,9	137,9	0,4604
310	0,001004	153,8	158,8	0,5282
315	0,001006	174,6	179,6	0,5949
320	0,001009	195,4	200,5	0,6606

tabelle del liquido e vapore f(p, T)

Liquido

Vapore

ESEMPIO1 – riscaldamento a volume costante (1/2)

Si considera una quantità di acqua in un recipiente rigido e chiuso sottoposto a trasmissione di energia termica. Si considerano 3 stati di equilibrio dei quali si devono conoscere le temperature (in °C), la massa di vapore, il titolo e la pressione raggiunta quando la massa di acqua si trova allo stato di vapore saturo. Per lo stato di equilibrio 1, nota la pressione $p_1 = p_{s1}$ ed il titolo x_1 è possibile calcolare v_1 utilizzando le tabelle termodinamiche che forniscono i valori:

$$v_{ls1} = 1,0438 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$v_{vs1} = 1,673 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$T_1 = T_{s1} = 100^\circ\text{C}$$

$$v_1 = v_{ls1} + x_1 (v_{vs1} - v_{ls1}) = 1,0438 \cdot 10^{-3} + 0,234 \cdot (1,673 - 1,0438 \cdot 10^{-3})$$

$$v_1 = 0,3924 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right]$$

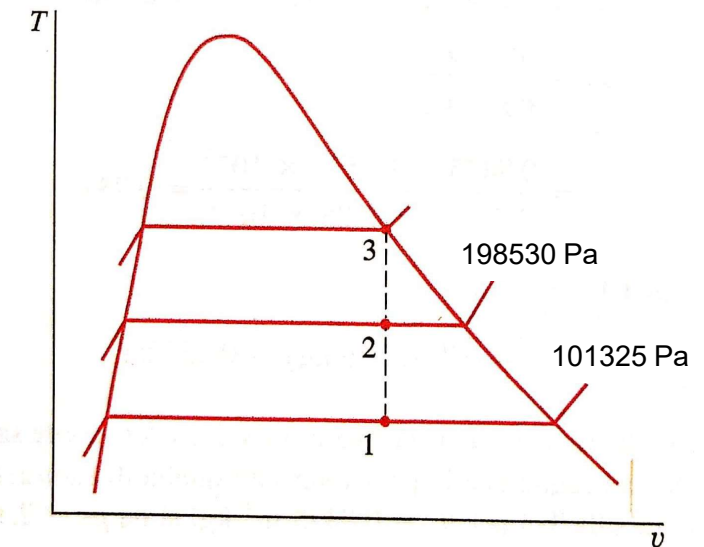
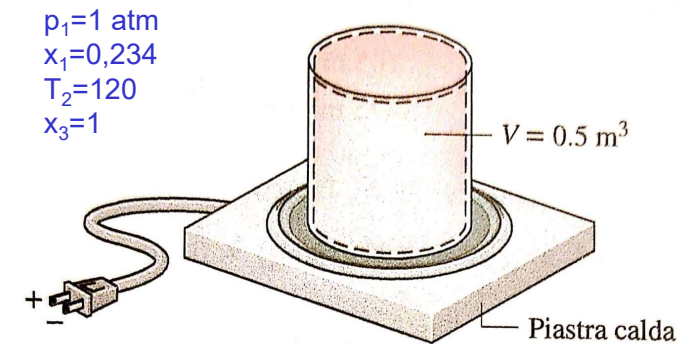
Dello stato 2 sono noti $T_2 = T_{s2}$ ed il volume specifico $v_2 = v_1$ da cui è possibile ricavare il valore del titolo x_2 essendo definite mediante le tabelle termodinamiche

$$v_{ls2} = 1,0608 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$v_{vs2} = 0,8913 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$p_2 = p_{s2} = 1,9853 \text{ bar}$$

essendo $v_{l2} < v_2 < v_{v2}$ il punto 2 si trova effettivamente nella regione di transizione di fase



ESEMPIO1 – riscaldamento a volume costante (2/2)

Per il calcolo del titolo nel punto di equilibrio 2 si può quindi utilizzare la definizione del volume specifico in transizione di fase essendo noto il valore.

$$v_2 = v_{ls2} + x_2(v_{vs2} - v_{ls2}) \quad \Rightarrow \quad x_2 = \frac{v_2 - v_{ls}}{v_{vs2} - v_{ls2}} = \frac{0,3924 - 0,0010608}{0,8913 - 0,0010608} = 0,4396$$

Per individuare la massa di vapore presente nel punto 1 (m_{vap1}) si considera che:

$$x_1 = \frac{m_{vap1}}{m} \quad \text{e} \quad m = \frac{V}{v_1} \quad \Rightarrow \quad m_{vap1} = x_1 \frac{V}{v_1} = 0,234 \frac{0,5[m^3]}{0,3924[m^3/kg]} = 0,298[kg]$$

Analogamente per il calcolo della massa di vapore presente nel punto 2 (m_{vap2})

$$x_2 = \frac{m_{vap2}}{m} \quad \text{e} \quad m = \frac{V}{v_2} \quad \Rightarrow \quad m_{vap2} = x_2 \frac{V}{v_2} = 0,4396 \frac{0,5[m^3]}{0,3924[m^3/kg]} = 0,56[kg]$$

Utilizzando le tabelle termodinamiche si può quindi individuare il valore di pressione $p_3 = p_{s3}$ alla quale il volume specifico $v_3 = v_1 = v_2 = 0,3924 [m^3/kg]$ al volume specifico del vapore saturo (v_{vs}). Tale condizione porta a determinare $p_3 = 0,476 [Mpa]$ essendo $T_3 = T_{s3} = 150 [^{\circ}C]$

Tabelle vapore saturo per ESEMPIO1 e 2

proprietà termodinamiche dell'acqua in condizioni di saturazione – temperatura(1/2)												
temp. T [°C]	press. p [bar]	volume specifico		entropia specifica			entalpia specifica			energia interna specifica		
		v_l [dm ³ ·kg ⁻¹]	v_{vs} [m ³ ·kg ⁻¹]	s_l [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	s_{vs} [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	$s_{vs}-s_l$ [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	h_l [kJ·kg ⁻¹]	h_{vs} [kJ·kg ⁻¹]	$h_{vs}-h_l$ [kJ·kg ⁻¹]	u_l [kJ·kg ⁻¹]	u_{vs} [kJ·kg ⁻¹]	$u_{vs}-u_l$ [kJ·kg ⁻¹]
0.01	0.006112	1.0002	206.3	0	9.1545	9.1545	0.00	2500.5	2500.5	0	2374.5	2374.5
5	0.008722	1.0000	147.1	0.0764	9.0234	8.9470	21.05	2509.7	2488.6	21.05	2360.4	2339.5
10	0.01275	1.0002	106.4	0.1511	8.8985	8.7474	42.03	2518.9	2476.9	42.03	2388.3	2346.3
15	0.01745	1.0008	77.96	0.2244	8.7793	8.5549	62.96	2528.1	2465.1	62.96	2395.2	2332.2
20	0.02337	1.0017	57.84	0.2963	8.6652	8.3689	83.86	2537.3	2463.4	83.86	2402.1	2318.2
25	0.03166	1.0029	43.41	0.3660	8.5561	8.1892	104.74	2546.4	2441.7	14.74	2409.0	2304.3
30	0.04241	1.0043	32.94	0.4364	8.4516	8.0152	125.61	2555.5	2429.9	125.61	2415.7	2290.1
35	0.05621	1.0059	25.26	0.5046	8.3514	7.8468	146.47	2564.5	2418.0	146.46	2422.5	2276.0
40	0.07374	1.0078	19.56	0.5718	8.2553	7.6835	167.34	2573.5	2406.2	167.33	2429.3	2262.0
45	0.09581	1.0099	15.28	0.6379	8.1631	7.5252	188.22	2582.4	2394.2	188.21	2436.0	2247.8
50	0.12334	1.0121	12.05	0.7031	8.0745	7.3714	209.11	2591.3	2382.2	209.10	2442.7	2333.6
55	0.15740	1.0146	9.583	0.7672	7.9893	7.2221	230.00	2600.1	2370.1	229.98	2449.3	2219.3
60	0.1992	1.0172	7.682	0.8304	7.9074	7.0770	250.91	2608.8	2357.9	250.89	2455.8	2204.9
65	0.2501	1.0200	6.205	0.8928	7.8286	6.9358	271.84	2617.4	2345.5	271.81	2462.2	2190.4
70	0.3116	1.0229	5.048	0.9542	7.7526	6.7984	292.78	2628.9	2333.1	292.75	2468.6	2175.8
75	0.3855	1.0260	4.135	1.0149	7.6794	6.6645	313.74	2634.2	2320.5	313.70	2474.8	2161.1
80	0.4736	1.0293	3.410	1.0747	7.6088	6.5341	334.72	2642.5	2307.8	334.67	2481.0	2146.3
85	0.5780	1.0327	2.829	1.1337	7.5407	6.4070	355.72	2650.7	2295.0	355.66	2487.2	2131.5
90	0.7011	1.0363	2.361	1.1920	7.4749	6.2829	376.75	2658.7	2281.9	374.68	2493.2	2116.5
95	0.8453	1.0400	1.982	1.2495	7.4114	6.1619	397.80	2666.6	2268.8	397.71	2499.1	2101.4
100	1.0132	1.0438	1.673	1.3063	7.3500	6.0437	418.88	2674.4	2255.5	418.77	2504.9	2086.1
105	1.2080	1.0479	1.419	1.3625	7.2906	5.9281	439.99	2682.1	2242.1	439.86	2510.7	2070.8
110	1.4326	1.0520	1.210	1.4179	7.2331	5.8152	461.13	2689.0	2228.5	460.98	2516.3	2055.3
115	1.6905	1.0563	1.036	1.4728	7.1775	5.7047	482.31	2697.0	2214.7	482.13	2521.9	2039.8
120	1.9853	1.0608	0.8913	1.5270	7.1236	5.5966	503.5	2704.2	2200.7	503.3	2527.3	2024.0
125	2.3208	1.0654	0.7700	1.5807	7.0714	5.4907	524.8	2711.4	2186.6	524.6	2532.7	2008.1
130	2.7011	1.0702	0.6679	1.6338	7.0208	5.3870	546.1	2718.3	2172.2	545.8	2537.9	1992.1
135	3.131	1.0751	0.5817	1.6863	6.9717	5.2854	567.5	2725.1	2157.6	567.2	2543.0	1975.8
140	3.614	1.0802	0.5074	1.7383	6.9240	5.1857	588.9	2731.8	2142.9	588.5	2548.1	1959.6
145	4.155	1.0855	0.4459	1.7899	6.8776	5.0877	610.4	2738.3	2127.9	610.0	2553.1	1943.1
150	4.760	1.0910	0.3924	1.8409	6.8325	4.9916	631.9	2744.5	2112.6	631.4	2557.7	1926.3
155	5.433	1.0966	0.3464	1.8915	6.7885	4.8970	653.5	2750.6	2097.1	652.9	2562.4	1909.5
160	6.180	1.1024	0.3068	1.9416	6.7456	4.8040	675.2	2756.5	2081.3	674.5	2566.9	1892.4
165	7.008	1.1085	0.2724	1.9913	6.7037	4.7124	696.9	2762.2	2065.3	696.1	2571.3	1875.2
170	7.920	1.1147	0.2426	2.0407	6.6628	4.6221	718.8	2767.6	2048.8	717.9	2575.5	1857.6
175	8.925	1.1211	0.2166	2.0896	6.6227	4.5331	740.7	2772.7	2032.0	739.7	2579.4	1839.7
180	10.027	1.1278	0.1939	2.1382	6.5833	4.4451	762.7	2777.6	2014.9	761.6	2583.2	1821.6
185	11.234	1.1347	0.1740	2.1864	6.5447	4.3583	784.8	2782.1	1997.3	783.3	2586.6	1803.1
190	12.552	1.1418	0.1564	2.2333	6.5067	4.2724	807.0	2786.3	1979.3	805.6	2590.0	1784.4
195	13.989	1.1491	0.1409	2.2820	6.4692	4.1872	829.4	2790.2	1960.8	827.8	2593.1	1765.3

$$V_1 = V_2 = V_3$$

$N' 120^\circ C$
 P_s

$N' 170^\circ C$
 v_s

ESEMPIO2 – mescolamento acqua volume costante (1/3)

Si considera un volume di vapore d'acqua pari a 1 m^3 racchiuso in un recipiente rigido e avente pareti completamente adiabatiche che viene sottoposto ad un lavoro di mescolamento ad alta velocità. Nel diagramma è rappresentata la trasformazione che subisce il sistema passando dalle condizioni all'equilibrio in 1 di vapore saturo a temperatura $T_1=125^\circ\text{C}$ allo stato equilibrio in 2 di vapore surriscaldato avente pressione nota ($p_2=0,4\text{MPa}$), per effetto del lavoro compiuto sul sistema. Dello stato 1 è assegnato il valore della temperatura ($T_1=T_{s1}=125^\circ\text{C}$). Trattandosi di vapore saturo dalle tabelle termodinamiche si possono definire tutte le grandezze termodinamiche di equilibrio (una sola variabile indipendente essendo in transizione di fase) :

$$v_1=v_{vs1}=0,77 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$p_1=p_{s1}=0,23208 \text{ MPa}$$

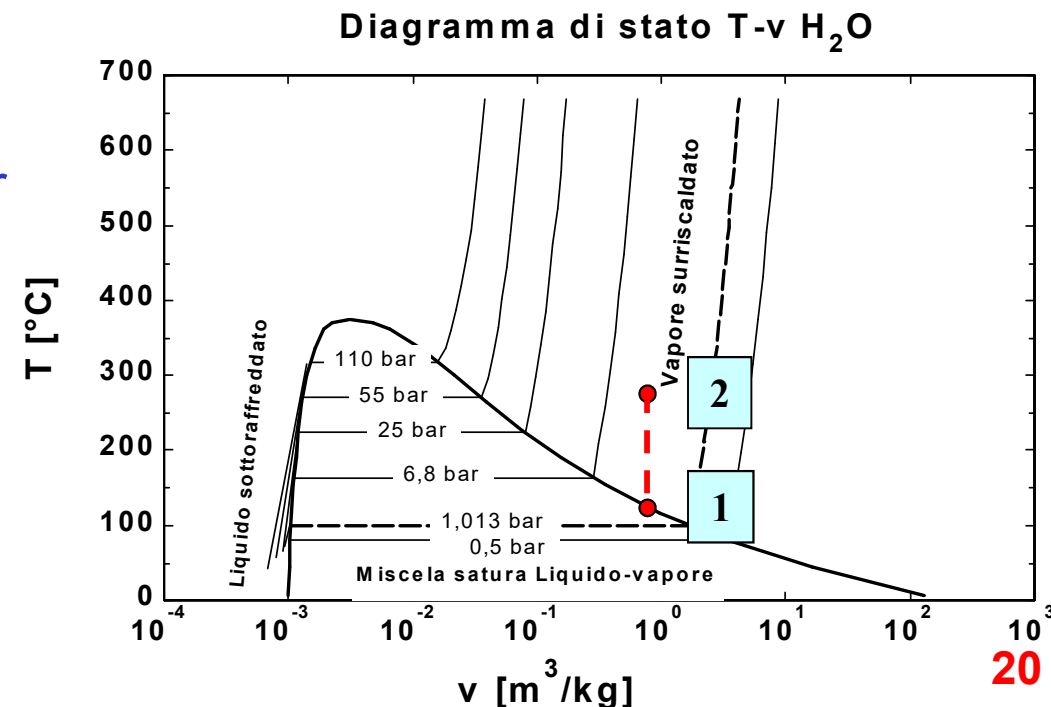
$$u_{vs1}=2532,7 \text{ kJ/kg}$$

Del punto 2 di fine trasformazione isocora (1-2) si conoscono la pressione ed il volume specifico, per cui dalle tabelle termodinamiche si possono determinare:

$$T_2=400^\circ\text{C}$$

$$u_2=2964,4 \text{ kJ/kg}$$

Essendo la temperatura di saturazione (T_s) per $p_s=p_2$ pari a $143,63^\circ\text{C}$ se ne deduce che $T_2>T_s$ e che quindi il punto 2 si trova effettivamente nella regione del vapore surriscaldato.



ESEMPIO2 – mescolamento acqua volume costante (2/3)

proprietà termodinamiche dell'acqua surriscaldata (1/4)												
t °C	v m ³ ·kg ⁻¹	u kJ·kg ⁻¹	h kJ·kg ⁻¹	s kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	v m ³ ·kg ⁻¹	u kJ·kg ⁻¹	h kJ·kg ⁻¹	s kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	v m ³ ·kg ⁻¹	u kJ·kg ⁻¹	h kJ·kg ⁻¹	s kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
p = 0.01 MPa (45.81 °C)					p = 0.05 MPa (81.33 °C)				p = 0.10 MPa (99.63 °C)			
Sat	14.674	2437.9	2584.7	8.1502	3.240	2483.9	2645.9	7.5939	1.6940	2506.1	2675.5	7.3594
50	14.869	2443.9	2592.6	8.1749								
100	17.196	2515.5	2687.5	8.4479	3.418	2511.6	2682.5	7.6947	1.6958	2506.7	2676.2	7.3614
150	19.512	2587.9	2783.0	8.6882	3.889	2585.6	2780.1	7.9401	1.9364	2582.8	2776.4	7.6134
200	21.825	2661.3	2879.5	8.9038	4.356	2659.9	2877.7	8.1580	2.172	2658.1	2875.3	7.8343
250	24.136	2736.0	2977.3	9.1002	4.820	2735.0	2976.0	8.3556	2.406	2733.7	2974.3	8.0333
300	26.445	2812.1	3076.5	9.2813	5.284	2811.3	3075.5	8.5373	2.639	2810.4	3074.3	8.2158
400	31.063	2968.9	3279.6	9.6077	6.209	2968.5	3278.9	8.8642	3.103	2967.9	3278.2	8.5435
500	35.679	3132.3	3489.1	9.8978	7.134	3132.0	3488.7	9.1546	3.565	3131.6	3488.1	8.8342
600	40.295	3302.5	3705.4	10.1608	8.057	3302.2	3705.1	9.4178	4.028	3301.9	3704.4	9.0976
700	44.911	3479.6	3928.7	10.4028	8.981	3479.4	3928.5	9.6599	4.490	3479.2	3928.2	9.3398
800	49.526	3663.8	4159.0	10.6281	9.904	3663.6	4158.9	9.8852	4.952	3663.5	4158.6	9.5652
900	54.141	3855.0	4396.4	10.8396	10.828	3854.9	4396.3	10.0967	5.414	3854.8	4396.1	9.7767
1000	58.757	4053.0	4640.6	11.0393	11.751	4052.9	4640.5	10.2964	5.875	4052.8	4640.3	9.9764
p = 0.20 MPa (120.23 °C)					p = 0.30 MPa (133.55 °C)				p = 0.40 MPa (143.63 °C)			
Sat.	0.8857	2529.5	2706.7	7.1272	0.6058	2543.6	2725.3	6.9919	0.4625	2555.0	2738.6	6.8959
150	0.9596	2576.9	2768.8	7.2795	0.6339	2570.8	2761.0	7.0778	0.4708	2564.5	2752.8	6.9299
200	1.0803	2654.4	2870.5	7.5066	0.7163	2650.7	2865.6	7.3115	0.5342	2646.8	2860.5	7.1706
250	1.1988	2731.2	2971.0	7.7086	0.7964	2728.7	2967.6	7.5166	0.5951	2726.1	2964.2	7.3789
300	1.3162	2808.6	3071.8	7.8926	0.8753	2806.7	3069.3	7.7022	0.6548	2804.8	3066.8	7.5662
400	1.5493	2966.7	3276.6	8.2218	1.0315	2965.6	3275.0	8.0330	0.772	2964.4	3273.4	7.8985
500	1.7814	3130.8	3487.1	8.5133	1.1867	3130.0	3486.0	8.3251	0.8893	3129.2	3484.9	8.1913
600	2.013	3301.4	3704.0	8.7770	1.3414	3300.8	3703.2	8.5892	1.0055	3300.2	3702.4	8.4558
700	2.244	3478.8	3927.6	9.0194	1.4957	3478.4	3927.1	8.8319	1.1215	3477.9	3926.5	8.6987
800	2.475	3663.1	4158.2	9.2449	1.6499	3662.9	4157.8	9.0576	1.2372	3662.4	4157.3	8.9244
900	2.705	3854.5	4395.8	9.4566	1.8041	3854.2	4395.4	9.2692	1.3529	3853.9	4395.1	9.1362
1000	2.937	4052.5	4640.0	9.6563	1.9581	4052.3	4639.7	9.4690	1.4685	4052.0	4639.4	8.3360
1100	3.168	4257.0	4890.7	9.8458	2.1121	4256.8	4890.4	9.6585	1.5840	4256.5	4890.2	9.5256
p = 0.50 MPa (151.86 °C)					p = 0.60 MPa (158.85 °C)				p = 0.80 MPa (170.43 °C)			
Sat.	0.3749	2561.2	2748.7	6.8213	0.3157	2567.4	2756.8	6.7600	0.2404	2576.8	2769.1	6.6628
200	0.4249	2642.9	2855.4	7.0592	0.3520	2638.9	2850.1	6.9665	0.2608	2630.6	2839.3	6.8158
250	0.4744	2723.5	2960.7	7.2709	0.3938	2720.9	2957.2	7.1816	0.2931	2715.5	2950.0	7.0384
300	0.5226	2802.9	3064.2	7.4599	0.4344	2801.0	3061.6	7.3724	0.3241	2797.2	3056.5	7.2328
350	0.5701	2882.6	3167.7	7.6329	0.4742	2881.2	3165.7	7.5464	0.3544	2878.2	3161.7	7.4089
400	0.6173	2963.2	3271.9	7.7938	0.5137	2962.1	3270.3	7.7079	0.3843	2959.7	3267.1	7.5716
500	0.7109	3128.4	3483.9	8.0873	0.5920	3127.6	3482.8	8.0021	0.4433	3126.0	3480.6	7.8673
600	0.8041	3299.6	3701.7	8.3522	0.6697	3299.1	3700.9	8.2674	0.5018	3297.9	3699.4	8.1333
700	0.8969	3477.5	3925.9	8.5952	0.7472	3477.0	3925.3	8.5107	0.5601	3476.2	3924.2	8.3770
800	0.9896	3662.1	4156.9	8.8211	0.8245	3661.8	4156.5	8.7367	0.6181	3661.1	4155.6	8.6033
900	1.0822	3853.6	4394.7	9.0329	0.9017	3853.4	4394.4	8.9486	0.6761	3852.8	4393.7	8.8153
1000	1.1747	4051.8	4639.1	9.2328	0.9788	4051.5	4638.8	9.1485	0.7340	4051.0	4638.2	9.0153
1100	1.2672	4256.3	4889.9	9.4224	1.0559	4256.1	4889.6	9.3381	0.7919	4255.6	4889.1	9.2050

ESEMPIO2 – mescolamento acqua volume costante (3/3)



Si voglia adesso definire il lavoro che si rende necessario compiere sul sistema per fare in modo che si realizzi concretamente la trasformazione isocora 1-2. Si consideri nulle sia le variazioni di energia cinetica che di energia potenziale del sistema e quindi, applicando l'equazione del primo principio della termodinamica si ottiene:

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = Q + W \quad \Rightarrow \quad u_2 - u_1 = \frac{W}{m}$$

Il valore della massa coinvolta nella trasformazione si può determinare dal valore della seguente

$$m = \frac{V}{v_1}$$

E quindi:

$$W_{1-2} = m \cdot (u_2 - u_1) = \frac{V}{v_1} \cdot (u_2 - u_1) = \frac{1[m^3]}{0,77[m^3/kg]} \cdot (2964,4 - 2532,7)[kJ/kg] = 558,18 [kJ]$$

Avendo il lavoro trasferito (W_{1-2}) segno positivo si verifica effettivamente che si tratta di lavoro trasferito dall'ambiente al sistema

ESEMPI – trasform. isobara + icocora in serie (1/2)

Si considera un volume di acqua contenuta in un sistema cilindro-pistone che compie due trasformazioni in serie (1-2 isobara) e (2-3 isocora). Il punto 1 di inizio trasformazione è definito dalla pressione p_1 di 1MPa e temperatura T_1 di 400°C. Lo stato di equilibrio finale al punto 3 è caratterizzato da una temperatura T_3 pari a 150°C. Si deve determinare il lavoro w_{1-3} ed il calore q_{1-3} scambiati nel processo complessivo. Le trasformazioni sono caratterizzate dalle seguenti:

$$p_1 = p_2 = 1\text{MPa (1-2 isobara)}$$

$$v_2 = v_{vs}(T_2) = v_3 \text{ (2-3 isocora)}$$

Per la verifica delle condizioni del punto 1 si può ricavare dalle tabelle termodinamiche la temperatura corrispondente al valore $p_1=p_2$ $T_s(1\text{MPa})=179,88^\circ\text{C}$ per cui $T_1>T_s(p_1)$ il che indica come il punto di equilibrio 1 si trovi nella regione del vapore surriscaldato. Sempre sulla base delle tabelle termodinamiche è possibile ricavare i seguenti valori:

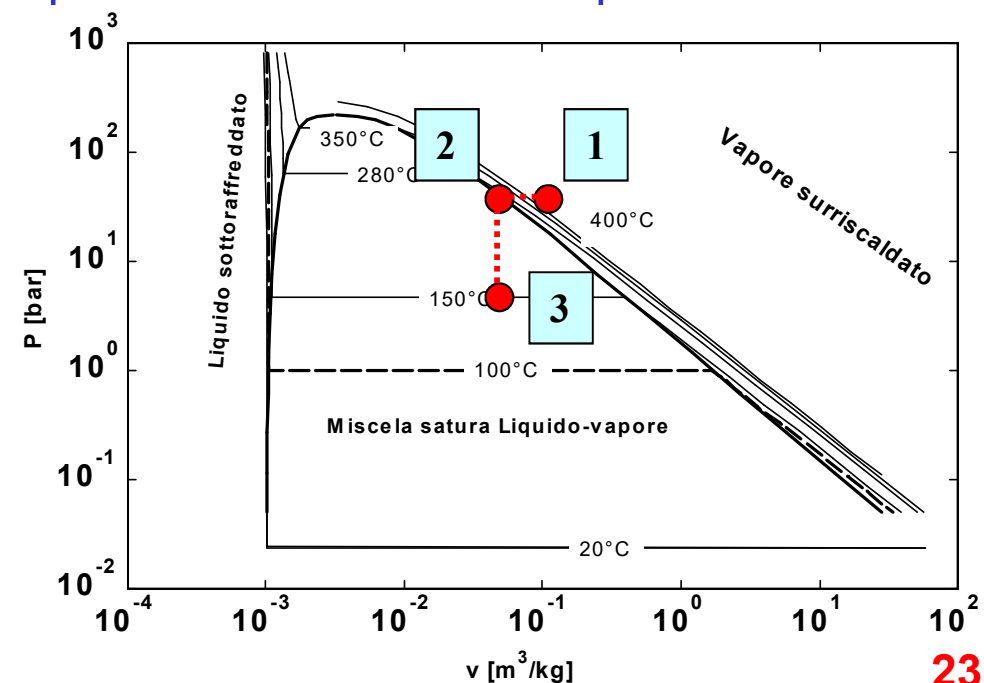
$$v_1=0,3066 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$u_1=2957,3 \text{ kJ/kg}$$

$$v_2 = v_3 = v_{vs2}(p_2) = 0,1694 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Il lavoro trasferito può essere espresso come:

$$W_{1-3} = \int_1^3 -p \cdot dV = \int_1^2 -p \cdot dV + \int_2^3 -p \cdot dV$$



ESEMPI – trasform. isobara + isocora in serie (2/2)

Essendo la trasformazione (2-3) isocora, il lavoro trasferito risulta nullo e pertanto se ne deduce:

$$W_{1-3} = \int_1^2 -p \cdot dV = -m \cdot p \cdot (v_2 - v_1) = -m \cdot 1[\text{MPa}] \cdot (0,1694 - 0,3066) \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right]$$

$$w_{1-3} = w_{1-3}/m = 137.200 \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right] = 137.200 \left[\frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{kg}} \right] = 137,2 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right]$$

Essendo il lavoro specifico (per unità di massa) positivo, sulla base della convenzione, si tratta di lavoro fatto dall'ambiente sul sistema. Per il calcolo del calore scambiato si utilizza l'equazione del primo principio della termodinamica.

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = Q + W \quad \text{che espresso in grandezze specifiche}$$

$$m \cdot (u_3 - u_1) = Q + W$$

$$q = (u_3 - u_1) - w$$

Per il calcolo del calore trasferito si rende necessario definire l'energia interna nel punto 3, essendo (dalla tabelle termodinamiche) $v_{l3} = 1,091 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right]$ e $v_{v3} = 0,3924 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right]$, $u_{l3} = 631,4 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right]$ e $u_{v3} = 2557,7 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right]$

$$x_3 = \frac{v_3 - v_{ls3}}{v_{vs3} - v_{ls3}} = \frac{0,1944 - 0,091 \cdot 10^{-3}}{0,3924 - 0,091 \cdot 10^{-3}} = 0,49 \quad u_3 = u_{ls} + x_3 \cdot (u_{vs} - u_{ls3}) = 1583 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right]$$

$$q_{1-3} = (u_3 - u_1) - w_{1-3} = 1583 - 2957,3 - (137,2) = -1511,5 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right]$$

e quindi calore ceduto dal sistema

BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI

Nel caso di un sistema in cui la sostanza che subisce trasformazioni termodinamiche è allo **STATO LIQUIDO** si possono introdurre una serie di semplificazioni che possono rappresentare un buon compromesso tra errori introdotti dalla semplificazione e rapidità di calcolo. In generale si osserva che il volume specifico (v) e l'energia interna (u) variano debolmente con la pressione. Si può approssimare di assimilare il valore del volume specifico (v) al valore definito in condizioni di liquido saturo

$$v(p, T) = v_{ls}(T)$$

E analogamente:

$$u(p, T) = u_{ls}(T)$$

Restando comunque:

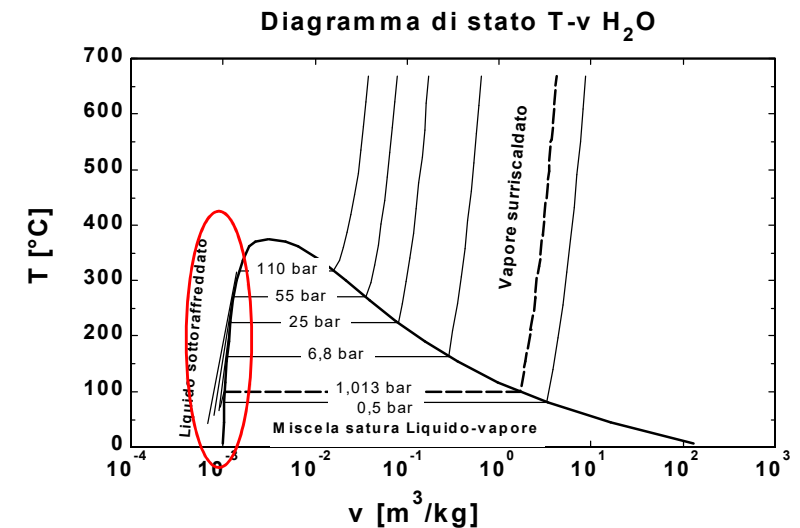
$$h(p, T) = u_{ls}(T) + p \cdot v_{ls}(T)$$

Se si considera il **modello dei fluidi incomprimibili** ovvero si considerano densità e volume specifico (v) costanti e energia interna $u = u(T)$, per l'entalpia se ne deduce:

$$h(p, T) = u(T) + pv$$

Derivando l'espressione dell'entalpia per la temperatura (T) a pressione costante si ottiene:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{d}{dT}(p \cdot v) = \frac{du}{dT}$$



BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI

Ovvero richiamando la definizione di calore specifico a volume costante e di calore specifico a pressione costante:

$$c_p(T) = \frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} = c_v(T) = c(T)$$

Da cui se ne deduce per una generica trasformazione (1-2) (modello fluido incompressibile):

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 c(T) dT \qquad h_2 - h_1 = u_2 - u_1 + v \cdot (p_2 - p_1) = \int_1^2 c(T) dT + v \cdot (p_2 - p_1)$$

Introducendo la ulteriore semplificazione del modello dei fluidi incompressibili di considerare il calore specifico costante, si semplifica ulteriormente il modello rappresentativo delle grandezze termodinamiche che esprimono le quantità di energia come segue (modello fluido incompressibile con calore specifico c costante).

$$u_2 - u_1 = c \cdot (T_2 - T_1)$$

$$h_2 - h_1 = c \cdot (T_2 - T_1) + v \cdot (p_2 - p_1)$$

Nel caso in cui la variazione di pressione del sistema fluido sia trascurabile (modello fluido incompressibile con calore specifico c costante con Δp trascurabile).

$$h_2 - h_1 \approx c \cdot (T_2 - T_1)$$

BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI

Nel caso di un sistema in cui la sostanza che subisce trasformazioni termodinamiche è allo **STATO AERIFORME** si può introdurre quale semplificazione accettabile il **modello dei gas perfetti** che oltre a permettere di esprimere tramite la legge dei gas perfetti il rapporto tra le grandezze termodinamiche elementari, semplifica la determinazione delle grandezze termodinamiche di energia $u=u(T)$ e $h=h(T)$ per una generica trasformazione (1-2):

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v(T) dT$$

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 c_p(T) dT$$

$q_m(T)$

Il calcolo può essere semplificato introducendo il concetto di calori specifici medi della trasformazione generica (1-2) c_p^m e c_v^m :

$$u_2 - u_1 = c_v^m \cdot (T_2 - T_1)$$

$$h_2 - h_1 = c_p^m \cdot (T_2 - T_1)$$

?

essendo:

$$c_v^m = \frac{\int_1^2 c_v(T) dT}{T_2 - T_1}$$

$$c_p^m = \frac{\int_1^2 c_p(T) dT}{T_2 - T_1}$$

L'ulteriore semplificazione del calcolo dei valori medi come media aritmetica dei calori specifici negli estremi ($c_{p,1}$, $c_{p,2}$ o $c_{v,1}$, $c_{v,2}$) di una trasformazione generica (1-2), introduce generalmente errori non trascurabili.

BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI

$$C_p - C_v = R = \frac{R_u}{M}$$



Altrimenti il calcolo del valore medio dei calori specifici viene operato con lo sviluppo in serie di Langen, nel caso anche di miscele di gas, essendo il calore specifico di una generica sostanza aeriforme i-esima rappresentata mediante i coefficienti sperimentali di Langen:

$$C_p = f(T) \quad C_v = f(T) \quad C_p - C_v = R$$

$$c_v^m = \frac{\int_1^2 (a' + bT + cT^2 + \dots) dT}{T_2 - T_1}$$

$$c_p^m = \frac{\int_1^2 (a + bT + cT^2 + \dots) dT}{T_2 - T_1}$$

Gas	MM	a		a		b	
	kg/kmol	kcal/kmol K	kcal/kg K	kcal/kmol K	kcal/kg K	kcal/kmol K ²	kcal/kg K ²
Aria	28.84	6.570	0.228	4.580	0.159	10.38·10 ⁻⁴	3.60·10 ⁻⁵
Idrogeno (H ₂)	2	6.604	3.302	4.624	2.312	10.60·10 ⁻⁴	53.00·10 ⁻⁵
Ossigeno (O ₂)	32	6.600	0.206	4.610	0.144	10.55·10 ⁻⁴	3.30·10 ⁻⁵
Azoto (N ₂)	28	6.610	0.236	4.620	0.165	10.65·10 ⁻⁴	3.80·10 ⁻⁵
Argon (Ar)	40	5.456	0.124	3.476	0.079	0	0
Ossido di carbonio (CO)	28	6.610	0.236	4.620	0.165	10.65·10 ⁻⁴	3.80·10 ⁻⁵
Anidride carbonica (CO ₂)	44	8.750	0.199	6.770	0.154	37.83·10 ⁻⁴	8.60·10 ⁻⁵
Vapor d'acqua (H ₂ O)	18	6.690	0.372	4.720	0.262	42.80·10 ⁻⁴	23.80·10 ⁻⁵
Idrogeno solforato (H ₂ S)	34	6.937	0.204	4.951	0.146	40.05·10 ⁻⁴	11.78·10 ⁻⁵
Metano (CH ₄)	16	6.590	0.410	4.620	0.289	10.58·10 ⁻⁴	6.60·10 ⁻⁵

$$c_{p,i} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + \dots$$

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 (a' + bT + cT^2 + \dots) dT$$

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 (a + bT + cT^2 + \dots) dT$$

$$C_p = C_v + R = a + bT \quad C_v = a + bT$$

BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI

Prendiamo in considerazione una generica miscela di gas, rappresentata mediante il modello dei gas perfetti, la cui massa molare complessiva (MM_{mix}) sarà:

$$MM_{mix} = \frac{m_{tot}}{n_{tot}}$$

Essendo n_i e m_i , rispettivamente, il numero di moli e la massa della i -esima sostanza, n_{tot} e m_{tot} , rispettivamente, il numero di moli e la massa totali della miscela. La frazione molare (x_i) e massica (y_i) della sostanza i -esima sono rappresentate quindi come

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \quad \text{da cui} \quad \sum_i x_i = 1 \quad y_i = \frac{m_i}{m_{tot}} \quad \text{da cui} \quad \sum_i y_i = 1$$

Le variabili termodinamiche della miscela sono tutte definite come media ponderata (molare o massica) delle grandezze delle singole sostanze aeriformi componenti la miscela. Pertanto:

$$a_{mix} = \sum_i y_i \cdot a_i \quad a'_{mix} = \sum_i y_i \cdot a'_i \quad b_{mix} = \sum_i y_i \cdot b_i$$

$$c_{p,mix} = \sum_i y_i \cdot c_{p,i}(T) = a_{mix} + b_{mix}T + c_{mix}T^2 \quad c_{v,mix} = \sum_i y_i \cdot c_{v,i}(T) = a'_{mix} + b_{mix}T + c_{mix}T^2$$

$$h_{2,mix} - h_{1,mix} = \sum_i (h_{2,i} - h_{1,i}) = \sum_i y_i \int_1^2 c_{p,i}(T) dT = \sum_i \int_1^2 y_i \cdot c_{p,i}(T) dT = \int_1^2 c_{p,mix}(T) dT$$

$$u_{2,mix} - u_{1,mix} = \sum_i (u_{2,i} - u_{1,i}) = \sum_i y_i \int_1^2 c_{v,i}(T) dT = \sum_i \int_1^2 y_i \cdot c_{v,i}(T) dT = \int_1^2 c_{v,mix}(T) dT$$

BILANCIO ENERGETICO DI FLUIDI

Una miscela di gas di largo impiego nelle applicazioni termodinamiche di interesse ingegneristico è l'aria, che trova impiego sia per impianti di potenza (circuiti e impianti ad aria compressa) che come fluido termovettore (aria calda-fredda per riscaldamento, essiccamento, umidificazione) che ancora in sistemi di conversione energetica (come fluido comburente in combustioni per trasformazione di energia chimica in energia termica).

Il fluido aeriforme atmosferico è composto da una vasta tipologia di sostanze gassose. Generalmente e con buona approssimazione si prende a riferimento una miscela composta per il 21% da moli di ossigeno (O_2) e per il 79% da moli di azoto (N_2), trascurando le altre componenti. Definiamo i calori specifici dell'aria che si rendono necessari per bilanci energetici.

$$MM_{air} = \frac{m_{tot}}{n_{tot}} = \sum_i \frac{n_i \cdot MM_i}{n_{tot}} = \sum_i x_i \cdot MM_i = x_{O_2} \cdot MM_{O_2} + x_{N_2} \cdot MM_{N_2} = 0,21 \cdot 32 + 0,79 \cdot 28 = 28,84 [kg/kmol]$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \quad y_i = \frac{m_i}{m_{tot}} = \frac{n_i \cdot MM_i}{\sum_i n_i \cdot MM_i} = \frac{x_i \cdot MM_i}{\sum_i x_i \cdot MM_i}$$

$$y_{O_2} = \frac{x_{O_2} \cdot MM_{O_2}}{x_{O_2} \cdot MM_{O_2} + x_{N_2} \cdot MM_{N_2}} = \frac{0,21 \cdot 32}{0,21 \cdot 32 + 0,79 \cdot 28} = 0,233 \quad y_{N_2} = \frac{x_{N_2} \cdot MM_{N_2}}{x_{O_2} \cdot MM_{O_2} + x_{N_2} \cdot MM_{N_2}} = \frac{0,79 \cdot 28}{0,21 \cdot 32 + 0,79 \cdot 28} = 0,767$$

I coefficienti di Langen della miscela aria saranno (ad esempio a_{air})

$$a_{air} = y_{O_2} \cdot a_{O_2} + y_{N_2} \cdot a_{N_2} = 0,233 \cdot 0,206 + 0,767 \cdot 0,236 = 0,229 [kcal/kgK] = 0,959 [kJ/kgK]$$

$$\text{analogamente per } b_{air}, c_{air} \dots \text{ da cui } c_{p,air} = a_{air} + b_{air}T + c_{air}T^2 [kcal/kgK] \text{ o } [kJ/kgK]$$

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il primo principio della termodinamica è una formulazione della Legge della Conservazione dell'Energia, come caso particolare. La sua apparente diversa formulazione per i casi di sistemi chiusi e di sistemi aperti, in realtà deve essere ricondotto al bilancio energetico di un sistema. Facendo riferimento alla forma per sistemi chiusi:

$$\Delta U = W + Q$$

Permette di definire cosa avviene a seguito di trasformazioni termodinamiche, ovvero come si distribuiscono le diverse forme di energia a partire dal concetto di conservazione del valore totale di energia in gioco.

Il Secondo Principio della Termodinamica definisce quali siano le trasformazioni possibili in condizioni reali. In termini ancora più precisi il Secondo Principio della Termodinamica definisce, rispetto al semplice bilancio di primo principio, **il “verso” delle trasformazioni:**

- un corpo generico che si muova sulla base di un contatto radente con una superficie perde energia cinetica per effetto dell'attrito, trasferendo in questo modo energia cinetica del corpo come trasformazione in calore scambiato con la superficie
- un corpo A avente temperatura maggiore di un secondo corpo B trasferisce a questo energia termica (calore) se in contatto termico, con incremento dell'energia interna del corpo B. Il fenomeno inverso, ovvero di trasferimento di calore dal corpo a temperatura inferiore B verso il corpo A come trasformazione dell'energia interna di B non può avvenire

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

I precedenti semplici esempi rappresentano il fatto che a fronte di un equilibrio che regola le trasformazioni ed i trasferimenti di energia secondo le equazioni rappresentative del primo principio della termodinamica, le trasformazioni termodinamiche si possono presentare come irreversibili, ovvero tali che una volta avvenute non possono manifestarsi nella direzione inversa riportando il sistema e l'ambiente alle condizioni originarie.

La violazione del principio di irreversibilità nel sistema delle trasformazioni reali rappresenta la violazione del Secondo Principio della Termodinamica.

Per esprimere i concetti del Secondo Principio della Termodinamica sono necessarie due definizioni: la definizione di Sorgente Termica e la definizione di Macchina Termica:

Sorgente Termica (o sorgente di calore): corpo che ha la proprietà di scambiare calore con l'esterno senza variare la sua temperatura. Una sorgente termica rappresenta un sistema ideale, che in realtà è possibile raggiungere con buona approssimazione per sistemi aventi capacità termica tendente ad infinito (come il mare o l'atmosfera), o adeguatamente termostatati, quindi grazie ai quali è possibile ripristinare una variazione di temperatura con uno scambio di energia terza, ovvero nelle fasi di trasformazione dello stato di aggregazione fisica

Macchina Termica: dispositivo (o sistema) in grado di ricevere energia termica dall'esterno (scambio con l'ambiente) restituendo, con una trasformazione ciclica, tutta o parte dell'energia termica assorbita sotto forma di lavoro

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il secondo principio della termodinamica ha particolare interesse in campo ingegneristico nelle trasformazioni energetiche da parte delle macchine termiche in grado di trasformare una o più forme di energia in una forma derivata di particolare utilità per fini antropici (ad esempio per compiere un lavoro o per fornire energia termica (con definite caratteristiche) utile in processi di trasformazione manifatturieri).

Un esempio di macchine termiche di largo impiego sono le “**Centrali a Vapore**”, rappresentate da una serie di dispositivi o sottosistemi che complessivamente sfruttano l’energia ceduta da un combustibile (per combustione) ad una massa di liquido (generalmente acqua) trasformata in vapore, impiegando quindi il vapore per fornire energia cinetica di rotazione ad una turbina che può essere a sua volta trasformata, in caso, in energia elettrica.

Un altro esempio di macchina termica largamente impiegata è il “**Motore a Combustione Interna**” (tra i quali si possono distinguere i più applicati ciclo Otto e ciclo Diesel). Il Motore a Combustione Interna sfrutta l’energia termica liberata in un processo di combustione che avviene all’interno di un cilindro che viene trasformata in energia cinetica trasferita ad un pistone mobile allocato nel cilindro stesso, trasformata a sua volta in energia cinetica di rotazione attraverso un particolare cinematismo corrispondente al manovellismo di spinta (o meccanismo meccanico biella-manovella).

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

La rappresentazione di una macchina termica reale è riportata schematicamente in figura. Un meccanismo in grado di scambiare energia termica (Q_h) con una sorgente “calda” a temperatura T_h trasformando parte dell’energia assorbita in lavoro (W_{macch}) ovvero in lavoro compiuto dal sistema. Trattandosi di un ciclo termodinamico sarà $U_i = U_f$ ovvero $\Delta U = 0$ e valendo il primo principio della termodinamica durante un ciclo avremo:

$$W + Q_{\text{tot}} = 0$$

ovvero

$$|W| = |Q_{\text{tot}}|$$

dove con Q_{tot} si indica la somma delle energie termiche scambiate

$$W = -Q$$

La macchina compie il lavoro W_{macch} .

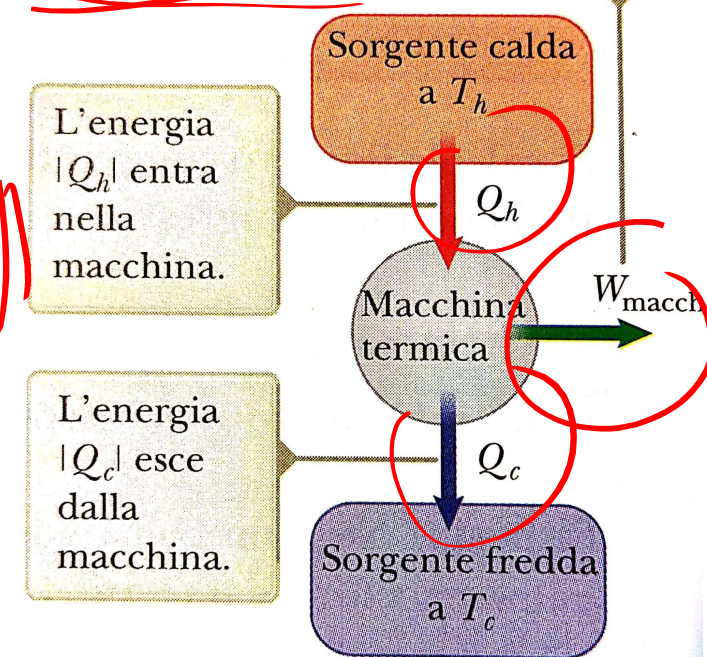
Se immaginiamo, secondo lo schema riportato, che non tutta l’energia termica Q_h sia trasformata in lavoro, si avrà uno scambio di energia termica Q_c scambiato con una sorgente “fredda” a temperatura T_c tale che

$$|Q_{\text{tot}}| = |Q_h - Q_c|$$

$$W_{\text{macch}} = - (Q_h - Q_c)$$

Nel caso in cui il sistema complessivamente assorba energia termica ($Q_{\text{tot}} > 0$) la macchina compirà lavoro ($W_{\text{macch}} < 0$).

Nel caso in cui il sistema complessivamente ceda energia termica ($Q_{\text{tot}} < 0$) la macchina subirà un lavoro ($W_{\text{macch}} > 0$).



SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Per una macchina termica è possibile introdurre il concetto di rendimento η (o efficienza termica) come il rapporto tra il lavoro scambiato (W_{macch}) rispetto all'energia termica scambiata con la sorgente a temperatura superiore (Q_h).

$$\eta = \frac{|W_{macch}|}{|Q_h|} = \frac{|Q_h| - |Q_c|}{|Q_h|} = 1 - \frac{|Q_c|}{|Q_h|} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{Q}{Q_h} = 1$$

Il rendimento di una macchina termica può quindi essere rappresentato in termini pratici come la misura del “lavoro utile” prodotto rispetto al “costo energetico” della macchina (energia termica scambiata con la sorgente a temperatura superiore). Tale rendimento assume il valore massimo pari al valore unitario (rendimento percentuale pari al 100%) solo se $Q_c=0$, ovvero se la macchina è in grado di trasformare tutta l'energia termica scambiata in lavoro.

Le macchine reali hanno rendimento sempre inferiore al valore unitario secondo l'enunciato del **Secondo Principio della Termodinamica di Kelvin-Planck**

“E' impossibile costruire una macchina termica che, operando in un ciclo, produca come unico effetto un assorbimento di energia da una sorgente e la produzione di una uguale quantità di lavoro”

Handwritten notes: W_{macch} and Q_h

Questo enunciato postula che il funzionamento di una macchina termica reale necessita di una cessione di energia termica ad una sorgente “fredda” secondo lo schema visto

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Al concetto di macchina termica “reale”, ovvero che rispetta l’enunciato di Kelvin-Planck del secondo principio, si contrappone il concetto di **macchina “perfetta”**, ovvero di quella macchina in grado di produrre un lavoro scambiando energia termica (trasferimento di calore) con una sola sorgente. Tale macchina è irrealizzabile.

Si prenda in considerazione un gas perfetto ($U=f(T)$) che sottoposto a scambio di lavoro e calore compie una trasformazione isoterma. Dal primo principio della termodinamica discende che:

$$\Delta U = W + Q \quad \Rightarrow \quad W + Q = 0$$

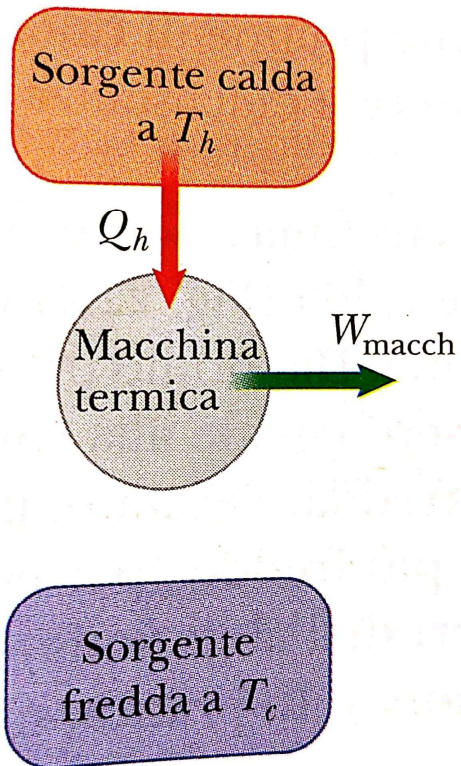
Quindi applicando il primo principio si può dedurre che sia possibile trasformare tutta l’energia termica scambiata in lavoro.

Il secondo principio permette di affermare che questo è possibile a patto che

$$Q = Q_h - Q_c$$

ovvero che a fronte di energia assorbita Q_h vi sia anche energia termica ceduta Q_c . Rendendo così possibile la produzione di lavoro ma con “prezzo energetico” pari al calore ceduto.

Una macchina termica irrealizzabile



SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Si prenda ad esempio una macchina reale come un ciclo a vapore di conversione di energia meccanica. La macchina è costituita da due sezioni di scambio di energia termica (calore) con due sorgenti una di alta temperatura (bruciatore di caldaia che mantiene costante la temperatura della sorgente) da cui il sistema preleva una quantità di energia Q_h ed una di bassa temperatura (condensatore) alla quale cede un calore Q_c . Lo schema comunque semplificato del processo mostra la sezione dove si ha la conversione in energia cinetica e quindi meccanica W_{macch} (sezione di turbina) ad opera del vapore che si è prodotto nella caldaia e una sezione di

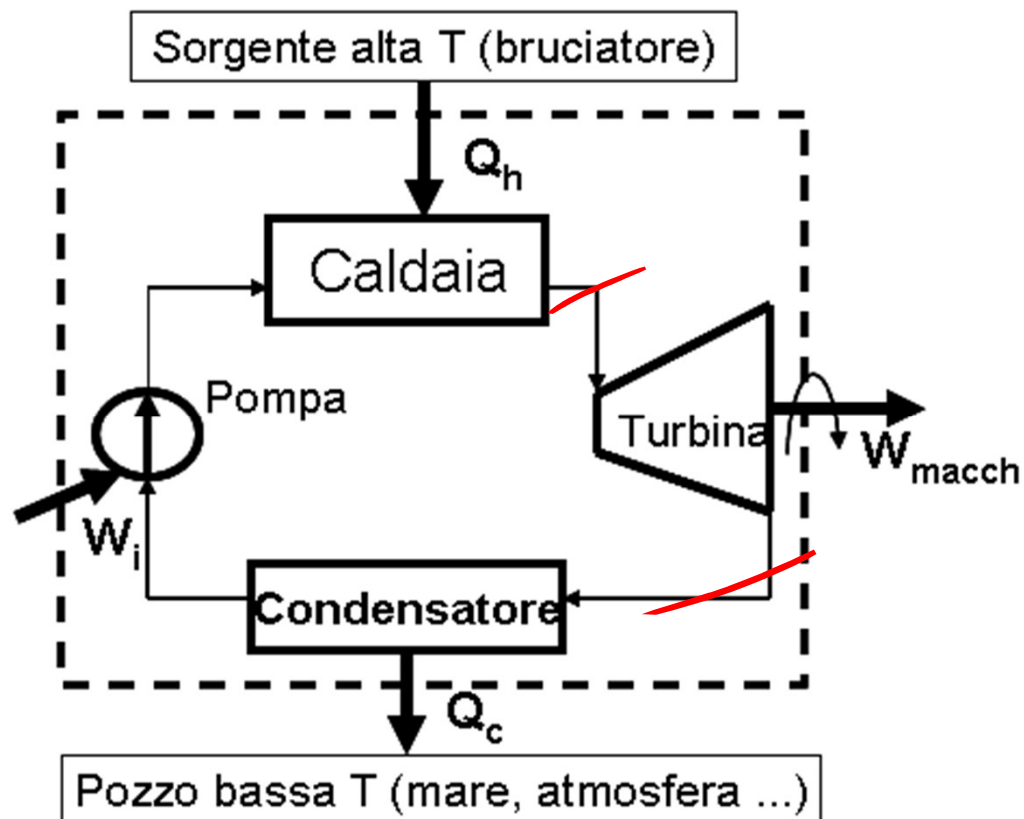
cessione di lavoro al sistema W_i , dove una pompa fornisce il lavoro necessario per innalzare la pressione del fluido che evolve nel ciclo acqua-vapore.

Per fare in modo che il processo costituisca un ciclo termodinamico lo stato finale del fluido dovrà essere riportato alle condizioni iniziali di liquido alle condizioni di pressione e temperature tali da avere:

$$p_f = p_i \quad \text{e} \quad T_f = T_i$$

Per il primo principio varrà:

$$\Delta U = 0 \quad \Rightarrow \quad \Sigma W + \Sigma Q = 0$$



$$V = \frac{w}{\rho}$$

$$\frac{V}{\rho} = \frac{w}{\rho^2}$$

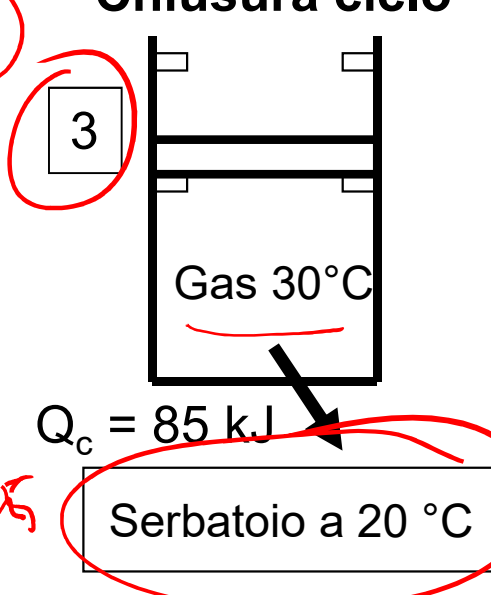
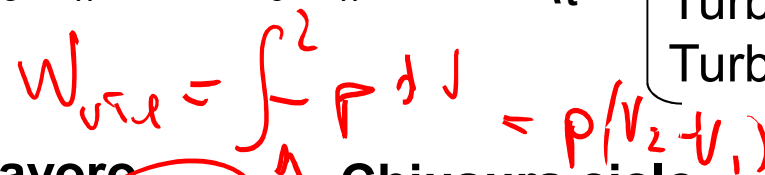
e che: conf



col

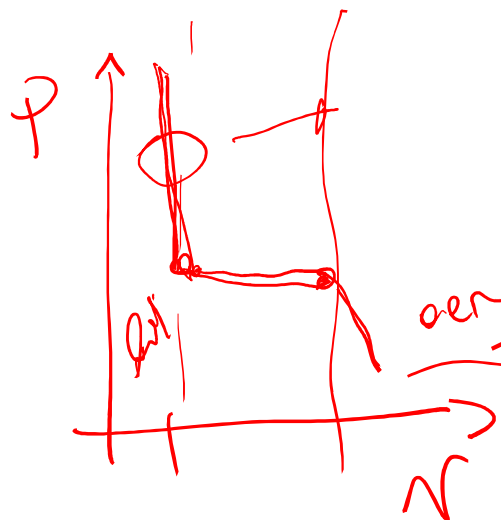
del
- 25 %

0/



$\eta_t = 1$ se fosse possibile restituire gli 85 kJ del gas a 90°C alla sorgente primaria a 100°C per reimpiegarla (energia di scarico)

$$) \rho_{\tilde{Z}^0 \tilde{Z}^0}^{nn} = C_n / (2 - T_n)$$



$$T = \text{const}$$

isobar

$$PV = nRT$$

$$PV = RT$$

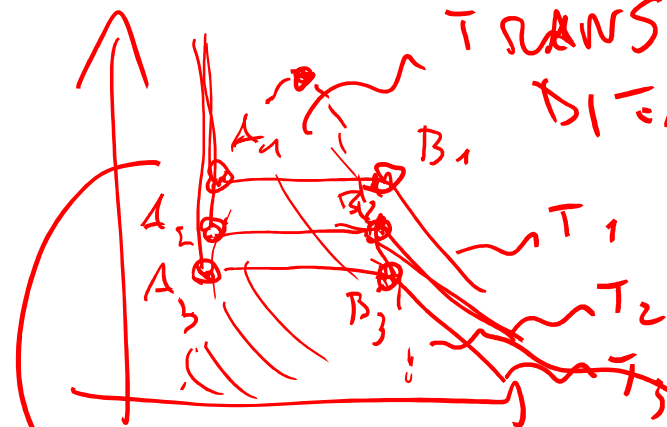
$$X = \frac{m_{\text{vap}}}{m_{\text{tot}}}$$

$$T < T_{ce}$$

TRANSIZING
DISEASE

$A_1, A_2, A_3 = \text{lipid}$

$B_1, B_2, B_3 = \text{enzyme (response!)}$



hypothetical
SET POINTS

VARIOUS
COMBINATIONS

T_1

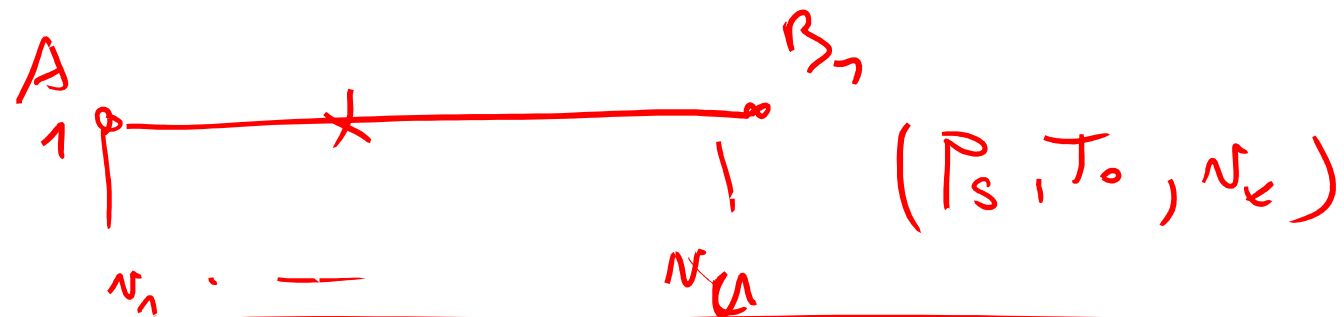
$$A_1 = X_A = 0$$

$$B_1 = X_B = 1$$

liquide (f. incogn) $\rightarrow$ $v \approx v_i$

aeriforme (vapeur) $\rightarrow$ $v = f(T, p)$

trans. de fus $\rightarrow$ $T_0 \Rightarrow p = p_s(T_0)$ ~~$pV = nRT$~~



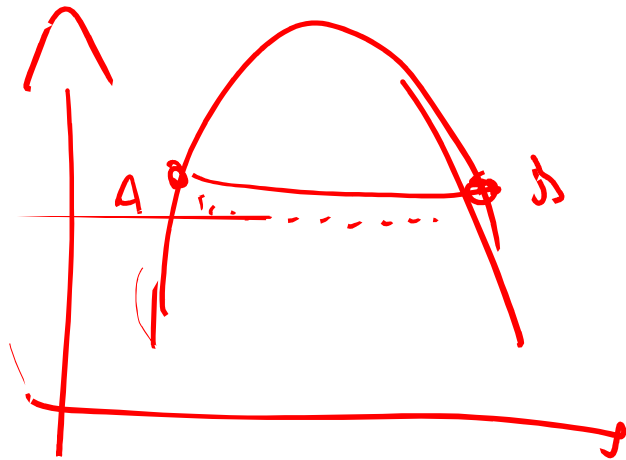
$$N(x) = \cancel{f(T, p)} = f(x) = n_{cs} + x(n_{vs} - n_{cs})$$

tracce di fusione

$$U = U(x) = U_{es}^{(P_0)} + x (U_{us}^{(P_1)} - U_{es}^{(P_1)})$$

$$h = h(x) = h_{es}^{(P_0)} + x (h_{us}^{(P_1)} - h_{es}^{(P_1)})$$

$$0 < x < 1$$



A = liquido netto

B = vapor netto

$$U_A = f(P) = U \text{ per } x = 0$$

$$U_B = f(P) = U \text{ per } x = 1$$

$$h_A = f(P) = h \text{ per } x = 0$$

$$h_B = f(P) = h \text{ per } x = 1$$

$$U = U(T)$$

$$h = h(T, p)$$

Experiments

$$n = \text{const}$$

$$dU = U(T) = C(T) dT$$

$$C = \text{const}$$

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 C dT = C(T_2 - T_1)$$

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 dh = \int_1^2 dU + p dV + v dp =$$

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 C(T) dT + v(p_2 - p_1)$$

$$\Rightarrow v \approx p_2 = p_1$$

$$\text{at } p_2 = p_1 \quad h_2 - h_1 = U_2 - U_1 = C(T_2 - T_1)$$

GAS

$$pV = RT$$

$$u = u(T) \Rightarrow du = du(T) = c_v(T) dT$$

$$h = h(T) \Rightarrow dh = c_p(T) dT$$

$$1 \rightarrow 2 \quad \Delta u = u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v(T) dT$$

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \int_1^2 c_p(T) dT$$

$$c_p(T) = a' + bT + cT^2 \quad -$$

$$c_p(T) = a + bT + cT^2$$

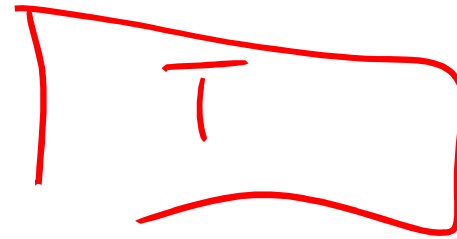
$$c_p - c_v = \underline{\underline{R_u / \mu_n}}$$

$$dh = c_p(T) dT$$

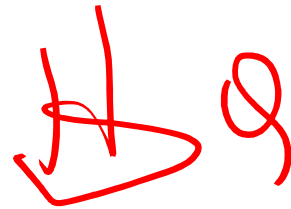
$$\underline{h_2 - h_1} = \int_1^2 (a + bT + cT^2) dT =$$

$$\underline{C_p = \text{const}} \rightarrow \underline{\Delta h = h_2 - h_1 = C_p(T_2 - T_1)}$$

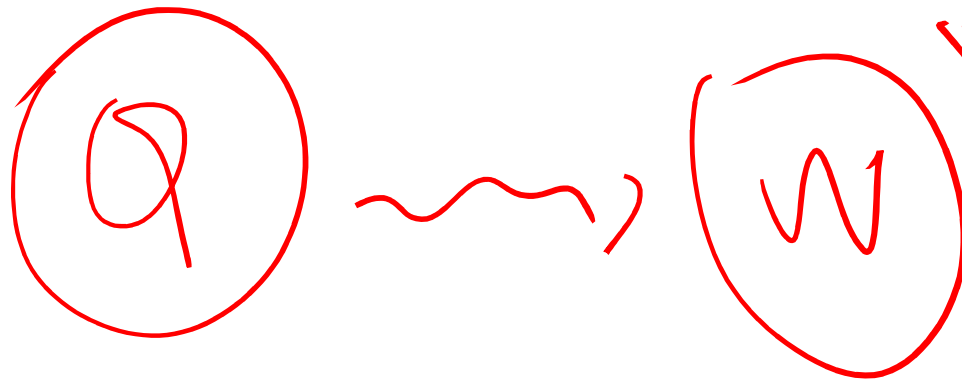
Large Turbine



$$Q \neq 0$$

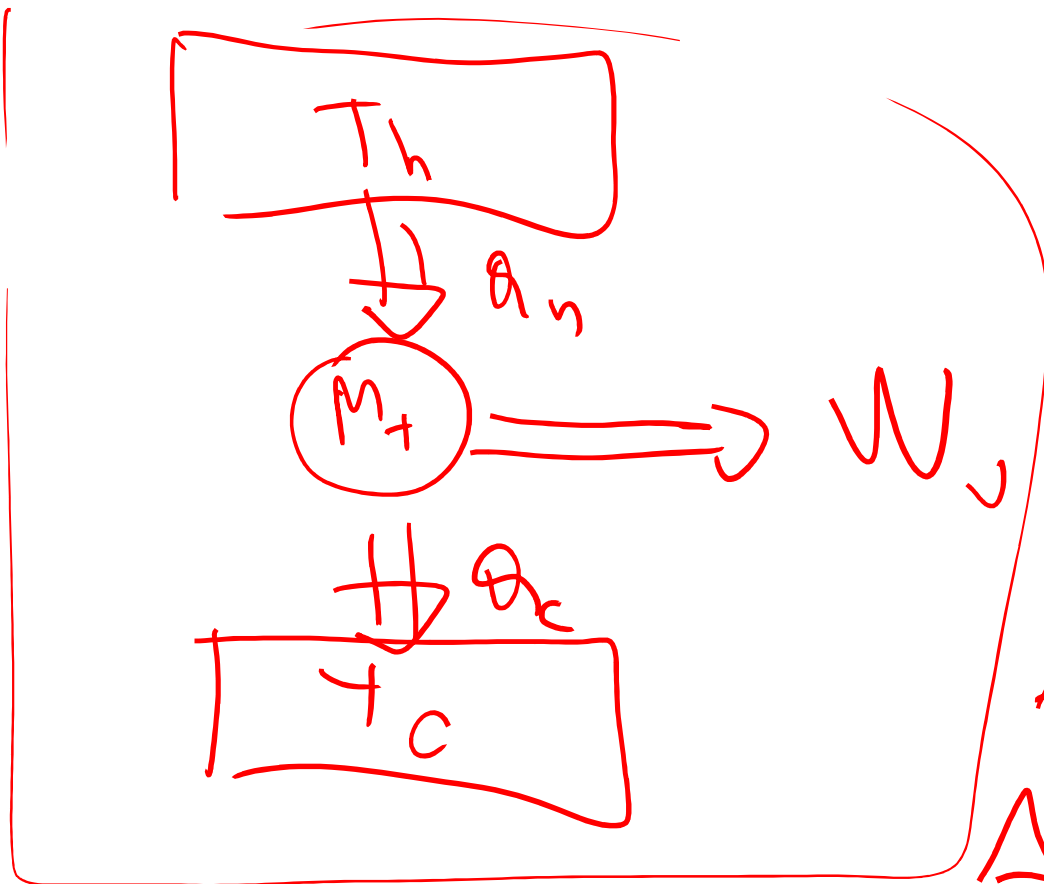


$$\Delta T = 0$$



$$C \rightarrow \infty$$

meccanica Turbine $\rightarrow$ meccanica albero
 $i \rightarrow f$
 $P_i = P_f$ $T_i = T_f$ $N_i = N_f$
 $U_i = U_f$ $M_i = M_f$



$$\eta_{\pi_T} = \frac{W_u}{Q_h} =$$

$$\Delta U_c = 0$$

$$\Delta U = \sum W + \sum Q$$

$$\Delta U_c = 0 = -|W_u| + |Q_h| - |Q_c|$$

$$|W_u| = |Q_h| - |Q_c|$$

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA



RIASSUMENDO

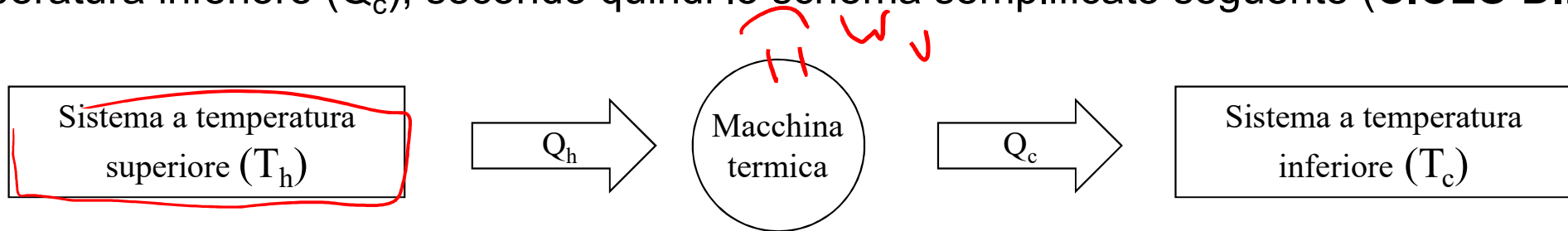
Il solo bilancio energetico derivante dal principio di conservazione dell'energia (di cui il primo principio della termodinamica è una espressione) non permette di definire le direzioni spontanee di una trasformazione (o di un processo). Inoltre i processi possono essere molto rapidi (come un processo di combustione) oppure molto lenti (come un processo di ossidazione di un materiale ferroso).

Grazie al secondo principio è possibile ottenere una serie di elementi fondamentali per la interpretazione dei fenomeni termodinamici:

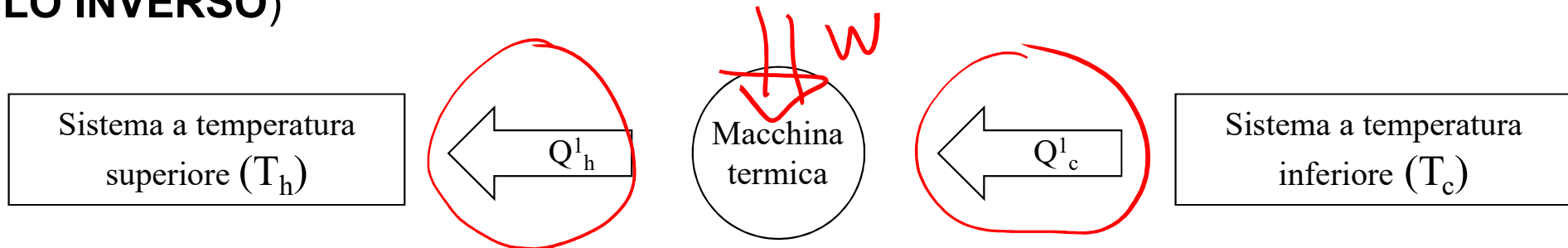
- la definizione della direzione del processo
- la definizione delle massime prestazioni tecniche di un ciclo termico
- valutare i fattori che impediscono di raggiungere i livelli massimi di prestazioni
- definire una scala di temperatura termodinamica indipendente dalle caratteristiche termometriche

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

In una macchina termica il trasferimento di energia termica con le sorgenti a temperatura superiore ed inferiore avviene naturalmente nella direzione che vede il calore ceduto dal sistema (o sorgente) avente temperatura maggiore (Q_h) verso il sistema (o sorgente) avente temperatura inferiore (Q_c), secondo quindi lo schema semplificato seguente (**CICLO DIRETTO**).



Considerando sempre le stesse due sorgenti, il caso inverso (ciclo termodinamico inverso) è quello nel quale gli scambi di energia termica Q_h^1 e Q_c^1 avvengono secondo lo schema riportato (**CICLO INVERSO**).



Questo ciclo può avvenire ma non per via naturale: ovvero si rende necessario di fornire energia sotto forma di lavoro al sistema perché si possa realizzare tali condizioni di ciclo.

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il ciclo inverso della macchina termica chiamato anche “Pompa di Calore” o “Ciclo Frigorifero” può essere rappresentato come un processo in cui a fronte di un lavoro assorbito dal sistema (W), questo è in grado di sottrarre energia termica (Q_c) da una sorgente a temperatura inferiore con il risultato di cedere energia termica (Q_h) alla sorgente a temperatura superiore.

$$\Delta U_c = 0$$

Avendo così schematizzato la pompa di calore è possibile applicare il primo principio della termodinamica al ciclo

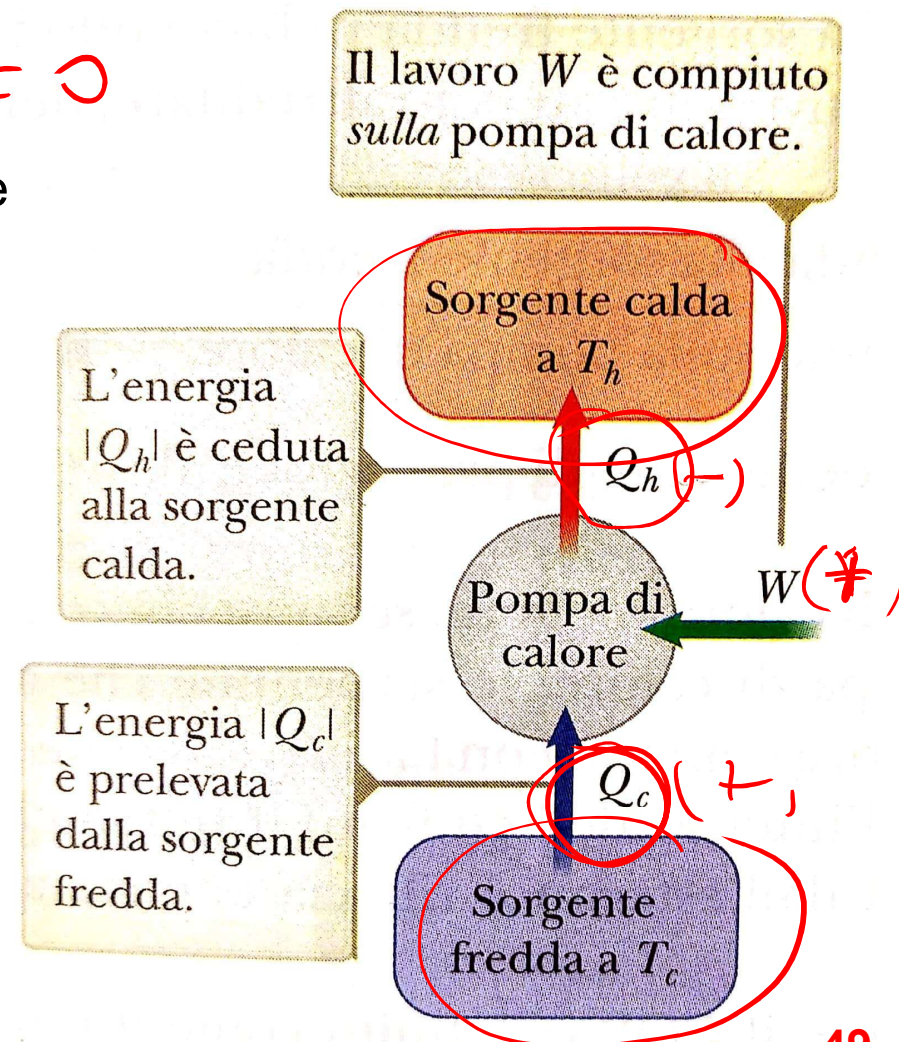
$$\Delta U = W + Q \Rightarrow W - Q_h + Q_c = 0$$

da cui se ne deduce

$$Q_h = W + Q_c$$

ovvero a fronte di una quantità Q_c di calore sottratto alla sorgente a temperatura inferiore per effetto del lavoro W compiuto sulla pompa di calore, alla sorgente a temperatura superiore viene trasferito la quantità sommatoria della energia termica e del lavoro assorbite

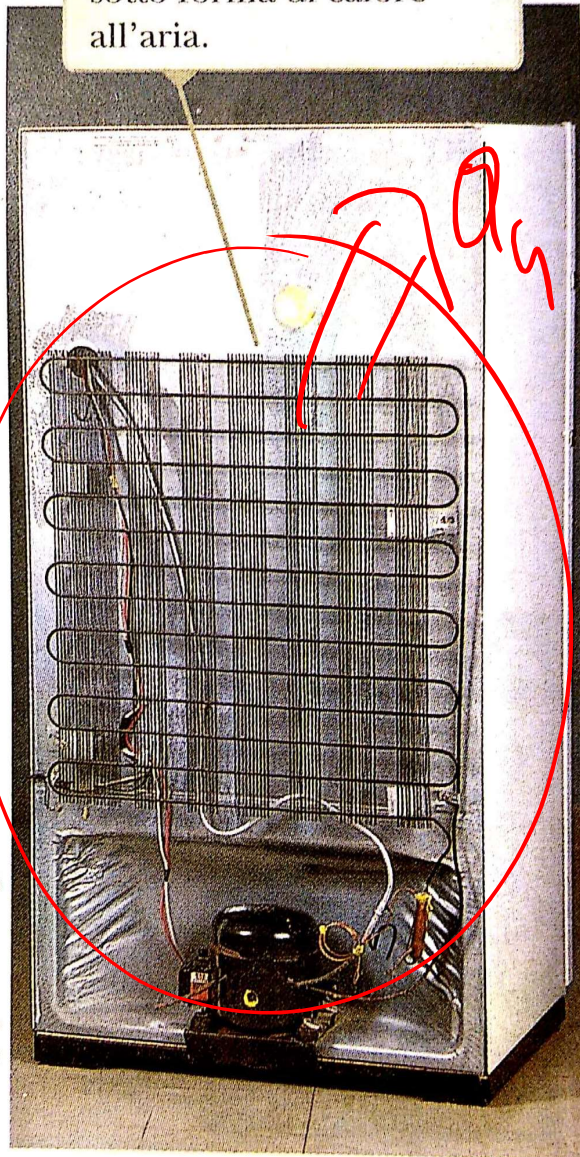
Si parla di ciclo frigorifero se l'utilità è sottrarre Q_c
Si parla di pompa di calore se l'utilità è trasferire Q_h



SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA



Le serpentine sul retro del frigorifero trasferiscono energia sotto forma di calore all'aria.

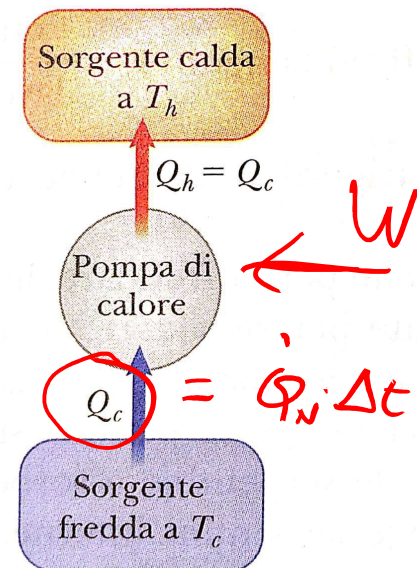


Se prendiamo ad esempio un comune frigorifero si può individuare nel consumo elettrico assorbito dalla macchina frigorifera il lavoro scambiato con l'ambiente e nel serpentino di scambio termico (solitamente presente sul retro della macchina) l'unità dove sono trasferite all'aria ambiente (sorgente a temperatura superiore) l'energia termica Q_h , con il risultato "utile" di sottrarre una quantità di calore Q_c al volume per il quale sono mantenute costanti le condizioni di temperatura (sorgente a temperatura inferiore).

La **pompa di calore o macchina frigorifera perfetta** è quella che produce l'effetto utile di trasferimento di energia termica dalla sorgente avente temperatura inferiore in assenza di lavoro ($W = 0$), ovvero con trasferimento alla sorgente a temperatura superiore dell'intera quantità di energia sottratta ($Q_h = Q_c$).

Tale macchina è irrealizzabile.

Pompa di calore irrealizzabile



$$Q = \frac{Q_c}{x} \Delta T \quad k \geq 0 \quad \boxed{Q_c} \quad Q_h$$

$$Q_h = Q_c + W$$

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

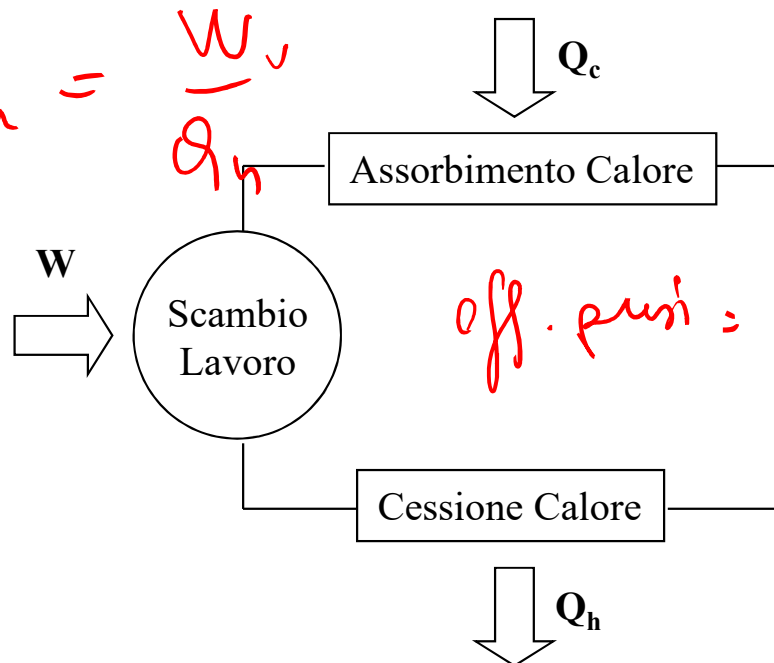
Il processo di pompa di calore (o ciclo frigorifero) perfetta è irrealizzabile sulla base dell'**Enunciato del Secondo Principio della Termodinamica di Clausius**

“E' impossibile costruire una macchina ciclica il cui unico effetto sia il trasferimento continuo di energia sotto forma di calore da un corpo ad una determinata temperatura ad un altro corpo a temperatura più alta senza fornire alla macchina energia nella forma di lavoro”

L'efficienza di una pompa di calore viene descritta in termini di uno scalare detto Coefficiente di Prestazione (COP).

Potendo in teoria la pompa di calore svolgere funzioni distinte operando su un determinato sistema sia in **raffreddamento** (sottrazione di calore) che in **riscaldamento** (cessione di calore)

il coefficiente di prestazione assume valori diversi a seconda che il ciclo operi nelle due condizioni, ovvero a seconda dell'effetto utile che si vuole ottenere dal processo



$$\frac{Q_c}{W} = \frac{Q_h}{W} \quad \beta = \text{COP}_{(\text{RAFFR})} = Q_c/W$$

$$\gamma = \text{COP}_{(\text{RISC})} = Q_h/W$$

In raffreddamento una pompa di calore raggiunge un valore $\text{COP}=5\div 6$, mentre in riscaldamento ha un valore tipico di $\text{COP}=4$ per $T_c=-4^\circ\text{C}$

ESEMPI – ciclo frigorifero

1) Passaggio di fase (acqua) mediante ciclo frigorifero

Si prende in considerazione una macchina frigorifera di potenza ($\dot{W}$) pari a 500W avente una efficienza $\beta = \text{COP} = 5$ che viene impiegato per il raffreddamento di una massa di 500g di acqua avente temperatura di 20°C. Si considerano trascurabili le perdite di calore verso l'ambiente esterno. Si calcoli il tempo per il congelamento totale dell'acqua.

(in raffreddamento) $\text{COP} = Q_c / W$

$$\dot{W} = W / \Delta t \Rightarrow \Delta t = W / \dot{W} \Rightarrow \Delta t = Q_c / (\text{COP} * \dot{W})$$

In una trasformazione nella quale una massa di acqua viene portata alle condizioni di passaggi di fase e quindi completamente portata allo stato di ghiaccio

$$Q_c = Q_{\text{H}_2\text{O}} = m * c * \Delta T + \lambda * m$$

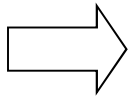
$$m = 0,5 \text{ [kg]} \quad c = 4186 \text{ [J/kg}^\circ\text{C]} \quad \lambda = 3,33 * 10^5 \text{ [J/kg]}$$

$$\Delta t = m * (c * \Delta T + \lambda) / (\text{COP} * \dot{W}) = 0.5 \text{ [kg]} * (4186 \text{ [J/kg}^\circ\text{C]} * 20 [^\circ\text{C}] + 3,33 * 10^5 \text{ [J/kg]}) / (5 * 500 \text{ [J/s]})$$

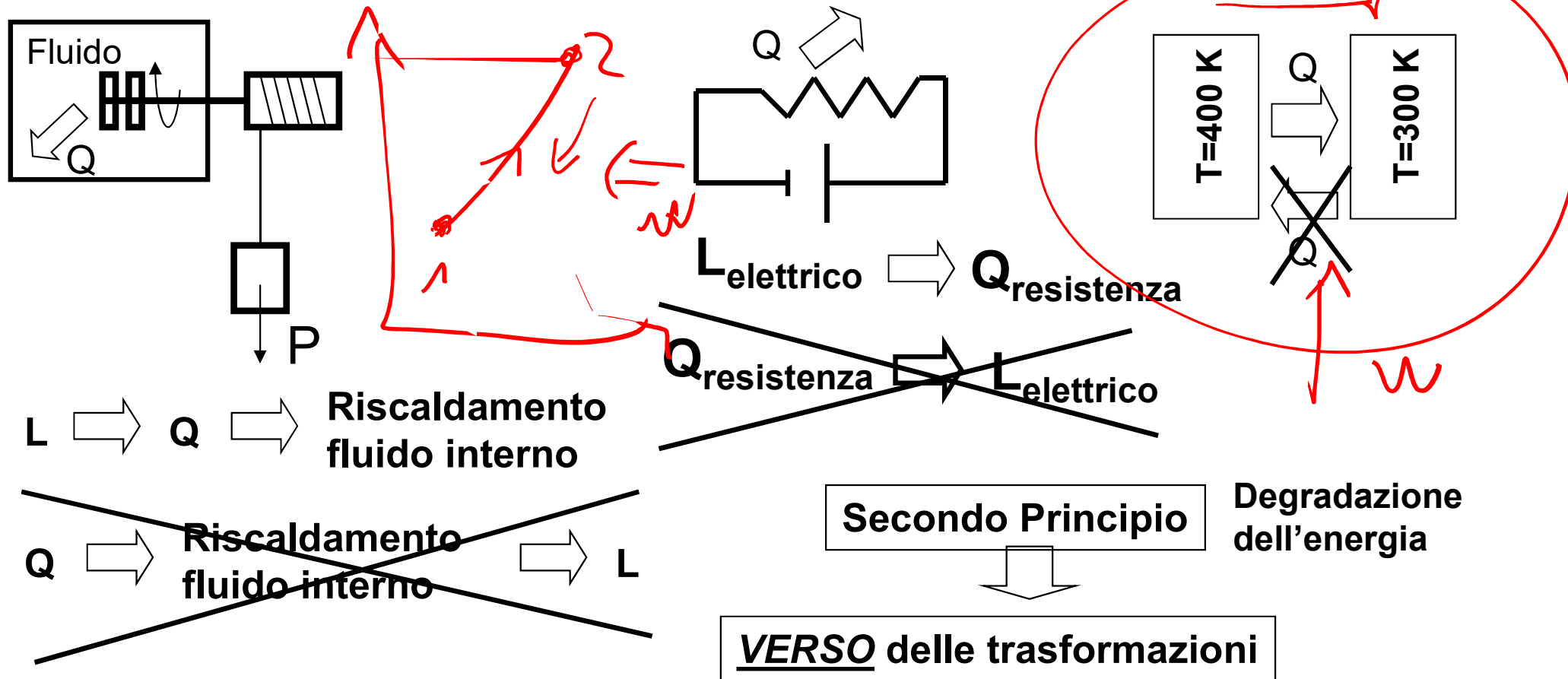
$$\Delta t = 0.5 \text{ [kg]} * (4186 * (20) \text{ [J/kg]} + 3,33 * 10^5 \text{ [J/kg]}) / (2500 \text{ [J/s]}) = 83,5 \text{ [s]}$$

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Primo Principio



Conservazione dell'energia, equivalenza fra varie forme di energia e di trasferimento di energia (calore-lavoro)
Non dice niente sul VERSO di una trasformazione (ad es. possibilità di trasferire calore da un corpo più caldo ad uno più freddo o viceversa)



SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il Secondo Principio della Termodinamica postula la distinzione tra processi reversibili e processi irreversibili. Si definisce quindi un **Processo (o Trasformazione) Reversibile**:

“quello che subisce un sistema che, passando attraverso successivi stati di equilibrio, può essere ricondotto allo stato iniziale lungo lo stesso percorso della linea di trasformazione che rappresenta i punti di equilibrio”

Nel caso contrario, ovvero se queste condizioni per una determinata trasformazione non sono soddisfatte (trasformazione inversa per successivi stati di equilibrio e ritorno alle condizioni originarie), si dice che la trasformazione è irreversibile.

Tutte le trasformazioni naturali/reali sono irreversibili. Taluni processi reali pur non essendo definibili come reversibili, possono però avere condizioni tali da essere considerati “quasi reversibili”. In modo particolare se le trasformazioni avvengono in modo molto lento (tanto che uno stato si trovi molto vicino allo stato di equilibrio), allora si può approssimare la trasformazione reale ad una trasformazione reversibile.

Fenomeni reali di tipo dissipativo (e non conservativi) quali i moti turbolenti dei corpi fluidi e gli attriti nei contatti tra corpi solidi trasformano energia cinetica in trasferimento di energia termica, ovvero in variazione dell'energia interna del sistema. Tali fenomeni tipici dello studio della fisica dinamica (dei solidi e dei fluidi) in modo particolare non garantiscono la reversibilità delle trasformazioni. I processi spontanei non permettono di riportare le condizioni di sistema e ambiente allo stato iniziale.

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Le trasformazioni reali sono chiaramente irreversibili, perché il ripristino delle condizioni originarie non è possibile a causa della presenza di **effetti dissipativi interni od esterni** al sistema (**irreversibilità interne** o **irreversibilità esterne**, così classificabili in base al fatto che esse possano aver luogo nel sistema o nell'ambiente (per effetto dell'interazione del sistema con l'esterno)).

Questi effetti dissipativi sono di varia natura, ma i più comuni - almeno nel campo della termodinamica – possono essere individuati nei seguenti:

- a) le dissipazioni a seguito di attrito meccanico (coefficiente di attrito tra solidi) o fluidodinamico (effetti connessi alla viscosità in regime di moto di un fluido)
- b) lo scambio termico, che in condizioni reali necessita, per avere luogo, di una differenza finita di temperatura
- c) le trasformazioni chimiche - nel caso di sistemi a composizione variabile, ovvero *reattivi* - che trasformano un insieme di reagenti in un insieme di prodotti con effetti energetici connessi

Le trasformazioni (o processi o fenomeni) reversibili richiederebbero per compiersi tempi infiniti: è evidente infatti che in tal caso le dissipazioni meccaniche o fluidodinamiche tenderebbero a zero, come sarebbe possibile scambiare grandi quantità di calore con piccolissime differenze di temperatura, e per i sistemi reattivi si potrebbe far avvenire la reazione in modo così lento da garantire una effettiva successione di stati termodinamici con differenze infinitesime tra due stati contigui.

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$$T = \text{cost} \Rightarrow U = f(T)$$

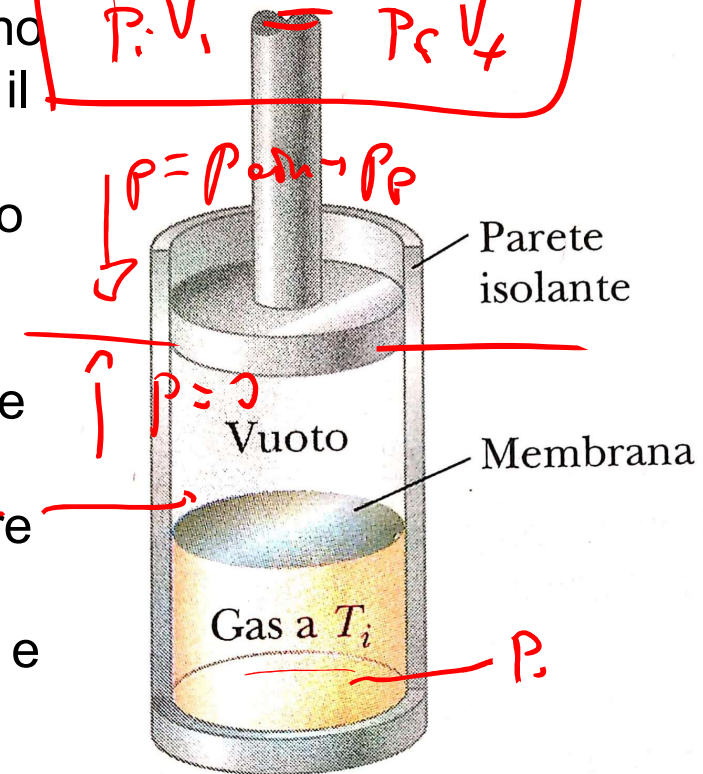
$$T_f = T_i$$

$$\int_i^f -p dV = 0 = W_s \quad Q = 0 \quad \Delta U = 0$$

Come esempio di una trasformazione di cui si voglia valutare la «reversibilità» si prenda in considerazione la espansione libera e adiabatica di un gas. Si consideri un cilindro (perfettamente adiabatico) il cui volume è diviso da una membrana in due porzioni, di cui una contenente un gas e l'altra perfettamente assimilabile allo stato di vuoto. Se immaginiamo, rispetto allo stato iniziale appena descritto (in cui il gas ha temperatura T_i), di praticare un foro sulla membrana, si osserva che il gas si distribuisce in modo omogeneo in tutto il volume secondo un processo fisico di espansione libera con una variazione del volume occupato dal gas. Durante questa trasformazione non si osservano movimenti del pistone e pertanto il sistema (volume che contiene il gas) non scambia né calore (in ragione della adiabaticità del contorno) né lavoro con l'ambiente che, quindi, non modifica il suo stato. Dal primo principio discende che non si ha variazione di energia interna del gas (quindi $T_f = T_i$).

Di contro il sistema ha subito modifiche, per effetto delle modifiche delle sue grandezze di stato ($p \cdot V = \text{cost}$). Perché la trasformazione sia reversibile è necessario poter portare il sistema allo stato iniziale, ma per fare questo sarà necessario scambiare con l'esterno lavoro (di compressione) per tornare a p_i e di calore per riportare la temperatura del gas al valore T_i ad esito della predetta compressione.

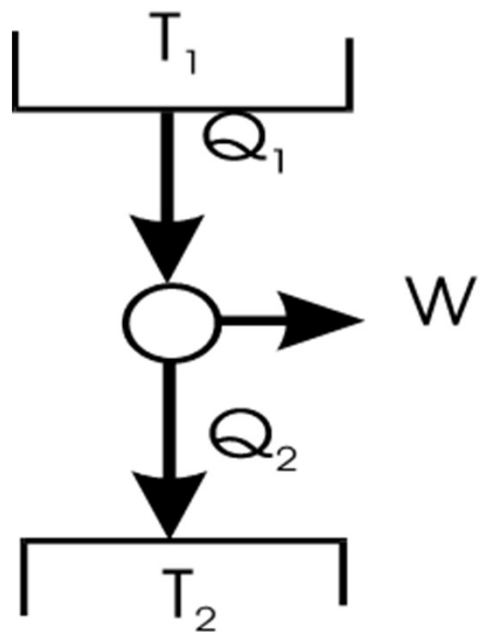
Questo però contraddicendo il principio di invarianza dello stato rispetto all'ambiente esterno. **56**



SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Sadi Carnot determinò le condizioni teoriche per ottenere una macchina che operasse in maniera ciclica in condizioni di completa reversibilità esterna ed interna.

E' facile riconoscere dall'enunciato di Kelvin-Planck del secondo principio che una tale macchina deve - per produrre lavoro W - interagire con almeno due sorgenti, una calda ed una fredda.



Per aversi reversibilità, tali interazioni termiche devono avere luogo con differenza di temperatura infinitesima tra sorgente e sistema. Le due trasformazioni di scambio termico sono perciò a temperatura costante (isoterme).

Il passaggio del sistema tra le due temperature (individuate dalle sorgenti) deve avvenire senza scambiare calore (trasformazioni adiabatiche) e senza irreversibilità per attrito (meccanico o fluido).

Il **teorema di Carnot** afferma che tra tutte le macchine operanti in maniera ciclica interagendo con le due sorgenti assegnate, il massimo rendimento compete a quella che opera in maniera internamente ed esternamente reversibile, in quanto per tale

macchina le dissipazioni di qualsiasi natura sono assenti. Un **ciclo** sarà reversibile se non presenta irreversibilità interne e se lo scambio di calore tra il sistema e l'ambiente (sorgenti termiche) avviene in condizioni reversibili. Tali condizioni si verificano con un passaggio da T_h a T_c adiabatiche e se gli scambi di calore avvengono con trasformazioni isoterme.

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} \neq 0$$

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Dimostrazione Teorema di Carnot. Dalla distinzione tra trasformazioni reversibili e irreversibili, discende la definizione della macchina termica ideale, ovvero di quella macchina termica in grado di operare in un ciclo ideale completamente reversibile.

Il ciclo completamente reversibile che una macchina termica compie si definisce ciclo di Carnot e la macchina termica che lo compie viene definita macchina di Carnot (o macchina ideale).

Prese in considerazione due sorgenti, tra le infinite macchine termiche che elaborano un ciclo termodinamico, la Macchina di Carnot è quella in grado di garantire la massima efficienza.

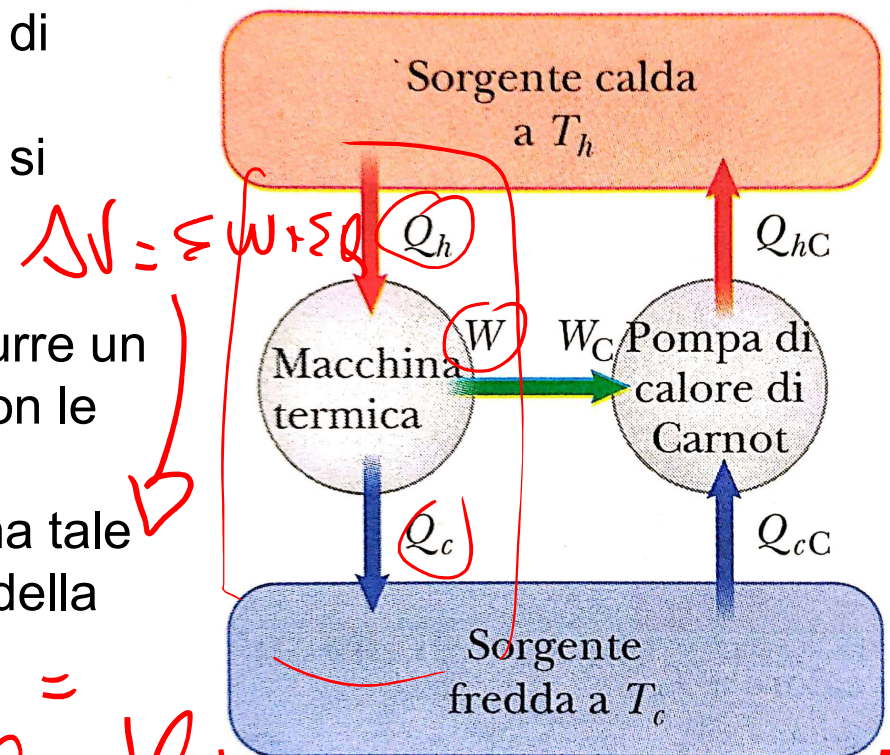
Qualsiasi macchina reale (che opera trasformazioni irreversibili) avrà un rendimento inferiore alla macchina di Carnot corrispondente.

Per dimostrare la massimizzazione del rendimento che si ottiene con una macchina di Carnot si considera due macchine di cui una di Carnot che opera sul ciclo inverso di una macchina termica reale in grado di produrre un lavoro W scambiando calore Q_h e Q_c rispettivamente con le sorgenti a temperatura superiore ed inferiore.

Si suppone che esista per assurdo una siffatta macchina tale che il suo rendimento (η_m) sia superiore al rendimento della macchina di Carnot corrispondente (η_c)

$$\eta_m = W/Q_h > \eta_c = W_c/Q_c^c$$

$$\Delta U_m = 0 = -W + Q_c + Q_h = 0$$



SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

La definizione della Macchina di Carnot postula che sia possibile avere un ciclo inverso perfettamente reversibile rispetto al ciclo della generica macchina reale considerata che indichiamo come Pompa di Calore di Carnot operante tra le due sorgenti scambiando una quantità di energia termica Q_h^c e Q_c^c .

Per definizione quindi si può affermare che essendo la Pompa di Calore di Carnot la macchina inversa della macchina reale considerata sia

$$W_c = -W$$

$$\Delta U_c \stackrel{\text{POMPA DI CALORE}}{=} W_c + Q_c^c - Q_h^c \Rightarrow$$

Della macchina di Carnot se ne considera adesso il rendimento in ciclo diretto:

$$\eta_c = W_c / Q_h^c \Rightarrow \eta_c = W / Q_h^c$$

$$\Delta U_c = \oint W + \oint Q$$

Comparando i due rendimenti abbiamo assunto che

$$\eta_m > \eta_c \Rightarrow W / Q_h > W / Q_h^c \Rightarrow 1 / Q_h > 1 / Q_h^c \Rightarrow Q_h^c > Q_h$$

D'altronde dal primo principio della termodinamica applicato ai cicli delle due macchine discendono le seguenti

$$-W - Q_c + Q_h = 0 \Rightarrow$$

$$W_c + Q_c^c - Q_h^c = 0$$

$$W = Q_h - Q_c$$

$$W_c = Q_h^c - Q_c^c$$

$$Q_h^c > Q_h$$

$$Q_h - Q_c = Q_h^c - Q_c^c$$

$$Q_h^c - Q_h = Q_c^c - Q_c$$

ovvero

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Dovendo verificarsi la condizione $Q_h^c > Q_h$ si può evidenziare che

$$Q_h^c - Q_h > 0 \Rightarrow Q_h^c > Q_h$$

e quindi anche

$$Q_c^c - Q_c > 0 \Rightarrow Q_c^c > Q_c$$

Ovvero considerando il sistema composto dalla macchina reale accoppiata al ciclo inverso della macchina di Carnot (Pompa di Carnot) si avrà che tale sistema:

- complessivamente trasferisce alla sorgente a temperatura superiore una quantità di energia termica calore pari a $Q_h^c - Q_h$
- complessivamente preleva dalla sorgente a temperatura inferiore una quantità di energia termica calore pari a $Q_c^c - Q_c$
- non scambia con l'ambiente lavoro essendo per costruzione $W = -W_c$

La combinazione dei due cicli quindi, sulla base dell'ipotesi di avere $\eta_m > \eta_c$ postula che sia possibile avere il trasferimento di energia termica da una sorgente “fredda” ad una sorgente “calda” come unico risultato del ciclo di trasformazioni (ovvero senza “costi” energetici in termini di lavoro).

Le conclusioni rappresentano una evidente violazione dell'enunciato di Clausius del secondo principio della termodinamica e pertanto sarà sempre

$$\eta_m < \eta_c$$

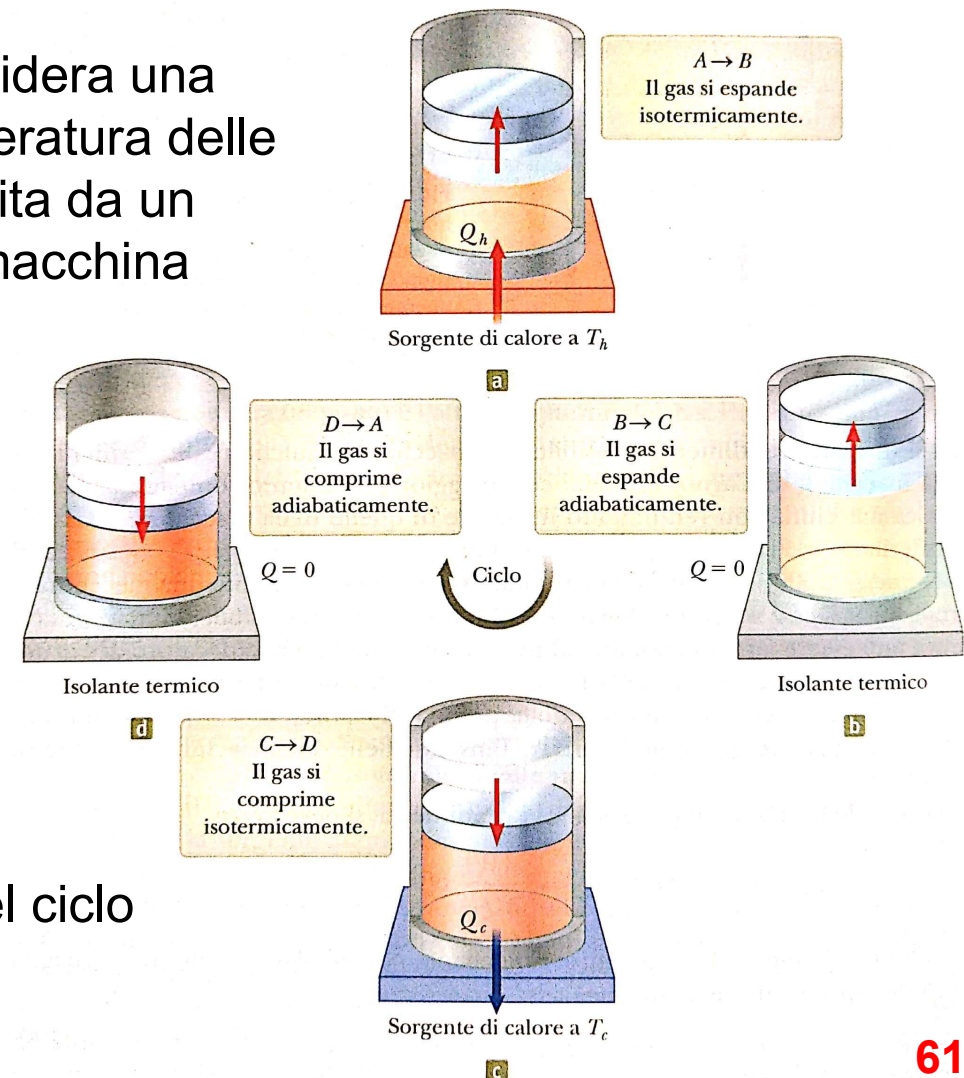
SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il fatto che la macchina di Carnot rappresenti il limite superiore dei rendimenti che una qualsiasi macchina termica può raggiungere operando tra due sorgenti termiche, rende estremamente interessante la classificazione del rendimento della Macchina di Carnot, quale “limite tecnico” a cui far tendere una macchina termica reale.

Come esempio di macchina termica di Carnot si considera una macchina operante con gas perfetto tra T_h e T_c (temperatura delle sorgenti a temperatura superiore ed inferiore), costituita da un cilindro ed un pistone completamente adiabatici. La macchina opera un ciclo costituito da due trasformazioni adiabatiche e due isoterme tutte completamente reversibili.

In figura sono raffigurate le trasformazioni che compie il fluido nella macchina:

- una espansione isoterma ($A \Rightarrow B$)
- una espansione adiabatica ($B \Rightarrow C$)
- una compressione isoterma ($C \Rightarrow D$)
- una compressione adiabatica ($D \Rightarrow A$) di chiusura del ciclo



SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Nelle trasformazioni del ciclo (riportate in figura sul piano termodinamico p - V), si evidenzia come il gas nelle due trasformazioni adiabatiche passi dalla temperatura T_h alla temperatura T_c (mediante una espansione) e successivamente dalla temperatura T_c alla temperatura T_h (mediante una compressione), mentre nelle due trasformazioni isoterme il sistema scambia una quantità di energia termica Q_h e Q_c rispettivamente con la sorgente superiore (a temperatura T_h) ed inferiore (a temperatura T_c).

Vediamo la stima del rendimento:

$$\eta_c = 1 - Q_c/Q_h$$

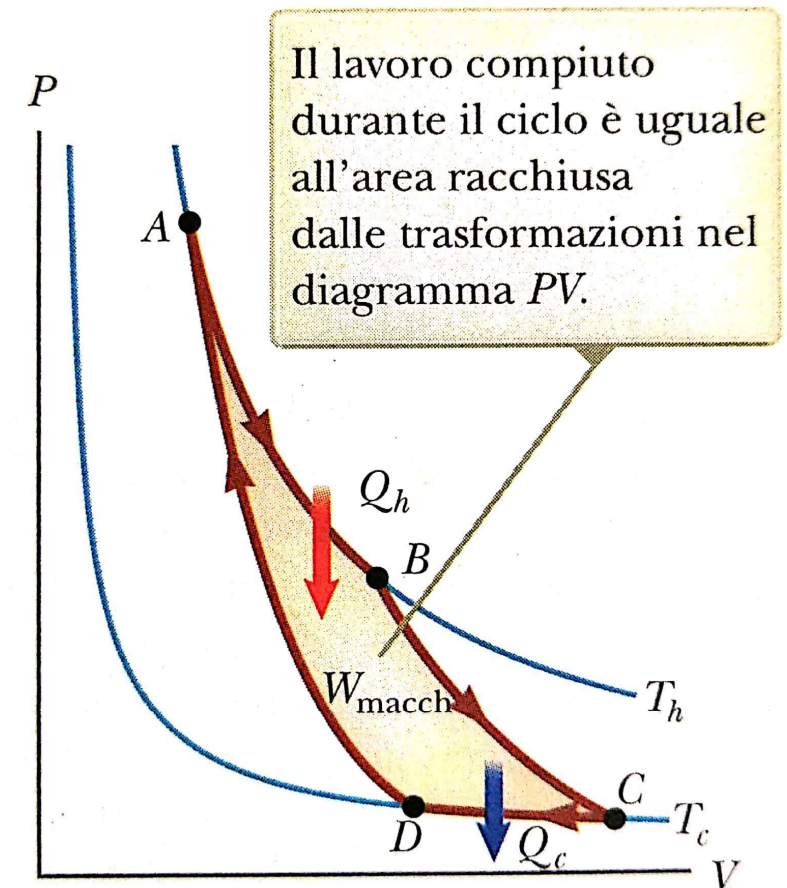
Applicando il primo principio alle trasformazioni ($A \Rightarrow B$) e ($C \Rightarrow D$) si possono ricavare i valori del calore scambiato considerando la costanza della temperatura ($\Delta U=0$), l'espressione del lavoro e la legge dei gas perfetti:

$$\begin{aligned} Q_h + W_{AB} &= \Delta U_{AB} \Rightarrow |Q_h| = |W_{AB}| \\ Q_c + W_{CD} &= \Delta U_{CD} \Rightarrow |Q_c| = |W_{CD}| \end{aligned}$$

con

$$W_{AB} = - \int_{AB} p^* dV = - \int_{AB} n^* R^* T_h^* dV/V$$

$$W_{CD} = - \int_{CD} p^* dV = - \int_{CD} n^* R^* T_c^* dV/V$$



SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Integrando le due espressioni così definite, negli intervalli delle trasformazioni ($A \Rightarrow B$) e ($C \Rightarrow D$) rispettivamente, si ottiene quindi le due espressioni del calore scambiato con la sorgente a temperatura superiore T_h (Q_h) e con la sorgente a temperatura inferiore T_c (Q_c), il cui rapporto è espresso nell'espressione del rendimento.

$$|Q_h| = |n \cdot R \cdot T_h \cdot \ln(V_B/V_A)|$$

$$|Q_c| = |n \cdot R \cdot T_c \cdot \ln(V_C/V_D)|$$

Se si applica adesso alle due trasformazioni adiabatiche ($B \Rightarrow C$) e ($D \Rightarrow A$) l'equazione caratteristica di una trasformazione adiabatica di un gas perfetto:

$$p \cdot V^k = \text{cost}$$

 $\Rightarrow$

$$T \cdot V^{k-1} = \text{cost}$$

$$T_h \cdot V_B^{k-1} = T_c \cdot V_C^{k-1}$$

 $\Rightarrow$

$$T_h/T_c = V_C^{k-1}/V_B^{k-1}$$

$$T_h \cdot V_A^{k-1} = T_c \cdot V_D^{k-1}$$

 $\Rightarrow$

$$T_h/T_c = V_D^{k-1}/V_A^{k-1}$$

da cui

$$V_C^{k-1}/V_B^{k-1} = V_D^{k-1}/V_A^{k-1}$$

 $\Rightarrow$

$$V_C/V_D = V_B/V_A$$

ovvero rispetto all'espressione del rendimento se ne deduce:

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{n \cdot R \cdot T_c \cdot \ln \frac{V_C}{V_D}}{n \cdot R \cdot T_h \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il rendimento massimo di una macchina termica reale che opera un ciclo tra due sorgenti con temperature T_h e T_c è quindi pari a quello realizzato dalla macchina ideale di Carnot, per la quale il rendimento è pari a:

$$\eta_m < \eta_c = 1 - T_c/T_h$$

Interessante notare che il rendimento massimo pari al rendimento del ciclo di Carnot è **indipendente dal fluido e dalle trasformazioni**.

Questa considerazione ci permette di definire una **scala termodinamica della temperatura (o scala Kelvin)** definita in modo che il rapporto tra T_1 e T_2 generiche (T_1/T_2) sia uguale al rapporto dei calori scambiati (Q_1/Q_2) da un sistema che compie un ciclo reversibile interagendo con due sorgenti aventi T_1 e T_2 come temperature delle due sorgenti stesse.

L'espressione del rendimento della macchina di Carnot ci permette di valutare come il rendimento ideale sia tendente al valore unitario solo al tendere all'infinito della temperatura della sorgente a temperatura superiore, ovvero al tendere al valore dello zero assoluto (0 K) della sorgente a temperatura inferiore. Entrambi le condizioni pongono evidenti problematiche tecnologiche e peraltro resta sempre il problema, considerando le macchine reali, di dover tenere conto delle irreversibilità tipiche di queste macchine termiche.

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

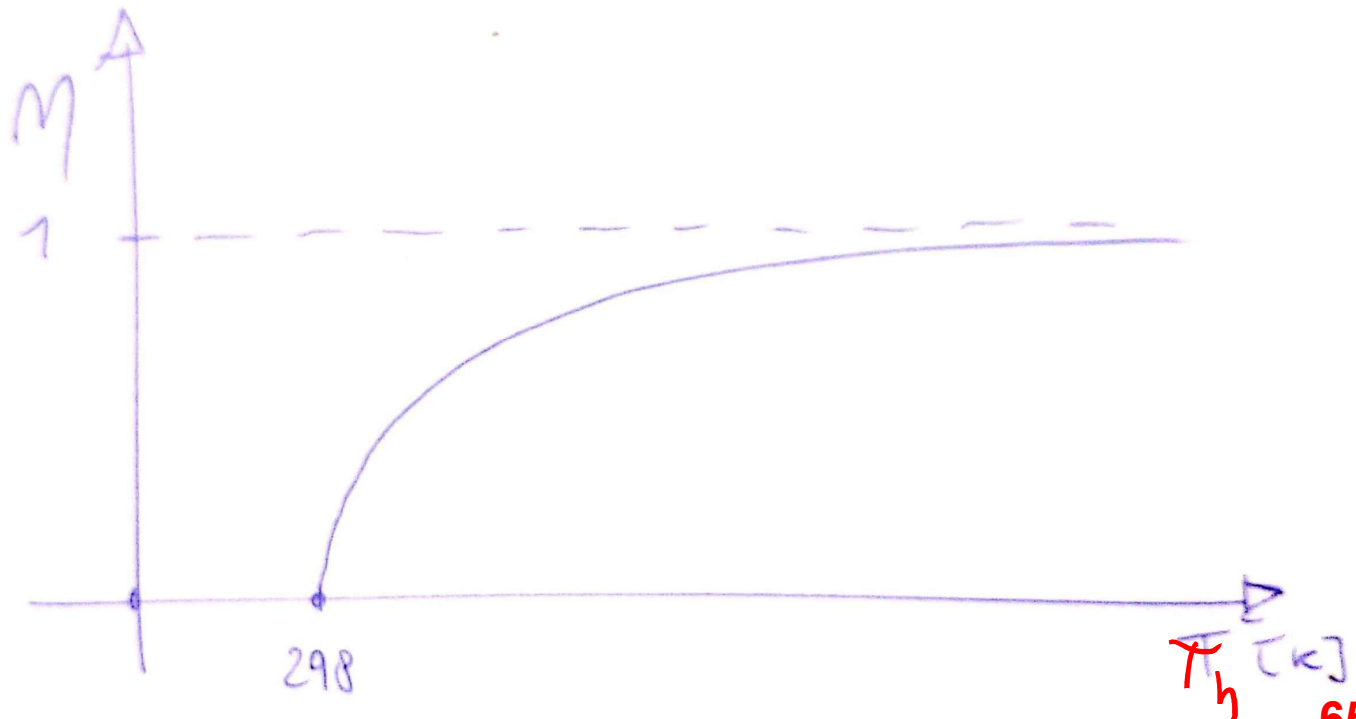
Rispetto alle condizioni di esercizio convenzionali tipiche dei fenomeni reali si deve considerare di avere a che fare con una sorgente di bassa temperatura intorno ai 298 K sia che si tratti dell'atmosfera che di un corpo d'acqua avente notevole inerzia termica naturale (un grande lago o un mare). Tali condizioni convenzionali sono quelle per lo più scelte per la disponibilità ed "economicità" della sorgente termica a temperatura inferiore.

Se prendiamo quindi in considerazione il valore di 298 K come il valore di T_c è possibile definire l'andamento del rendimento massimo (o rendimento della macchina di Carnot) di un ciclo termodinamico operato da una macchina termica come riportato in figura, dove per T_h pari a 298 K il rendimento è pari al valore zero, tendendo invece al valore unitario per T_h che tende al valore infinito, essendo:

$$\eta_c = 1 - 298/T_h$$

Se consideriamo $T_h = 600^\circ\text{C}$

$$\eta_c = 0,65$$



SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Le considerazioni al riguardo che si possono fare sono molteplici. Su tutte vale evidenziare:

- l'incremento del rendimento al crescere della temperatura di lavoro della sorgente calda (T_h) è maggiore per temperature prossime a T_c , mentre alle alte temperature pari salti termici (che equivalgono all'incremento delle caratteristiche tecnologiche del sistema) portano a ridotte crescite del rendimento massimo
- in linea generale, anche per le considerazioni precedenti, si deve tenere sempre conto (dal punto di vista ingegneristico) non solo dell'obiettivo di massimizzare il rendimento, ma anche del raggiungimento di adeguate potenze (lavoro prodotto per unità di tempo) e del contenimento dei costi. Le soluzioni tecniche delle macchine termiche reali tipicamente tengono conto dei compromessi di ottimizzazione delle tre grandezze richiamate (rendimento, potenza e costo).

Prendendo in considerazione il ciclo inverso di una macchina di Carnot si può definire analogamente il valore massimo della efficacia sia in raffreddamento che in riscaldamento.

$$\text{(riscaldamento)} \quad \text{COP}_{\max} = \gamma_{\max} = Q_h/W = Q_h/(Q_h - Q_c) = 1/(1 - T_c/T_h) = T_h/(T_h - T_c)$$

$$\text{(raffreddamento)} \quad \text{COP}_{\max} = \beta_{\max} = T_c/(T_h - T_c)$$

Che raggiungono un valore tendente all'infinito nel caso di avere un trasferimento di energia termica tra due sorgenti aventi temperature infinitamente vicine

$$\text{COP}_{\max} \rightarrow \infty \quad \text{se } T_h \approx T_c$$

ESEMPI – rendimento macchina termica

1) Verifica di coerenza delle prestazioni di una macchina termica

Si vuole verificare se siano coerenti le prestazioni di un ciclo di una macchina termica in grado di fornire 410kJ di lavoro netto assorbendo 1000 kJ di energia termica, sapendo che l'energia termica viene prelevata da una sorgente a 500K e ceduta ad una sorgente a 300K.

Seguendo lo schema semplificato riportato i parametri definiti sono i seguenti:

$$Q_h = 1000 \text{ kJ} \quad W = 410 \text{ kJ}$$

$$T_h = 500 \text{ K} \quad T_c = 300 \text{ K}$$

Sulla base dei dati definiti è possibile determinare il rendimento massimo che una macchina termica operando in un ciclo reale può raggiungere, pari a rendimento di Carnot:

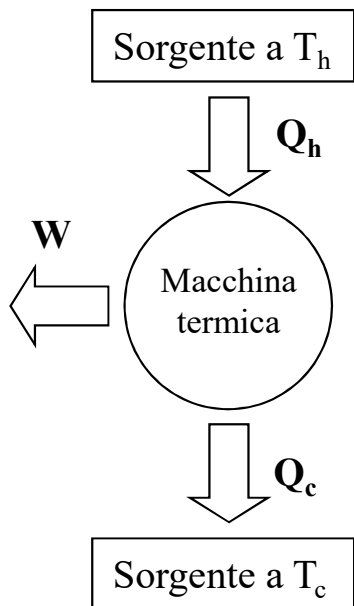
$$\eta_{\max} = \eta_c = 1 - T_c/T_h = 1 - 300/500 = 0,40$$

Per contro sempre sulla base dei dati definiti è possibile determinare il rendimento della macchina reale ipotetica:

$$\eta = W/Q_h = 410/1000 = 0,41$$

Appare ovvio che le prestazioni ipotizzate non sono realizzabili in quanto si avrebbe

$$\eta > \eta_c$$



ESEMPI – rendimento macchina termica

1) Prestazioni di un ciclo frigorifero reale

Si vuole verificare il coefficiente di prestazione di un ciclo frigorifero reale operante tra due sorgenti a -5°C e 22°C , sapendo che l'energia termica trasferita dal vano congelatore è di 8000 kJ/h e la potenza meccanica assorbita per il funzionamento del ciclo è pari a 3200 kJ/h . Si compari le prestazioni di un ciclo inverso reversibile operante tra le stesse sorgenti.

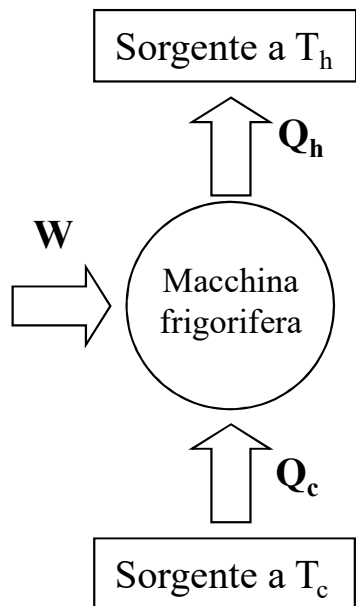
Seguendo lo schema semplificato riportato i parametri definiti sono i seguenti:

$$\Delta Q_c / \Delta t = 8.000 \text{ kJ/h}$$

$$\Delta W / \Delta t = 3.200 \text{ kJ/h}$$

$$T_h = 22^{\circ}\text{C}$$

$$T_c = -5^{\circ}\text{C}$$



Sulla base dei dati definiti è possibile determinare il coefficiente di prestazione massimo che una macchina frigorifera, operando in un ciclo reale, può raggiungere, pari a:

$$\beta_{\max} = T_c / (T_h - T_c) = 268,15 / (295,15 - 268,15) = 9,93$$

Per contro sempre sulla base dei dati definiti è possibile determinare il coefficiente di prestazione della frigorifera in oggetto:

$$\beta = (\Delta Q_c / \Delta t) / (\Delta W / \Delta t) = 8000 / 3200 = 2,5$$

Le prestazioni della macchina reale sono coerenti con il secondo principio

$$\beta < \beta_{\max}$$

ESEMPI – rendimento macchina termica

1) Efficienza di una pompa di calore

Si consideri una abitazione che necessita un apporto di energia termica di 180 kWh ogni giorno per mantenere una temperatura costante di 21°C (sorgente calda per il ciclo della pompa di calore) quando la temperatura dell'ambiente esterno (sorgente fredda) è pari a 0°C. Si vuole determinare il lavoro minimo necessario per il corretto dimensionamento del processo ed il costo giornaliero considerando un costo medio di energia elettrica pari a 0,12 €/kWh. Seguendo lo schema semplificato riportato i parametri definiti sono i seguenti:

$$\Delta Q_h / \Delta t = 180 \text{ kWh/giorno}$$

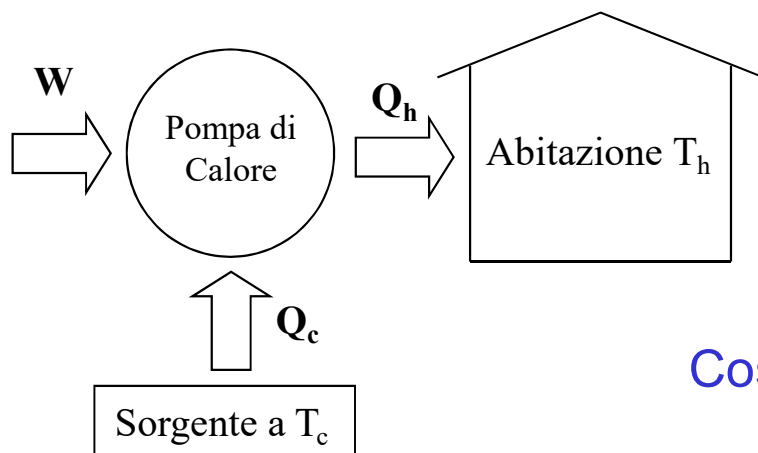
$$T_h = 21^\circ\text{C}$$

$$T_c = 0^\circ\text{C}$$

Il lavoro minimo necessario sarà quello che si ottiene alle prestazioni massime

$$(W_{\min} / \Delta t) = (\Delta Q_h / \Delta t) / \gamma_{\max} = Q_h * (T_h - T_c) / T_h$$

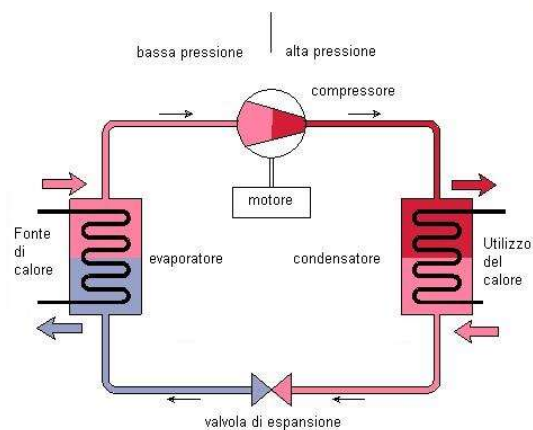
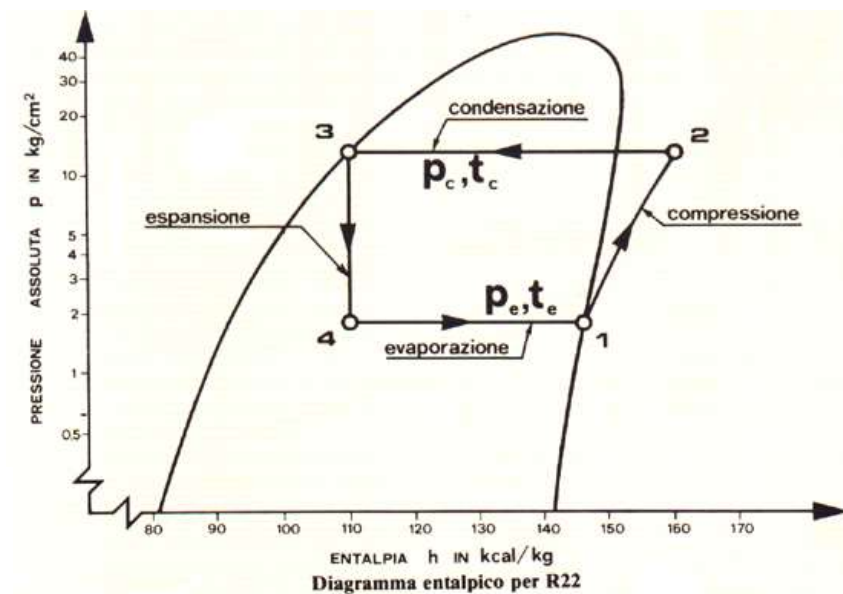
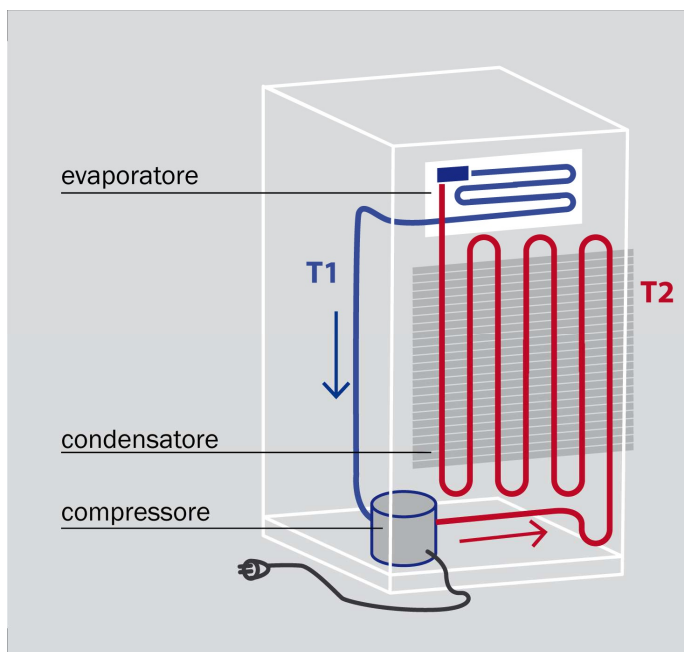
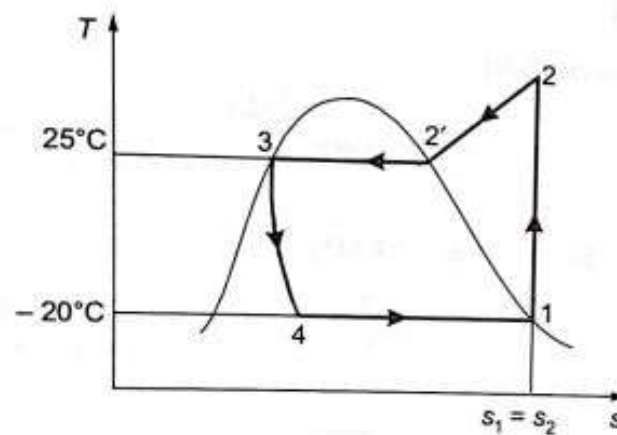
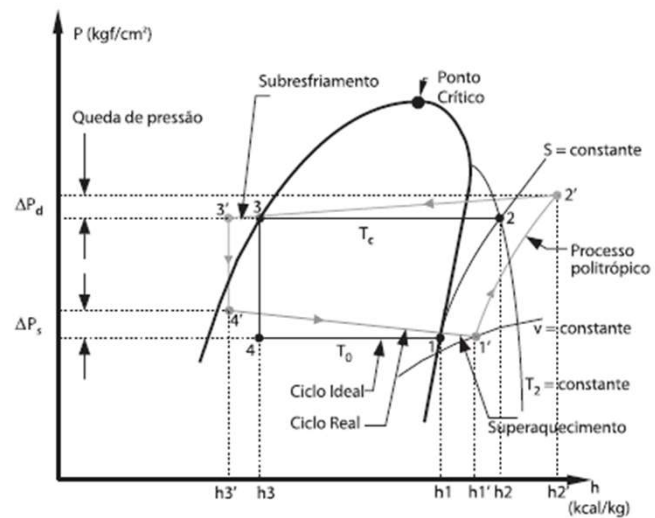
$$\text{essendo } \gamma_{\max} = T_h / (T_h - T_c)$$



$$W_{\min} = (1 - 273,15/294,15) * 180 = 12,86 \text{ kWh/giorno}$$

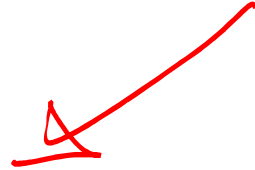
che equivale ad un costo di:

$$\text{Costo} = 12,86 * 0,12 \text{ [kWh/giorno} * \text{€/kWh]} = 1,54 \text{ €/giorno}$$



MACHINE TERMICHE

($Q \leftrightarrow W$)



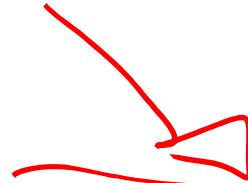
CICLO
DIRETTO

"W" effetto utile

$Q_h (T_h)$

"Sorgente"

$$\eta = \frac{W}{Q_h}$$



CICLO
INVERSO

" Q_c " effetto utile
W

COP

$$\beta = \frac{Q_c}{W}$$

$$\gamma = \frac{Q_h}{W}$$

Reversibilität $\rightarrow$ MACCHINA IDEALE
(MACCHINA CARNOT)



$$\eta_{id} = \eta_{CARNOT} > \eta_{Reale} = \frac{W}{Q_H}$$

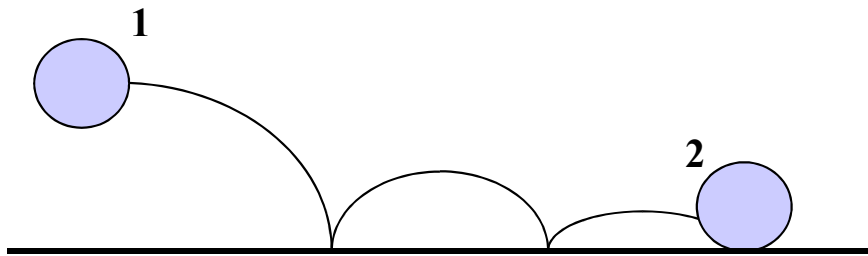
$$\eta_{max} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \Rightarrow \beta_{max} = \frac{T_C}{T_H - T_C}$$
$$J_{max} = \frac{T_H}{T_H - T_C}$$

ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Il Principio Zero della Termodinamica definisce il concetto di temperatura (T), così come il Primo Principio della Termodinamica definisce il concetto di energia interna (U , u) di un sistema postulando la definizione di entalpia (H , h). Sia la temperatura, che l'energia Interna (U) che anche l'entalpia (H) sono grandezze (funzioni) di stato.

Il Secondo Principio della Termodinamica definisce il verso delle trasformazioni termodinamiche postulando la definizione della Entropia (S , s), anch'essa grandezza (funzione) di stato.

L'Entropia rappresenta un concetto astratto può essere concettualizzata come **misura della dispersione dell'energia**, ovvero rappresentando che l'entropia è tanto maggiore quanto più elevato è il livello di dispersione di energia.

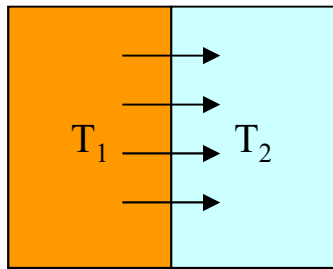


Prendiamo ad esempio un caso della meccanica. Una palla di massa non nulla viene lasciata cadere da una certa quota z_1 in cui si trova nello stato 1. Dopo una serie di urti elastici con il piano

la palla perde tutta la sua energia cinetica e si trova in quiete nello stato 2 dove l'energia potenziale relativa rispetto al piano si è annullata. Nella trasformazione 1-2 tutta l'energia potenziale è stata dispersa in energia interna trasferita in parte alla palla, ed in parte al pavimento, mentre una ulteriore parte di energia ha generato un rumore durante gli urti. La dispersione delle energia che si è avuto rende complesso la reversibilità della trasformazione ovvero riportare la palla al suo contenuto originario di energia potenziale.

ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Analogamente, consideriamo due corpi 1 e 2 aventi temperatura T_1 e T_2 tale che $T_1 > T_2$. I Principi della termodinamica ci dicono che i due corpi se posti in contatto scambiano energia termica (calore trasmesso lungo le superfici di contatto nella direzione dal corpo più caldo (T_1) verso il corpo relativamente più freddo (T_2)).



Il sistema non è in grado spontaneamente di riportare il corpo 1 allo stato iniziale a fronte della dispersione di energia che si è avuto nella trasmissione di energia termica (calore) per differenza finita della temperatura.

La rappresentazione matematica dell'Entropia è data dalla trasformazione di energia sotto forma di calore trasmesso in processi reversibili diviso per la temperatura assoluta del sistema. Identificata con $(dQ)_{rev}$ l'energia termica trasferita con trasformazione reversibile dal sistema nel passaggio da uno stato di equilibrio ad un altro:

$$dS = \frac{(dQ)_{rev}}{T}$$

L'entropia (come vediamo in seguito quale postulato della variazione di entropia per un ciclo di Carnot) è una funzione di stato e quindi la sua variazione dipende solo dallo stato iniziale e finale della trasformazione e non dal percorso della trasformazione.

ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Sulla base della definizione data di Entropia si può affermare che

$$(\Delta S_i^f)_{irr} = (\Delta S_i^f)_{rev}$$

$$\frac{Q_h}{Q_c} = \frac{T_h}{T_c}$$



La variazione di entropia di un processo (trasformazione) irreversibile si misura come la variazione di entropia che si ha per un processo reversibile operante tra i punti di equilibrio iniziale (i) e finale (f) in oggetto, ovvero tenendo in considerazione l'energia termica $(dQ)_{rev}$ scambiata lungo una trasformazione reversibile che unisce i due stati di equilibrio (i) e (f).

Data la definizione di Entropia si può determinare la variazione di Entropia lungo un ciclo di Carnot (ciclo completamente reversibile) che opera tra una sorgente a temperatura superiore T_h ed una sorgente a temperatura inferiore T_c scambiando rispettivamente energia termica Q_h e Q_c

$$(\Delta S)_c = \oint \frac{(dQ)_{rev}}{T} = \oint \frac{(dQ)_c}{T} = \int \frac{|dQ_h|}{T_h} - \int \frac{|dQ_c|}{T_c} = \frac{|Q_h|}{T_h} - \frac{|Q_c|}{T_c}$$

$$\eta_c = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Valendo per il ciclo di Carnot l'eguaglianza tra i rapporti dei calori scambiati e le temperature delle sorgenti

$$\frac{|Q_h|}{|Q_c|} = \frac{T_h}{T_c} \Rightarrow \frac{|Q_h|}{T_h} = \frac{|Q_c|}{T_c}$$

Se ne deduce

$$(\Delta S)_c = \frac{|Q_h|}{T_h} - \frac{|Q_c|}{T_c} = 0$$

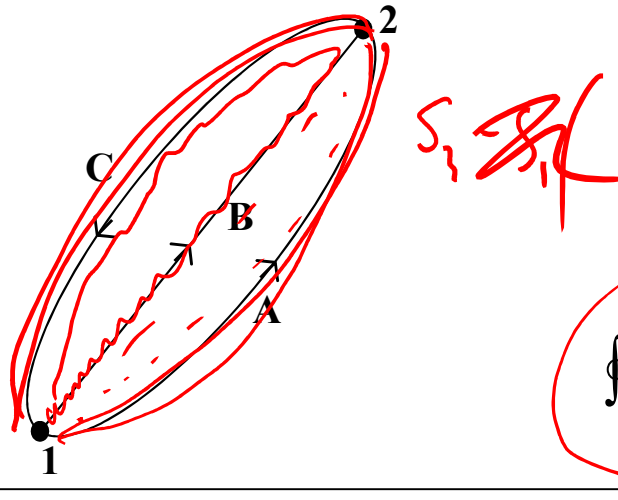
$$\oint \frac{(dQ)}{T} = \int ds = 0$$

L'entropia lungo un ciclo reversibile è costante, ovvero

$$\oint \frac{(dQ)_{rev}}{T} = 0$$

ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Avendo definito che la variazione di entropia in un ciclo reversibile è nulla (applicando la definizione di entropia al ciclo di Carnot) ne discende che presi due distinti cicli reversibili (A-C) e (B-C) completamente reversibili valgono le seguenti espressioni:



$$\oint_{A-C} \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_A + \int_2^1 \left(\frac{dQ}{T} \right)_C = 0$$

$$\oint_{B-C} \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_B + \int_2^1 \left(\frac{dQ}{T} \right)_C = 0$$

da cui ne discende che

$$\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_A + \int_2^1 \left(\frac{dQ}{T} \right)_C = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_B + \int_2^1 \left(\frac{dQ}{T} \right)_C \Rightarrow \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_A = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_B$$

Ovvero che la grandezza $\frac{(dQ)_{rev}}{T}$ che abbiamo definito Entropia è invariante dal percorso della trasformazione, quindi rappresenta una funzione di stato.

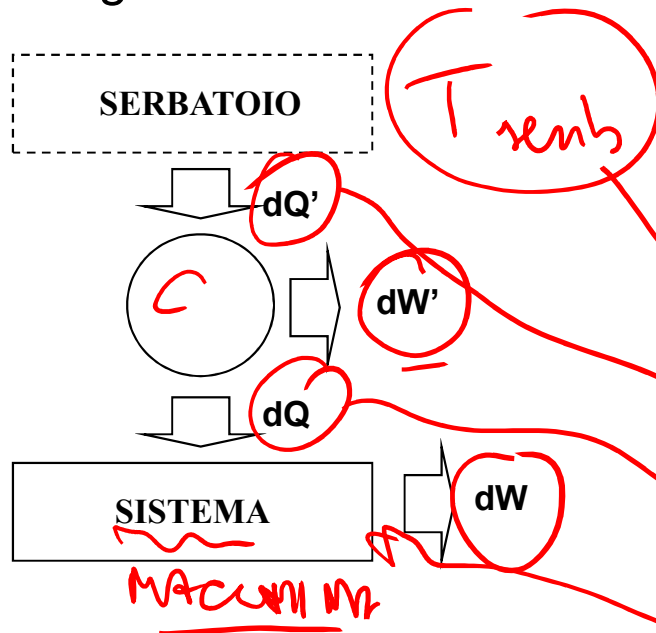
Si definisce quindi variazione di Entropia secondo le seguenti espressioni:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} \rightarrow [J/K]$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \left(\frac{dq}{T} \right)_{rev} \rightarrow [J/kgK]$$

ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Si consideri un sistema (1) che produce un lavoro dW ricevendo una quantità di energia termica generica dQ . Per garantire che lo scambio di calore avvenga in condizioni di reversibilità immaginiamo un ciclo termodinamico (2) completamente reversibile che fornisca la quantità di



energia dQ al sistema scambiando una quantità di calore generica dQ' con una serbatoio termico a temperatura T_{serb} producendo eventualmente un lavoro dW' .

Se si indica con T la temperatura al contorno del sistema alla quale quindi avviene il trasferimento di calore dQ (immaginando il sistema come sorgente termica a temperatura inferiore), essendo il ciclo reversibile, varrà:

$$\frac{Q_h}{Q_c} = \frac{T_h}{T_c} \Rightarrow \frac{dQ'}{dQ} = \frac{T_{serb}}{T} \Rightarrow dQ = dQ' \cdot \frac{T}{T_{serb}} \quad dQ' = \frac{T_{serb}}{T} dQ$$

Se applichiamo l'equazione del primo principio al sistema combinato (1)+(2):

$$dU = dQ' + dW_{tot} \Rightarrow dW_{tot} = dU - dQ' = dU - \frac{dQ}{T} T_{serb}$$

il lavoro realizzato in un ciclo ($\Delta U=0$) sarà:

$$W_{tot} = \oint dU - T_{serb} \oint \frac{dQ}{T} = -T_{serb} \oint \frac{dQ}{T}$$

$$\oint dU_{tot} = \oint dU = 0 = T_{serb} \oint \frac{dQ}{T}$$

$$W_{tot} = -T_{serb} \oint \frac{dQ}{T}$$

ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Abbiamo così espresso il valore del lavoro (come somma dei lavori prodotti dal sistema e dal ciclo reversibile $dW+dW'$) che compie un sistema in un ciclo termodinamico scambiando energia termica con un unico serbatoio termico (rappresentato da un ciclo termodinamico reversibile). Per il secondo principio della termodinamica, questo è possibile se e solo se il sistema riceve lavoro dall'ambiente (ovvero per la convenzione sui segni dei trasferimenti di energia se il lavoro ha segno positivo). Quindi

$$W_{tot} = -T_{serb} \oint \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad \text{da cui ne discende}$$

$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

Diseguaglianza di Clausius

$$-T_{serb} \oint \frac{dQ}{T} \geq 0$$

Se indichiamo con il termine σ l'effetto che abbiamo individuato di una trasformazione ciclica all'interno di un sistema, si può dire che nel caso di una trasformazione ciclica reversibile $\sigma=0$ e che nel caso di una trasformazione irreversibile $\sigma>0$ avendo definito:

$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

$\oint \frac{dQ}{T} = -\sigma$

$\Leftarrow$

tale termine σ prenderà il significato della entropia prodotta per effetto delle irreversibilità interne al sistema (avendo rappresentato nulle le irreversibilità esterne dovute allo scambio termico)

ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

La definizione di Variazione di Entropia postula che la variazione della grandezza termodinamica entropia per un sistema che subisce una trasformazione tra due stati di equilibrio generici (1) e (2) è uguale a prescindere che la trasformazione sia reversibile o irreversibile. Per un generico stato di equilibrio si può quindi definire:

$$\boxed{S_y = S_x + \int_x^y \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev}}$$

$S_y = S_x + \int_x^y \left(\frac{dq}{T} \right)_{rev}$

Se la grandezza Entropia viene utilizzata per eseguire calcoli relativi alla differenza di entropia tra uno stato di equilibrio ed un altro (come per l'Entalpia) allora è possibile individuare un qualsiasi stato di riferimento. Nella comune pratica ingegneristica si fa riferimento al valore $S^0(T,p)$, ovvero $s^0(T,p)$, come il valore che l'entropia (o l'entropia specifica) assume ponendo il riferimento di valore nullo alle condizioni termodinamiche di temperatura pari allo zero assoluto (0K) e alla pressione atmosferica standard di 1atm.

$$S^0 = 0 \text{ per } T = 0K \text{ e } p = 1 \text{ atm}$$

Nell'impiego delle tabelle termodinamiche delle sostanze pure il valore di entropia riportato viene riferito sempre al termine $s^0(T,p)$

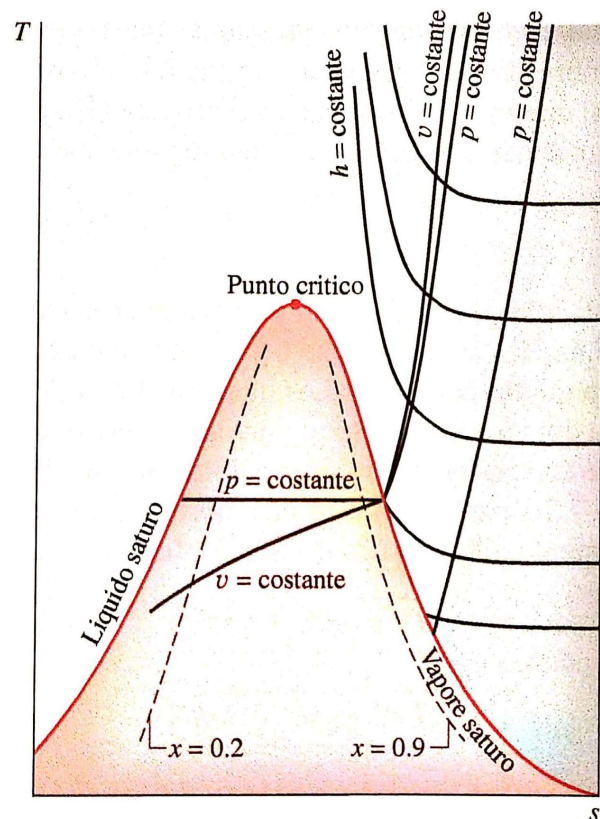
Nella regione delle transizioni di fase sono tabulati - analogamente alle grandezze volume specifico (v), energia interna (u) e entalpia (h) - i due valori estremi della transizione s_l e s_v con cui si calcola il valore dell'entropia per ogni punto di tale regione:

$$s(x) = (1 - x) \cdot s_l + x \cdot s_v = s_l + x \cdot (s_v - s_l)$$

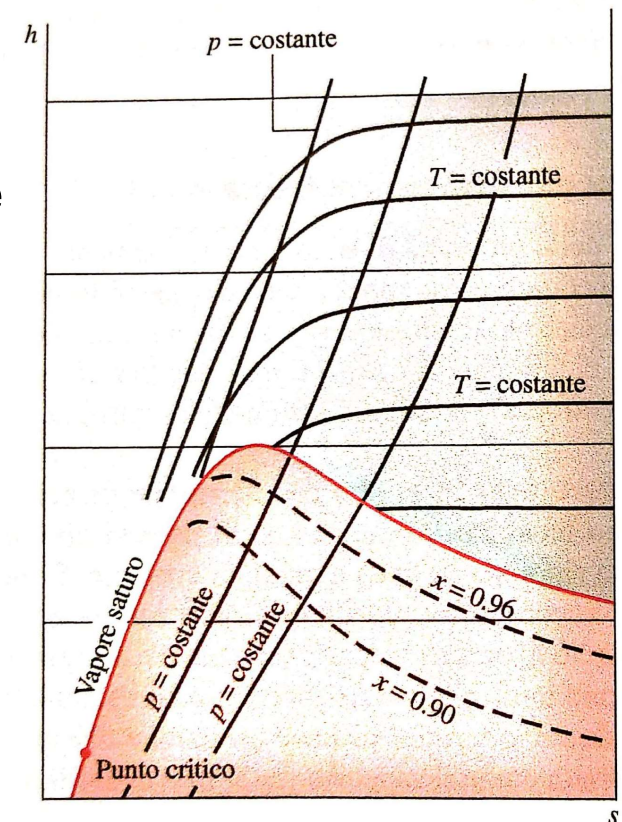
ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Nella regione del vapore la grandezza entropia $s(T,p)$ è tabulata come $s^0(T,p)$, mentre nella regione del fluido incompressibile si può assimilare al valore del liquido saturo $s(T,p) \approx s_l(T)$ ovvero ricorrere alla quantificazione tabellare $s^0(T,p)$ del liquido saturo.

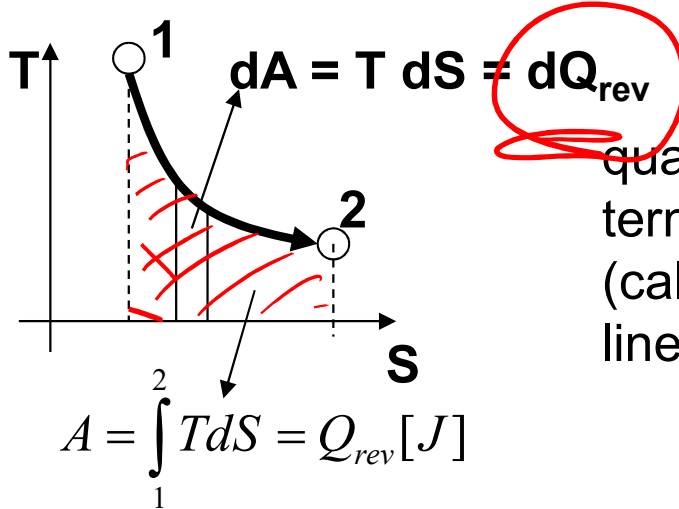
Il calcolo delle entropie ovvero l'utilizzo dell'entropia per la valutazione in forma grafica di altre grandezze termodinamiche ovvero ancora per la valutazione dei bilanci energetici connessi a determinate trasformazioni può avvenire mediante l'impiego di diagrammi che abbiano l'entropia come variabile, generalmente riferendoci al diagramma T-s e al diagramma h-s (o di Mollier)



Il diagramma di Mollier, in particolare è di largo impiego, dato che si possono ricavare in forma diretta sulle ordinate del diagramma le misure della grandezza entalpia sulla base di entropia e di un seconda grandezza conosciuta.



ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA



Il diagramma T-s di contro è di immediata utilità per la quantificazione per via grafica della quantità di energia termica scambiata lungo una trasformazione reversibile (calore) a partire dalla definizione di entropia, come area sottesa alla linea di trasformazione generica (1-2)

$$\int dQ_{rev} = \int T ds \Rightarrow \text{area}$$

Diagramma T-s dell' acqua - vapore

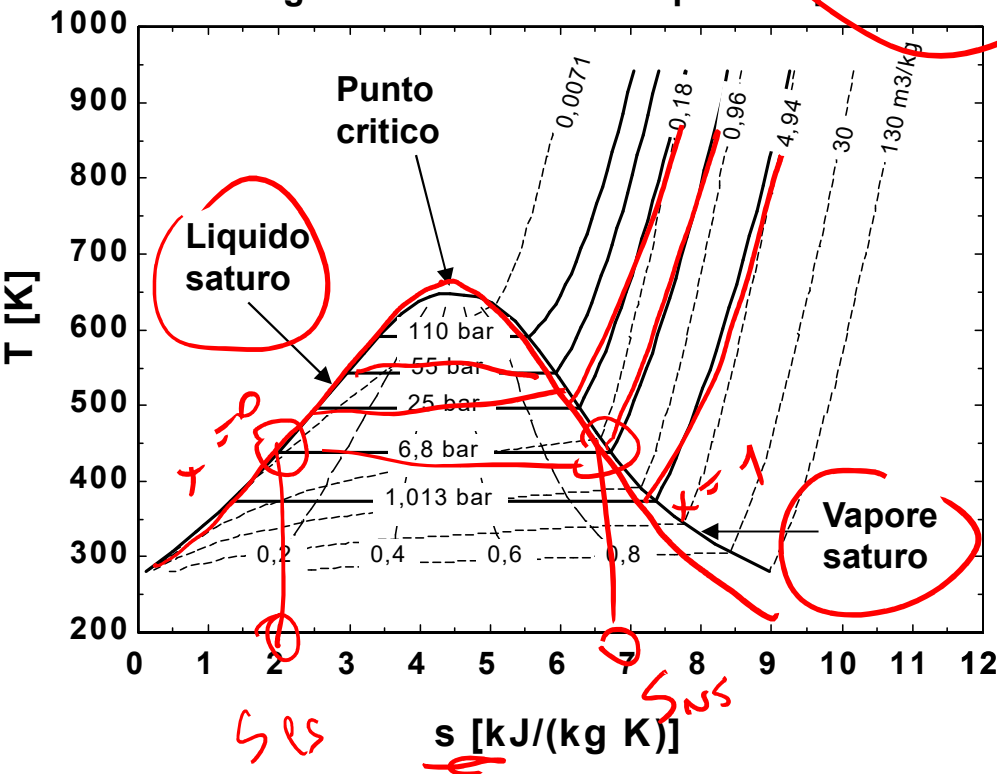
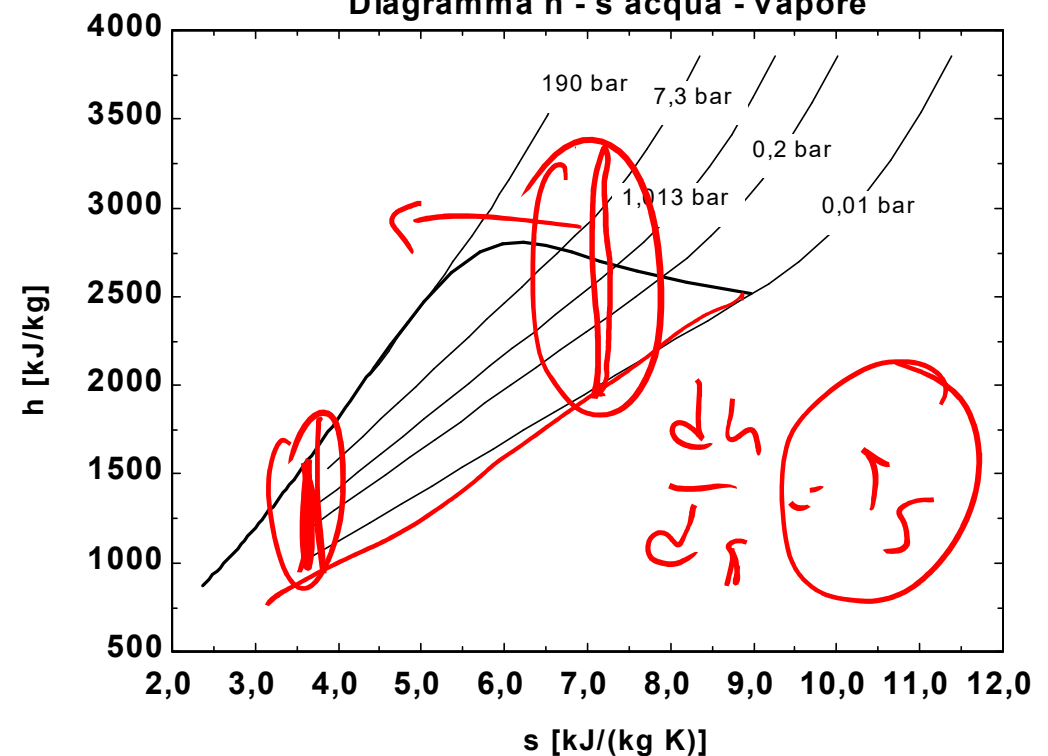


Diagramma h - s acqua - vapore



ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Le equazioni che esprimono la prima legge della termodinamica possono essere espresse in funzione della grandezza entropia (se si considerano **trasformazioni reversibili**).

$$dU = dQ + dW = dQ - p \cdot dV \Leftrightarrow T \cdot dS = dU + p \cdot dV$$

$$T \cdot ds = du + p \cdot dv \quad (1)$$

Ovvero volendo esprimere il rapporto tra entropia ed entalpia

$$H = U + pV \Leftrightarrow dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp \Leftrightarrow dH - p \cdot dV - V \cdot dp = dQ - p \cdot dV$$

$$dH - V dp = T ds$$

Da cui se ne deduce

$$T \cdot dS = dH - V \cdot dp$$

$$T \cdot ds = dh - v \cdot dp \quad (2)$$

Queste espressioni che esprimono il rapporto tra entropia ed energia interna o entropia ed entalpia sono anche indicate con il nome di **equazioni TdS**

$$T_s ds = dh - v dp$$

Nel caso di una trasformazione isothermobarica (transizione di fase) essendo T_s la temperatura di saturazione

$$T_s \cdot ds = dh \Leftrightarrow ds = \frac{dh}{T_s}$$

da cui (considerando l'intera transizione)

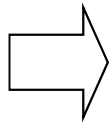
$$s_v - s_l = \frac{h_v - h_l}{T_s}$$

ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

$$dS = 0$$

L'entropia in un processo può essere anche trasferita. Si consideri ad esempio un sistema chiuso che scambia calore con l'ambiente (trasferimento di energia termica) lungo una trasformazione reversibile. La variazione di entropia sarà per definizione

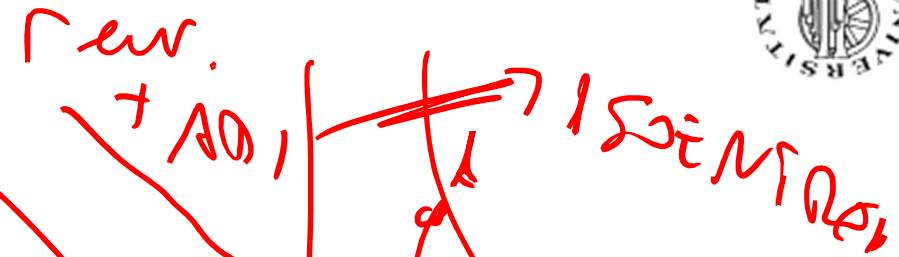
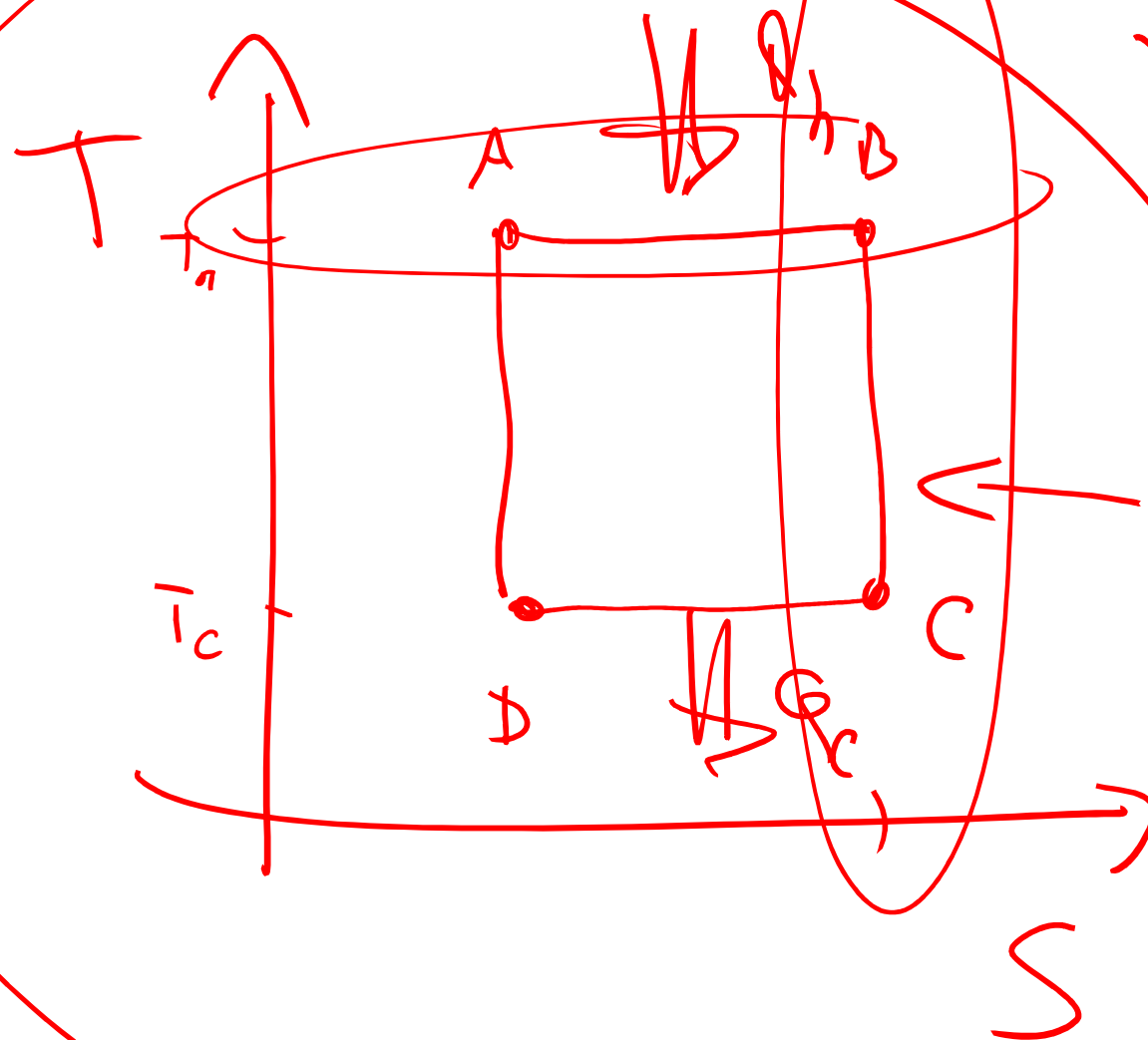
$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev}$$



Una trasformazione reversibile adiabatica è isoentropica

Questo equivale a dire che se il sistema riceve calore si avrà un incremento di entropia mentre se cede calore si avrà una riduzione di entropia. Questo ha come postulato che ad un trasferimento di energia termica corrisponde un trasferimento di entropia di direzione (segno) coerente con la direzione (segno) del calore scambiato

$$S_B = S_C$$



b-c kényszerű
szélesítés

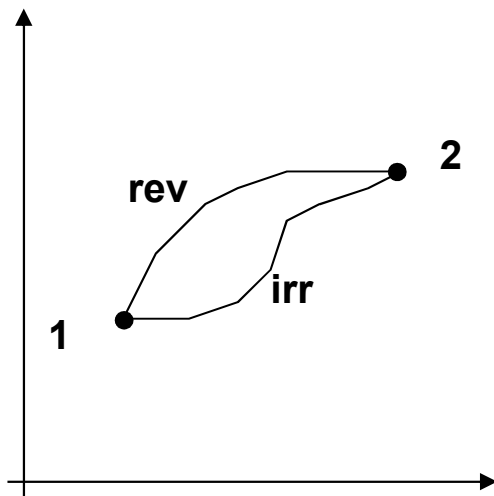
ISOENTROPIC

ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Se si considera un sistema termodinamico, oltre ad un bilancio energetico lungo una trasformazione, si può definire anche un bilancio entropico connesso con una generica trasformazione. Si prenda in esame una generica trasformazione irreversibile 1-2 e si consideri una trasformazione reversibile 2-1 in grado di riportare lo stato del sistema alle condizioni originarie dello stato di equilibrio (1).

Se consideriamo che durante la trasformazione 1-2 il sistema trasferisca un quantitativo di energia termica dQ si può esprimere il valore σ come segue

$$\oint \frac{dQ}{T} = -\sigma \Rightarrow \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} = -\sigma$$



Ovvero richiamando la definizione di differenza di entropia lungo una trasformazione generica (1-2) se ne deduce:

$$-\int_2^1 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \sigma \Rightarrow S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \sigma$$

Dove σ rappresenta la entropia creata in un ciclo nella trasformazione dovuta alle irreversibilità del sistema e $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$

rappresenta lo scambio di entropia associato allo scambio di calore dQ che può essere sia negativo che positivo

ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Alcune considerazioni:

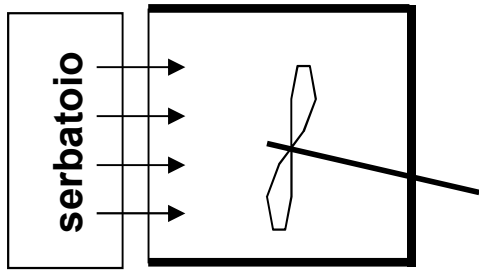
- Il termine σ che rappresenta la entropia creata in un ciclo per effetto delle irreversibilità non può mai essere negativo (quale postulato della disuguaglianza di Clausius) e sarà al massimo pari a zero per trasformazioni reversibili
- In generale si osserva che l'entropia tra 1 e 2 ($\Delta s = s_2 - s_1$) può sia aumentare che diminuire per effetto della somma del contributo σ e del contributo di trasferimento di entropia associato alla trasmissione di calore

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \sigma$$

L'equazione definisce l'espressione del Bilancio di Entropia per Sistemi Chiusi

ESEMPI – bilancio di entropia sist.chiusi (A) (1/1)

Si considera un sistema chiuso che scambia calore (Q) con un serbatoio e scambia lavoro con l'ambiente attraverso un meccanismo ad elica che tiene in agitazione la sostanza del sistema.



La temperatura alla quale avviene lo scambio è pari alla temperatura (costante) del serbatoio T_h (scambio di energia termica ideale privo di irreversibilità). Il serbatoio non presenta irreversibilità. Se si tiene conto che il calore cambiato Q è relativo ad una trasformazione (1-2), il bilancio di entropia del sistema chiuso in questo caso può quindi essere espresso come segue:

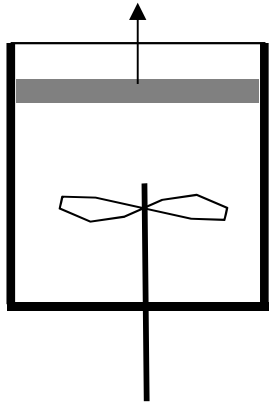
$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T_h} + \sigma = \frac{Q}{T_h} + \sigma$$

Per il serbatoio invece il bilancio di entropia, considerando che lo stesso è privo di irreversibilità e che quindi sarà nullo il contributo σ_{serb} :

$$\Delta S_{\text{serb}} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{serb}}}{T_h} + \sigma_{\text{serb}} = \int_1^2 \frac{dQ}{T_h} = -\frac{Q}{T_h}$$

Quindi appare chiara il trasferimento di entropia dal serbatoio al sistema con un incremento di entropia del sistema ad opera delle irreversibilità del sistema stesso (attriti viscosi del fluido che generano un incremento di energia termica del sistema)

ESEMPI – bilancio di entropia sist.chiusi (B) (1/2)



Si considera un sistema chiuso adiabatico costituito da acqua allo stato di equilibrio iniziale di liquido saturo a 100°C. Il sistema scambia lavoro con l'ambiente attraverso un agitatore ad elica che garantisce alla fine della trasformazione la transizione completa allo stato di vapore saturo nel sistema. Si vuole conoscere, per unità di massa di acqua, il lavoro complessivo trasferito al sistema e l'entropia prodotta.

Si trascurano le variazioni di energia cinetica e di energia potenziale. La trasformazione avviene completamente entro la transizione di fase quindi dal punto iniziale di equilibrio 1 (in cui l'acqua è allo stato di liquido saturo) al punto finale di equilibrio 2 (in cui l'acqua si trova allo stato di vapore saturo).

La trasformazione (1-2) è quindi una trasformazione isothermobarica e pertanto durante l'intera trasformazione sono costanti temperatura (T_s) e pressione (p_s). $T_s=100^\circ\text{C} \Rightarrow p_s=0,1013 \text{ MPa}$

Applichiamo l'equazione del primo principio della termodinamica (bilancio energetico di (1-2))

$$\Delta U_{(1-2)} + \Delta E_{c,(1-2)} + \Delta E_{p,(1-2)} = Q_{(1-2)} + W_{(1-2)} \Rightarrow \Delta U_{(1-2)} = W_{(1-2)}$$

da cui ne discende (trattandosi di una transizione completa di fase)

$$\frac{W_{(1-2)}}{m} = u_v(T_s) - u_l(T_s)$$

ovvero dalle tabelle $w_{(1-2)}=2086,10 \text{ [kJ/kg]}$ (lavoro positivo quindi trasferito al sistema)

ESEMPI – bilancio di entropia sist.chiusi (B) (2/2)

Per il calcolo della variazione dell'entropia si applica invece l'equazione del bilancio entropico per sistemi chiusi generica

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \sigma$$

Trattandosi di una trasformazione adiabatica

$$S_2 - S_1 = \sigma$$

$$s_2 - s_1 = \frac{\sigma}{m}$$

E trattandosi di una transizione di fase completa si potrà esprimere semplicemente come

$$s_v(T_s) - s_l(T_s) = \frac{\sigma}{m}$$

Che impiegando le tabelle permette di determinare

$$\frac{\sigma}{m} = 6,048 [kJ/kgK]$$

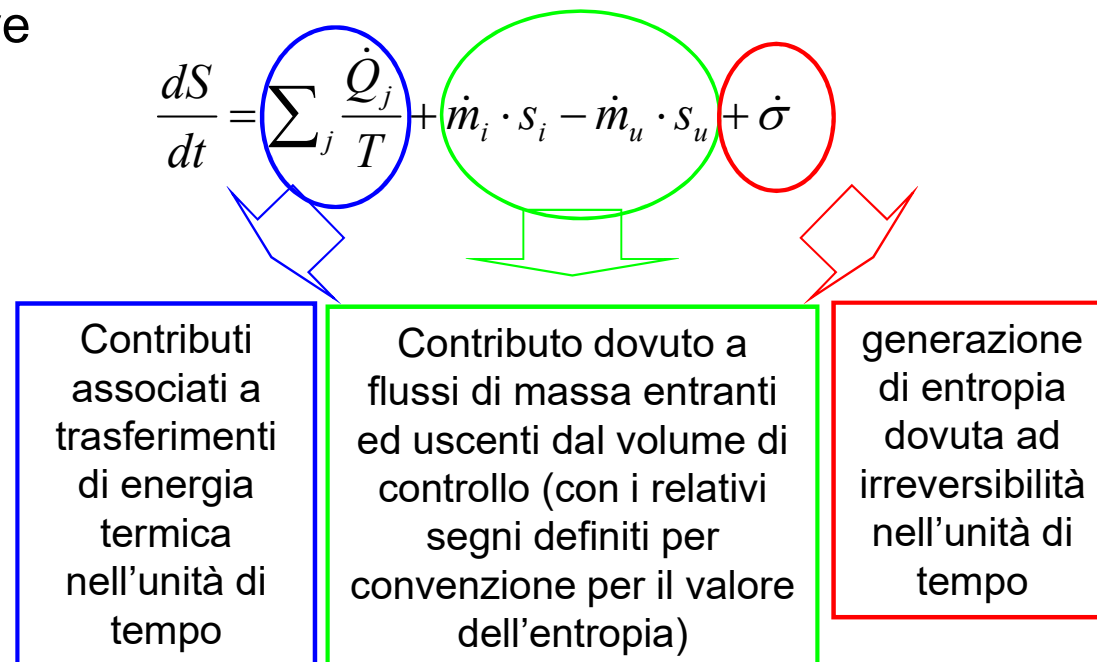
ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Nel caso di un sistema aperto l'equazione entropica deve tenere conto dei trasferimenti attraverso il volume di controllo che si hanno in termini di massa (oltre che di calore come nei sistemi chiusi).

L'equazione generica che esprime il Bilancio di Entropia per i Sistemi Aperti è quindi rappresentata come segue, facendo riferimento ad un intervallo di tempo dt :

$$\frac{dS}{dt} = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T} + \dot{m}_i \cdot s_i - \dot{m}_u \cdot s_u + \dot{\sigma}$$

dove



ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Alcune considerazioni riferite ai sistemi aperti in regime stazionario e quindi ai bilanci su un volume di controllo in condizioni di stazionarietà:

- i flussi di massa entrati sono uguali ai flussi uscenti (conservazione delle masse)

$$\sum \dot{m}_i = \sum \dot{m}_u$$

- le energie trasferite al sistema sono uguali alle energie trasferite dal sistema (conservazione dell'energia)

$$\dot{W} + \dot{Q} + \dot{m}_i \left(h_i + \frac{c_i^2}{2} + g \cdot z_i \right) - \dot{m}_u \left(h_u + \frac{c_u^2}{2} + g \cdot z_u \right) = 0$$

- la differenza tra le entropie entranti e le entropie uscenti dal sistema (per flussi di massa o per scambi di calore) è complessivamente sempre non nulla (a causa delle irreversibilità del sistema) (non conservazione dell'entropia)

$$\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T} + \sum_i \dot{m}_i \cdot s_i - \sum_u \dot{m}_u \cdot s_u + \dot{\sigma} = 0$$

ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Se si considera il caso semplificato di una trasformazione per un sistema aperto con un solo flusso di ingresso e uscita (caso molto frequente nelle applicazioni ingegneristiche reali) che opera in regime stazionario, l'equazione del bilancio entropico si semplifica

$$\dot{m}_i = \dot{m}_u = \dot{m}$$

$$\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T} + \dot{m}(s_i - s_u) + \dot{\sigma} = 0$$

Da cui se ne deduce indicando con 1 e 2 le sezioni di ingresso e uscita dei flussi di massa

$$s_2 - s_1 = \frac{1}{\dot{m}} \left(\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} \right) + \frac{\dot{\sigma}}{\dot{m}}$$

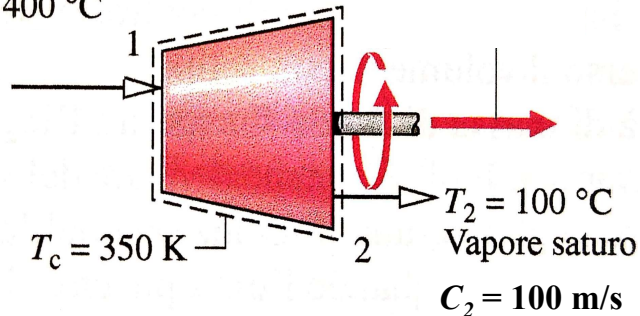
Nel caso di assenza di scambi di calore (condizioni adiabatiche della trasformazione)

$$s_2 - s_1 = \frac{\dot{\sigma}}{\dot{m}}$$

Nel caso di assenza di irreversibilità del sistema si ha la condizione di trasformazione isoentropica (postulato di trasformazione adiabatica e reversibile)

ESEMPI – bilancio di entropia sist.aperti (1/3)

$$\begin{aligned} C_1 &= 160 \text{ m/s} \\ p_1 &= 30 \text{ bar} \\ T_1 &= 400 \text{ °C} \end{aligned}$$

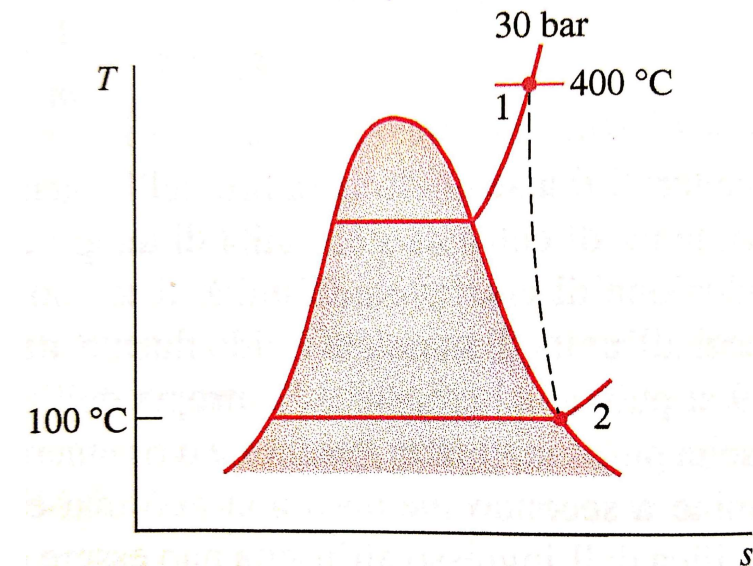


Si considera un sistema aperto costituito da una turbina a vapore dove evolve vapore entrante alle condizioni indicate in figura (p_1 , T_1 e c_1) ed uscente in condizioni di vapore saturo in condizioni termodinamiche indicate in figura (T_2 , c_2). Si conosce la temperatura alla quale avviene la trasmissione di energia termica tra il sistema e l'ambiente (T_c) ed il lavoro specifico che il sistema cede all'ambiente

(lavoro prodotto per unità di flusso di massa di vapore) pari a 540 kJ per kg di vapore. Si vuole determinare la quantità di entropia generata per effetto delle irreversibilità del sistema.

Applichiamo l'equazione del Bilancio Entropico per sistemi aperti semplificato (avendo la turbina un solo ingresso ed una sola uscita di flusso di massa)

$$\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T} + \dot{m}(s_i - s_u) + \dot{\sigma} = 0 \quad \Rightarrow \quad (s_2 - s_1) = \frac{1}{\dot{m}} \frac{\dot{Q}_{1-2}}{T_c} + \frac{\dot{\sigma}_{1-2}}{\dot{m}}$$



Si applica adesso l'equazione del Bilancio Energetico del primo principio della termodinamica (per sistemi aperti)

$$\dot{W} + \dot{Q} + \dot{m}_i \left(h_i + \frac{c_i^2}{2} + g \cdot z_i \right) - \dot{m}_u \left(h_u + \frac{c_u^2}{2} + g \cdot z_u \right) = 0$$

ESEMPI – bilancio di entropia sist.aperti (2/3)

Nel caso specifico il generico bilancio di energia per sistemi aperti (o anche bilancio entalpico) si semplifica come segue (si considera nulla la variazione di energia potenziale dato che $z_1 \approx z_2$)

$$\frac{\dot{W}_{1-2}}{\dot{m}} + \frac{\dot{Q}_{1-2}}{\dot{m}} + \left(h_1 + \frac{c_1^2}{2} \right) - \left(h_2 + \frac{c_2^2}{2} \right) = 0 \Rightarrow \frac{\dot{Q}_{1-2}}{\dot{m}} = -\frac{\dot{W}_{1-2}}{\dot{m}} + (h_2 - h_1) + \left(\frac{c_2^2}{2} - \frac{c_1^2}{2} \right)$$

Per il punto 1 (stato di equilibrio iniziale) si verifica che la $T_s(3\text{MPa}) = 233,9^\circ\text{C}$. quindi essendo $T_1=400^\circ\text{C}$ si verifica che nel punto 1 lo stato dell'acqua è quello di vapore surriscaldato ($T_1 > T_s$). Dalle tabelle del vapore surriscaldato si deduce

$$h_1 = 3230,9 \text{ [kJ/kg]}$$

$$s_1 = 6,9212 \text{ [kJ/kgK]}$$

Per il punto 2 (stato di equilibrio finale) sempre dalle tabelle del vapore saturo si deduce

$$h_2 = h_v(100^\circ\text{C}) = 2676,1 \text{ [kJ/kg]}$$

$$s_2 = s_v(100^\circ\text{C}) = 7,3549 \text{ [kJ/kgK]}$$

Utilizzando l'equazione del bilancio energetico si può quindi calcolare il termine $\frac{\dot{Q}_{1-2}}{\dot{m}}$

per poi sostituirlo nell'equazione del bilancio entropico ed ottenere quindi il valore dell'entropia prodotta per unità di massa nella trasformazione di turbina

ESEMPI – bilancio di entropia sist.aperti (3/3)

Sostituendo i valori ricavati dalle tabelle termodinamiche dell'acqua

$$\frac{\dot{Q}_{1-2}}{\dot{m}} = -(-540) + (2676,1 - 3230,9) + \left(\frac{100^2}{2} - \frac{160^2}{2} \right)$$

$$\frac{\dot{Q}_{1-2}}{\dot{m}} = \left[\frac{\text{kJ/s}}{\text{kg/s}} \right] + \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] + \left[\left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right)^2 \right] = \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] + \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] + \left[\frac{\text{kg m}}{\text{kg s}^2} \text{m} \right] = \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] + \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] + \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right]$$

ovvero tenendo conto delle unità di misura (equazione dimensionale)

$$\frac{\dot{Q}_{1-2}}{\dot{m}} = -(-540) + (2676,1 - 3230,9) + \frac{1}{1000} \left(\frac{100^2}{2} - \frac{160^2}{2} \right) = 540 - 554,8 - 7,8 = -22,6 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right]$$

Come si può vedere il contributo della variazione di energia cinetica è molto ridotto e comunque il calore ceduto trasmesso per unità di massa ha segno negativo, quindi per convenzione, calore ceduto all'ambiente. Sostituendo i valori così ottenuti nel bilancio entropico

$$\frac{\dot{\sigma}_{1-2}}{\dot{m}} = s_2 - s_1 - \frac{1}{T_c} \frac{\dot{Q}_{1-2}}{\dot{m}} = 7,3549 [\text{kJ/kg K}] - 6,9212 [\text{kJ/kg K}] - \frac{-22,6 [\text{kJ/kg}]}{350 [\text{K}]} = 0,4983 [\text{kJ/kg K}]$$

Avendo ottenuto un valore positivo, per convenzione, si tratta di entropia acquisita dal sistema (che quindi ha visto aumentare la sua entropia specifica).

Se avessimo posto $T_c = 293\text{K}$ avremmo ottenuto

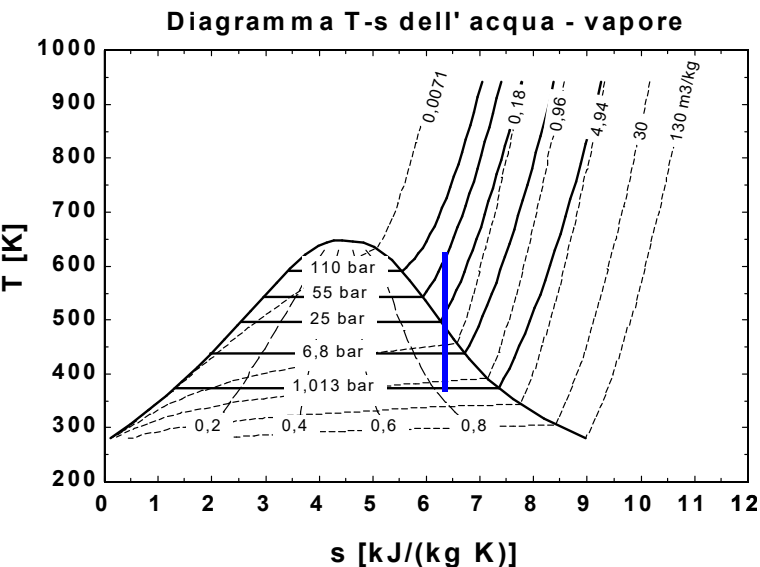
$$\frac{\dot{\sigma}_{1-2}}{\dot{m}} = 7,3549 [\text{kJ/kg K}] - 6,9212 [\text{kJ/kg K}] - \frac{-22,6 [\text{kJ/kg}]}{293 [\text{K}]} = 0,511 [\text{kJ/kg K}]$$

Concetto espresso in premessa di dispersione di Energia

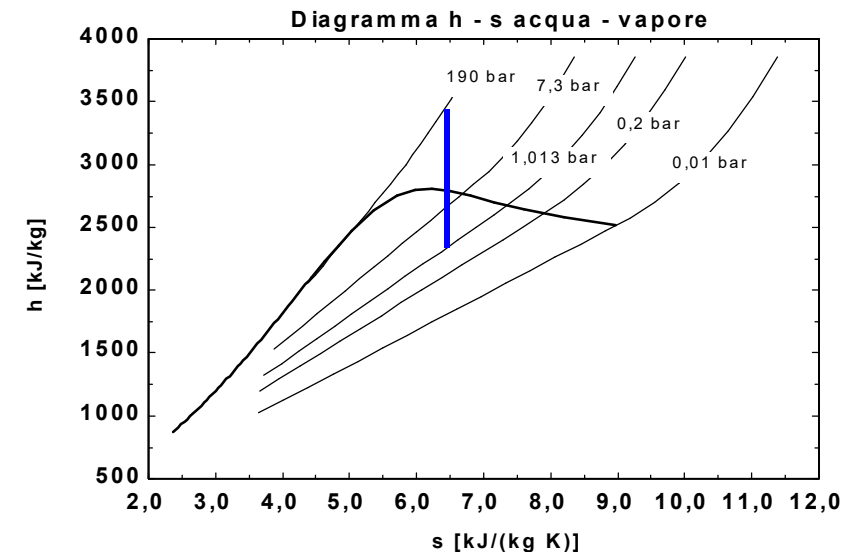
incremento entropia aumenta al ridursi della temperatura di scambio termico: cedere calore a bassa temperatura penalizza dal punto di vista entropico

ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

I processi (trasformazioni) isoentropici, per i quali il processo è reversibile e adiabatico, possono trovare facile valutazione sui diagrammi che abbiano l'entropia come una delle due grandezze di riferimento. Nelle trasformazioni in transizione di fase la determinazione dell'entropia discende dalla conoscenza del titolo (x) rispetto al cui valore l'entropia deve essere valutata, note le condizioni di saturazione dell'entropia del liquido saturo (s_l) e dell'entropia del vapore saturo (s_v).



$$s(x) = s_l + x (s_v - s_l)$$



ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

L'Entropia è una grandezza di importante impiego nei processi di tipo ingegneristico. In particolare nella progettazione e nella verifica delle prestazioni di un processo reale si rappresenta le prestazioni ottenute con trasformazioni ideali (ovvero le prestazioni che sarebbe possibile raggiungere nelle condizioni ideali del sistema). In tale senso le trasformazioni isoentropiche rappresentano le trasformazioni ideali di un processo o di una macchina rispetto al caso ideale.

Per questo si definisce l'espressione del **rendimento isoentropico** in espansione o compressione come il rapporto tra le prestazioni reali e le prestazioni raggiunte da un processo ideale (isoentropico) avente condizioni di pressione iniziali e finali uguali al processo reale.

Si consideri ad esempio una turbina per la quale si voglia studiare il processo di espansione che si ha nella trasformazione (1-2) con la quale il fluido passa dalla pressione superiore p_1 alla pressione inferiore p_2 con trasferimento di lavoro verso l'ambiente. Se si considerano trascurabili le variazioni dell'energia potenziale (ΔE_p), anche dell'energia cinetica (ΔE_c) ed il calore trasmesso (ΔQ_{1-2}), l'equazione del bilancio energetico per sistemi aperti si semplifica come segue:

$$\dot{Q} + \dot{W} + \dot{m} \cdot \left(\Delta h + \Delta \frac{c^2}{2} + g \cdot \Delta z \right) = 0$$

$$\dot{W} + \dot{m} \cdot \Delta h = 0$$

ovvero in riferimento alla generica trasformazione (1-2)

$$\frac{\dot{W}_{1-2}}{\dot{m}} = h_2 - h_1$$

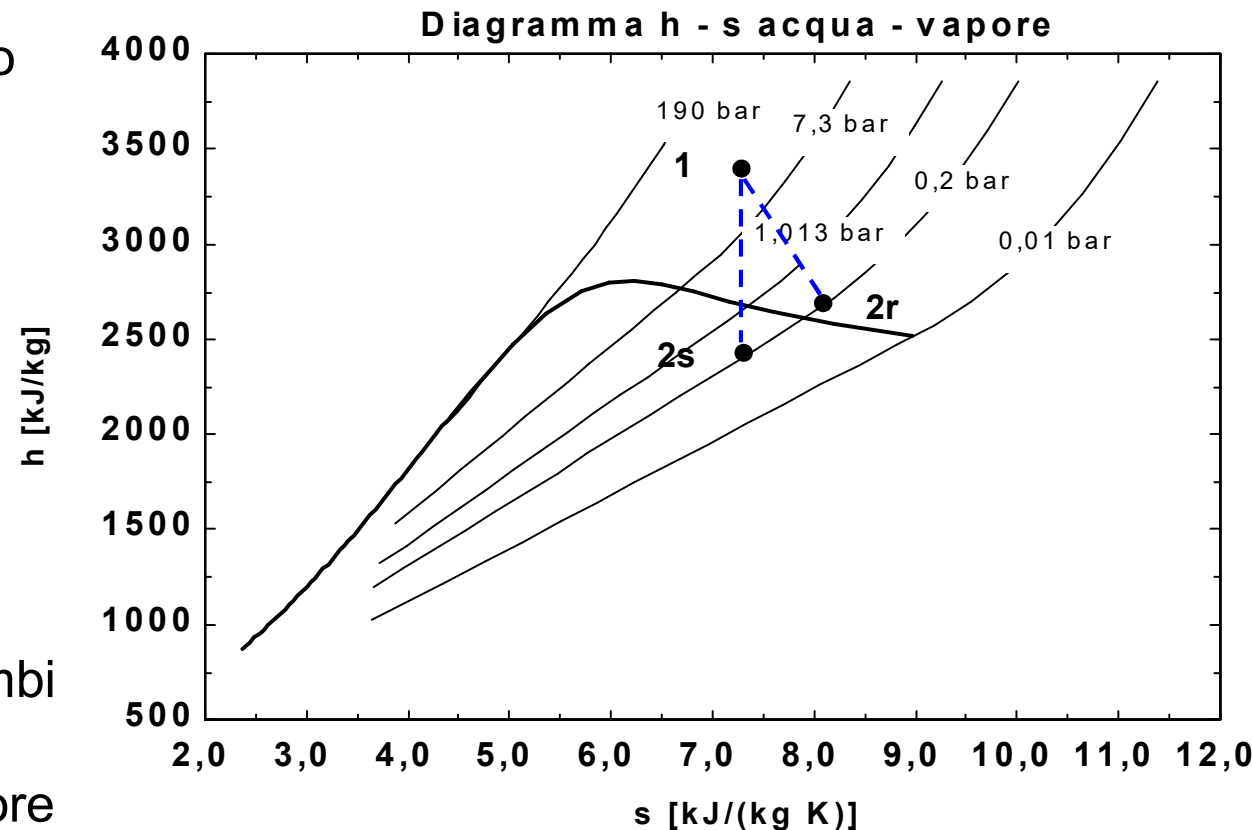
ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Il lavoro specifico sviluppato (trasmesso) dalla turbina dipende quindi dalla variazione di entalpia ($h_2 - h_1$) del fluido. La massima prestazione della trasformazione (massimo lavoro specifico prodotto) equivale alla massima differenza di entalpia del fluido. Ovvero, una volta fissato il punto di inizio espansione $h_1(p_1, T_1)$, al minimo valore di h_2 , una volta definita la pressione di fine espansione p_2 . Si consideri adesso il bilancio entropico da 1 a 2

$$(s_2 - s_1) = \frac{1}{\dot{m}} \frac{\dot{Q}_{1-2}}{T_c} + \frac{\dot{\sigma}_{1-2}}{\dot{m}} = \frac{\dot{\sigma}_{1-2}}{\dot{m}} \geq 0$$

Da cui si evince che essendo assenti scambi di calore (e quindi trasferimenti entropici) il valore dell'entropia s_2 sarà sempre superiore o al massimo uguale a s_1 .

Se si immagina due generiche espansioni di cui una isoentropica ($s_2 = s_1$) che terminano alla pressione p_2 nei punti graficamente indicati 2r e 2s, appare evidente che il punto 2s è quello per il quale si ha il minimo valore di h_2 e quindi il maggiore "salto entalpico", che coincide con la condizione di trasformazione isoentropica (ovvero reversibile e adiabatica)



ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Se si indica con $h_{2,s}$ l'entalpia che il fluido ha al termine di una espansione isoentropica (adiabatica reversibile), da distinguere dal valore dell'entalpia $h_{2,r}$ che il fluido possiede al termine di una generica espansione non isoentropica (quindi non reversibile) si può affermare quindi:

$$s_{2,s} < s_{2,r} \Rightarrow h_{2,r} > h_{2,s} \Rightarrow h_1 - h_{2,r} < h_1 - h_{2,s}$$

Da cui ne discende in ragione del bilancio entropico espresso $\left(\frac{\dot{W}_{1-2}}{\dot{m}} \right)_s > \left(\frac{\dot{W}_{1-2}}{\dot{m}} \right)_r$

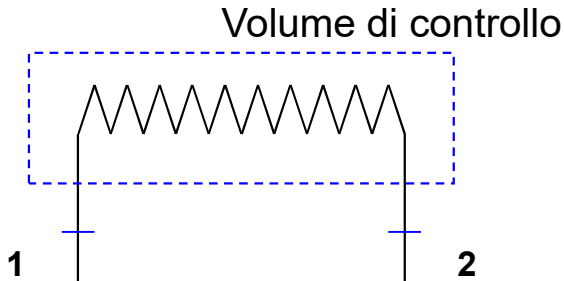
Se esprimiamo il rapporto tra i due lavori specifici come rendimento isoentropico si ottiene quindi lo scalare η_{is} indicato di seguito

$$\eta_{is} = \frac{\left(\frac{\dot{W}_{1-2}}{\dot{m}} \right)_r}{\left(\frac{\dot{W}_{1-2}}{\dot{m}} \right)_s} = \frac{h_{2,r} - h_1}{h_{2,s} - h_1}$$

Noto il rendimento isoentropico di definite macchine, risulta possibile definire il punto di fine espansione, al variare delle condizioni specifiche della trasformazione, a partire dalle condizioni ideali di trasformazione isoentropica. Ad esempio le turbine a fluido vapore hanno tipicamente un rendimento isoentropico variabile entro $\eta_{is} = 0,7 \div 0,9$

ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Si consideri per un sistema aperto adesso una trasformazione reversibile isoterma in regime stazionario nella quale si ha trasferimento di energia termica (trasmissione di calore). Essendo la trasformazione reversibile non si ha produzione di entropia per irreversibilità del sistema. L'equazione di bilancio entropico (riferito al volume di controllo) si semplifica come segue:



$$\frac{\dot{Q}}{T} + \dot{m}(s_1 - s_2) + \dot{\sigma} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{m}(s_1 - s_2) = 0$$

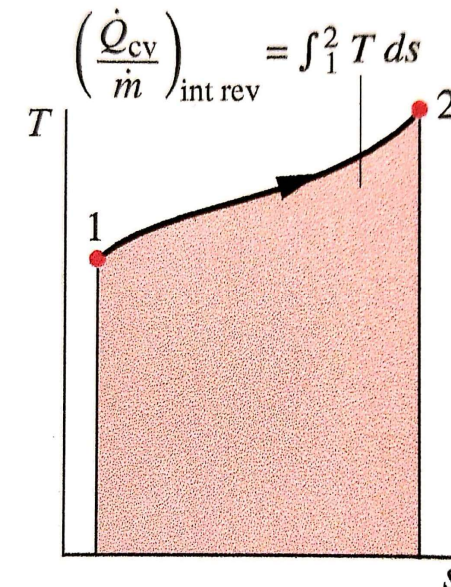
da cui si ricava l'espressione del calore scambiato in funzione dell'entropia

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{m}} = T \cdot (s_2 - s_1)$$

Per una trasformazione reversibile generica

$$\left(\frac{\dot{Q}}{\dot{m}}\right)_{\text{rev}} = \int_1^2 T \cdot ds$$

che è rappresentata graficamente dall'area sottesa in una trasformazione (1-2) in un diagramma di tipo T-s



ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

Volendo esprimere il lavoro trasferito nell'unità di tempo in un sistema aperto con un solo flusso di massa in entrata ed in uscita, in regime stazionario, si applica il bilancio dell'energia (riferito al volume di controllo)

$$\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} + \frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{m}} + (h_i - h_u) + \left(\frac{c_i^2}{2} - \frac{c_u^2}{2} \right) + g \cdot (z_i - z_u) = 0$$

Nel caso di trasformazioni reversibili dalla definizione di entropia possiamo esprimere:

$$\left(\frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{m}} \right)_{rev} = \int_i^u T \cdot ds \quad \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} + \int_i^u T \cdot ds + (h_i - h_u) + \left(\frac{c_i^2}{2} - \frac{c_u^2}{2} \right) + g \cdot (z_i - z_u) = 0$$

Utilizzando adesso l'equazione del TdS, ottenuta dall'equazione di primo principio

$$\int_i^u T \cdot ds = (h_u - h_i) - \int_i^u v \cdot dp \Leftrightarrow \int_i^u T \cdot ds + (h_i - h_u) = - \int_i^u v \cdot dp$$

Da cui ne discende la seguente equazione

$$\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} - \int_i^u v \cdot dp + \left(\frac{c_i^2}{2} - \frac{c_u^2}{2} \right) + g \cdot (z_i - z_u) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} = \int_i^u v \cdot dp + \left(\frac{c_i^2}{2} - \frac{c_u^2}{2} \right) + g \cdot (z_i - z_u)$$

ENTROPIA E BILANCIO ENTROPICO DI UN SISTEMA

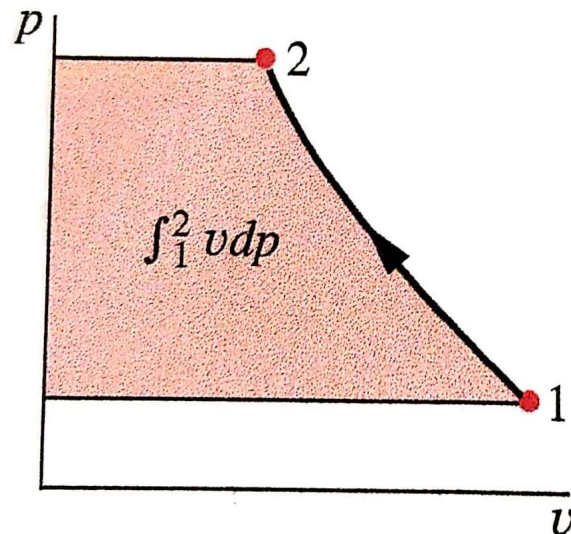
Se consideriamo trascurabili le variazioni di energia potenziale ($\Delta E_c = 0$) e cinetica ($\Delta E_c = 0$) l'equazione di primo principio che esprime il bilancio di energia della trasformazione in esame

$$\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} = \int_i^u v \cdot dp + \left(\frac{c_i^2}{2} - \frac{c_u^2}{2} \right) + g \cdot (z_i - z_u)$$

Può essere semplificata come

$$\frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} = \int_i^u v \cdot dp \quad \text{che nel caso di volume specifico costante} \quad \frac{\dot{W}_{vc}}{\dot{m}} = v \cdot (p_u - p_i)$$

E' interessante osservare che il lavoro specifico di una compressione reversibile ed adiabatica può essere espresso dall'area sottesa alla trasformazione 1-2 riportata in figura su un piano p-v.



Da notare anche come il lavoro trasferito sia dipendente dal volume specifico (v).

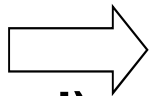
Tenendo conto della differenza di volume specifico tra una fase vapore e una fase liquida (circa tre ordini di grandezza) si comprende la differenza di lavoro per la compressione ideale (reversibile e adiabatica) tra una pompa (operante su un liquido) ed un compressore (operante su vapore) alle stesse condizioni di salto di pressione (tra p_1 e p_2)

MOTORI TERMICI

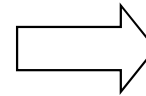
Come caso applicativo dell'impiego delle equazioni del bilancio energetico e del bilancio entropico si fa riferimento ad una applicazione ingegneristica di particolare interesse: i motori termici, ovvero meccanismi che sfruttano le proprietà viste per convertire energia in una forma utile (meccanica o elettrica) alle massime prestazioni possibili.

Il caso applicativo è utile per riassumere le diverse espressioni introdotte sulla base di definizioni, leggi e postulati della termodinamica. Richiamiamo due definizioni: serbatoio (o sorgente/pozzo) e motori termici

**SERBATOI DI
CALORE**
(sorgenti, pozzi)



Corpi a capacità termica
($m \cdot c_p$) relativamente
grande rispetto al calore
scambiato



Scambiano Q e
mantengono $T = cost$
(mari, laghi, atmosfera,
sistemi *bifase*, ...)

MOTORI TERMICI

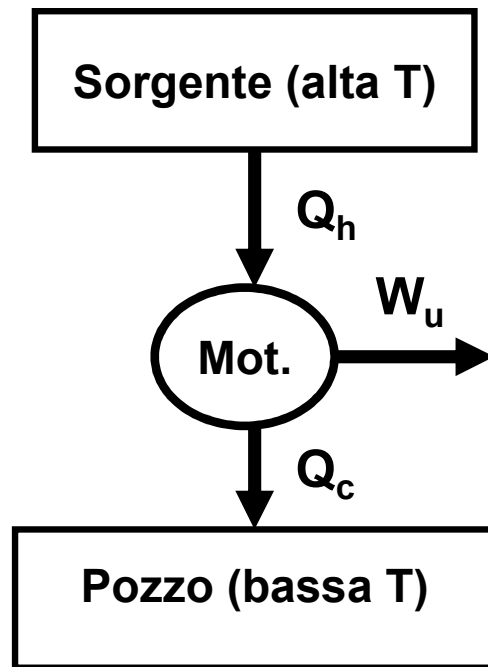


Dispositivi per convertire il calore in lavoro

Il primo principio ci fornisce le relazioni tra lavoro, calore ed energia di un sistema, mentre il secondo principio della termodinamica ci fornisce le direzioni delle trasformazioni ed i limiti obbligati per la conversione di energia

MOTORI TERMICI

I motori termici quindi operando lungo un ciclo termodinamico (lo stato di equilibrio iniziale e lo stato di equilibrio finale della trasformazione ciclica coincidono) possono produrre (trasferire all'ambiente) un lavoro solo se scambiano energia termica (calore) con due serbatoi (o sorgente/pozzo), non potendo quindi trasformare l'intera quantità di calore assorbita dalla sorgente in lavoro.



- 1) Ricevono Q_i da sorgente ad ALTA T
- 2) Convertono parte di Q_h in W_u (meccanico)
- 3) Cedono la parte Q_c restante ad una sorgente a BASSA T (atmosfera, fiume, lago)
- 4) Operano secondo un CICLO

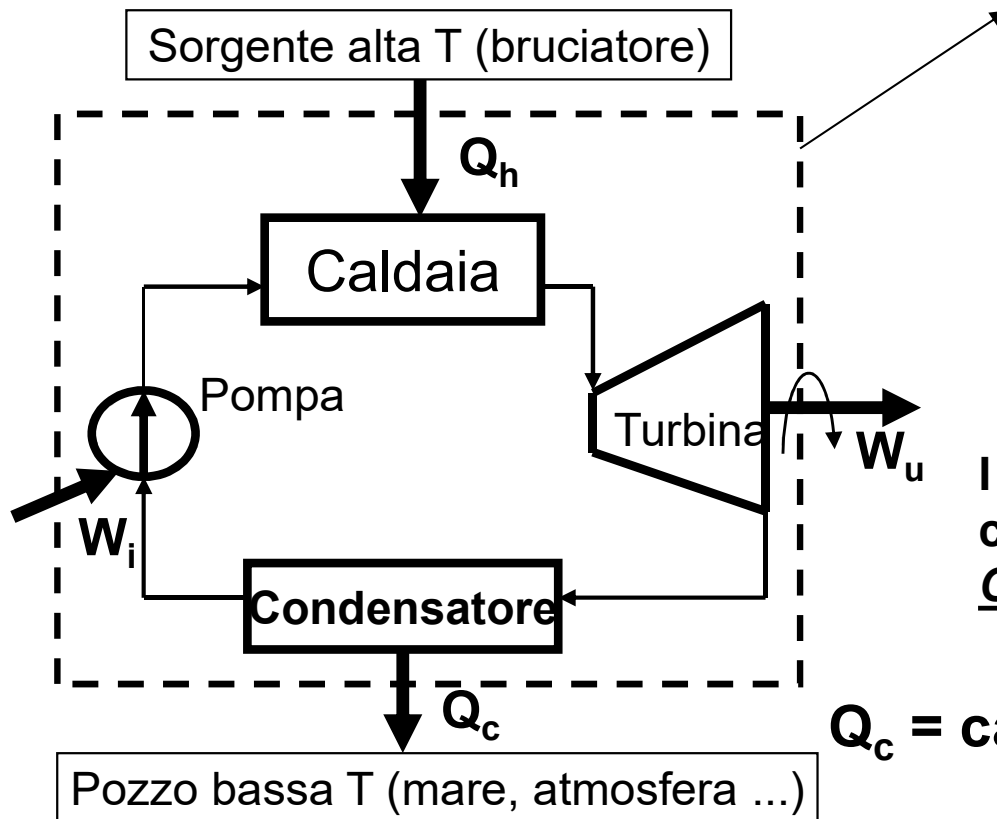
MEZZO DI LAVORO = FLUIDO EVOLVENTE

Motori a combustione interna:

Ciclo MECCANICO (fluido evolvente scaricato
sostituito da nuova carica)

Turbine a vapore: operano realmente su un ciclo
chiuso

MOTORI TERMICI



Sistema CHIUSO CICLICO:

$$Q_h - Q_c - (W_u - W_i) = \Delta U = 0$$

Lavoro netto

$$W_n = W_u - W_i = Q_h - Q_c \quad [\text{J}]$$

I 4 componenti sono sistemi aperti collegati da condotti che portano il fluido di lavoro (acqua/vapore).
Globalmente: sistema chiuso

Q_c = calore di scarico per completamento ciclo $\neq 0$

$W_n < Q_h \Rightarrow$ Solo parte di Q_h è convertito in lavoro

RENDIMENTO TERMICO DI UN CICLO

$$\eta_t = W_n / Q_h = 1 - Q_c / Q_h$$

Motori benzina < 20 – 25 %

Motori Diesel < 30 %

Turbogas < 30 – 35 %

Turbovapore < 40 % **105**

MOTORI TERMICI

Abbiamo introdotto la grandezza termodinamica Entropia dimostrando che si tratta di una grandezza di stato

- 1) TRASFORMAZIONI DI SISTEMI ISOLATI : SPONTANEE se l'entropia cresce ($S_{gen} \geq 0$)
- 2) Conservazione dell'entropia in sistemi isolati: solo per trasformazioni reversibili (universo: sistema isolato $\Rightarrow$ entropia crescente)
- 3) Entropia generata: misura l'entità delle irreversibilità dei processi termodinamici reali che ne limitano le prestazioni

Variazione di entropia di un sistema $\Rightarrow \Delta S = S_{sc} + S_{gen} = S_{finale} - S_{iniziale}$

$S_{sc} \Rightarrow$ Entropia scambiata (solo per scambio di Q e non per scambio di W)

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Scambio termico } S_{cal} = \int \frac{dQ}{T} \begin{array}{l} + \text{ se } Q \text{ entra (S cresce)} \\ - \text{ se } Q \text{ esce (S decresce)} \end{array} \\ \text{Trasporto di massa} \rightarrow \text{Flussi di massa entranti (+) o uscenti (-) dal sistema (m}\cdot\text{s)} \end{array} \right.$

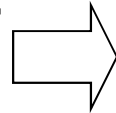
$S_{gen} \Rightarrow$ Entropia generata $\Rightarrow$ Processi irreversibili (attrito, miscele, reazioni chimiche, scambio termico con ΔT finite, espansioni libere, espansioni e compressioni non quasi statiche)

SOLO per trasformazioni reversibili $\Rightarrow \Delta S = S_{sc}$

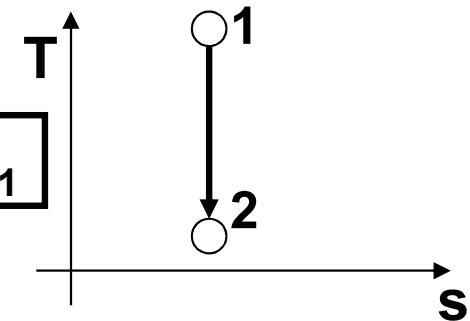
MOTORI TERMICI

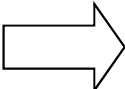
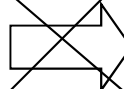
Oltre a introdurre le espressioni per il calcolo della variazione di entropia Abbiamo introdotto il concetto di trasformazione isoentropica

Trasformazioni adiabatiche
+
internamente reversibili

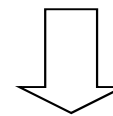


Isoentropiche : $s_2 = s_1$

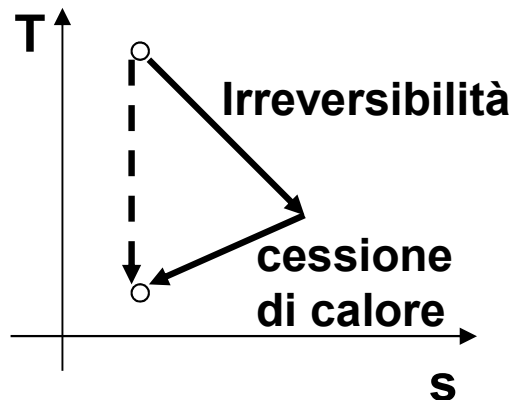


N. B.  **Trasformazioni Isoentropiche**  **Adiabatiche reversibili**

Non necessariamente

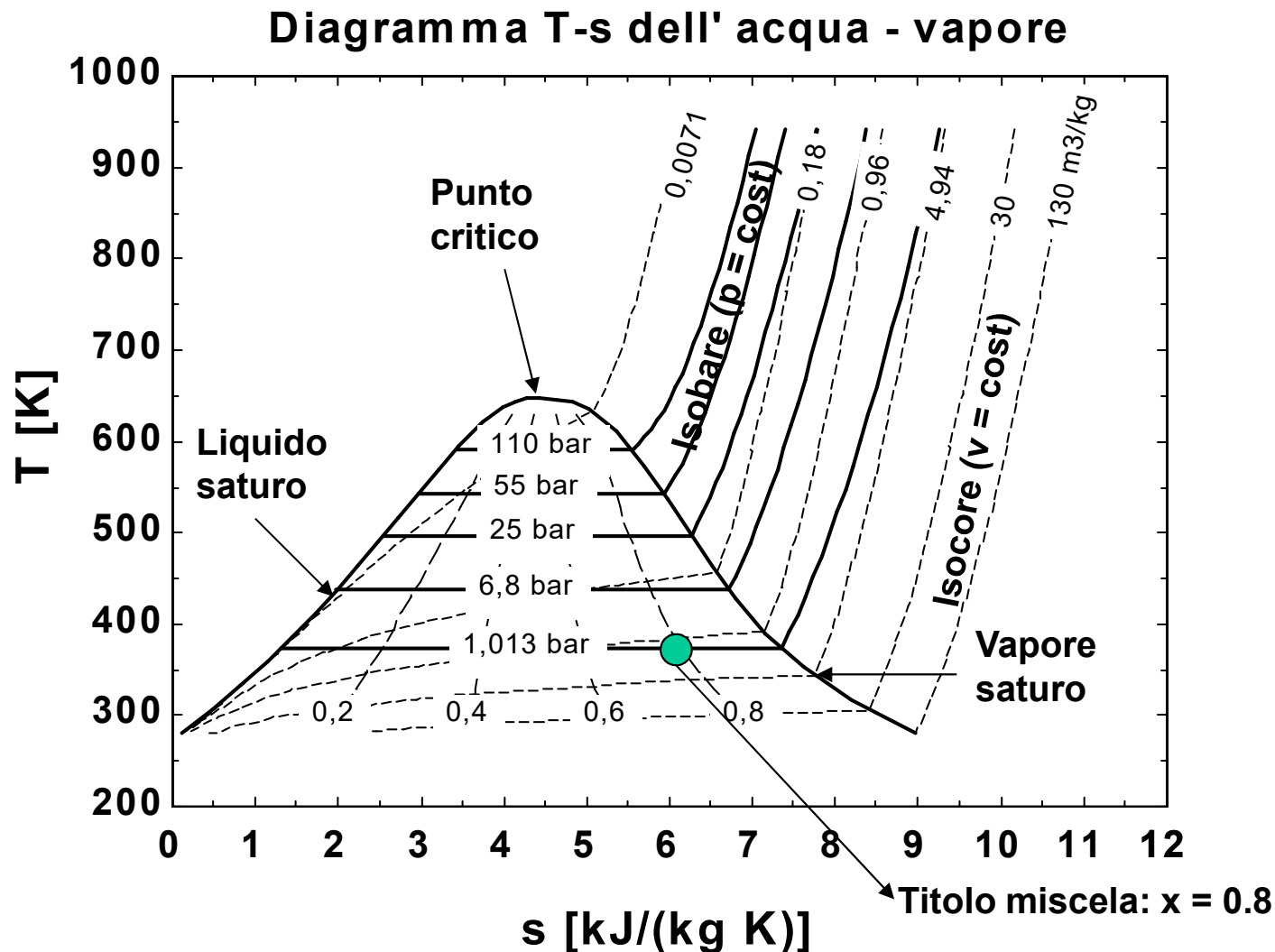


Irreversibilità + cessione di calore = isoentropicità



MOTORI TERMICI A VAPORE

Nel caso di un motore termico subcritici basato su un ciclo acqua/vapore (motore termico basato su espansione in turbina di vapore acqueo) risulta fondamentale la comprensione della quantificazione delle grandezze termodinamiche nella transizione di fase liquido/vapore.



Vapore saturo

$$T_{\text{sat}} = f(p)$$

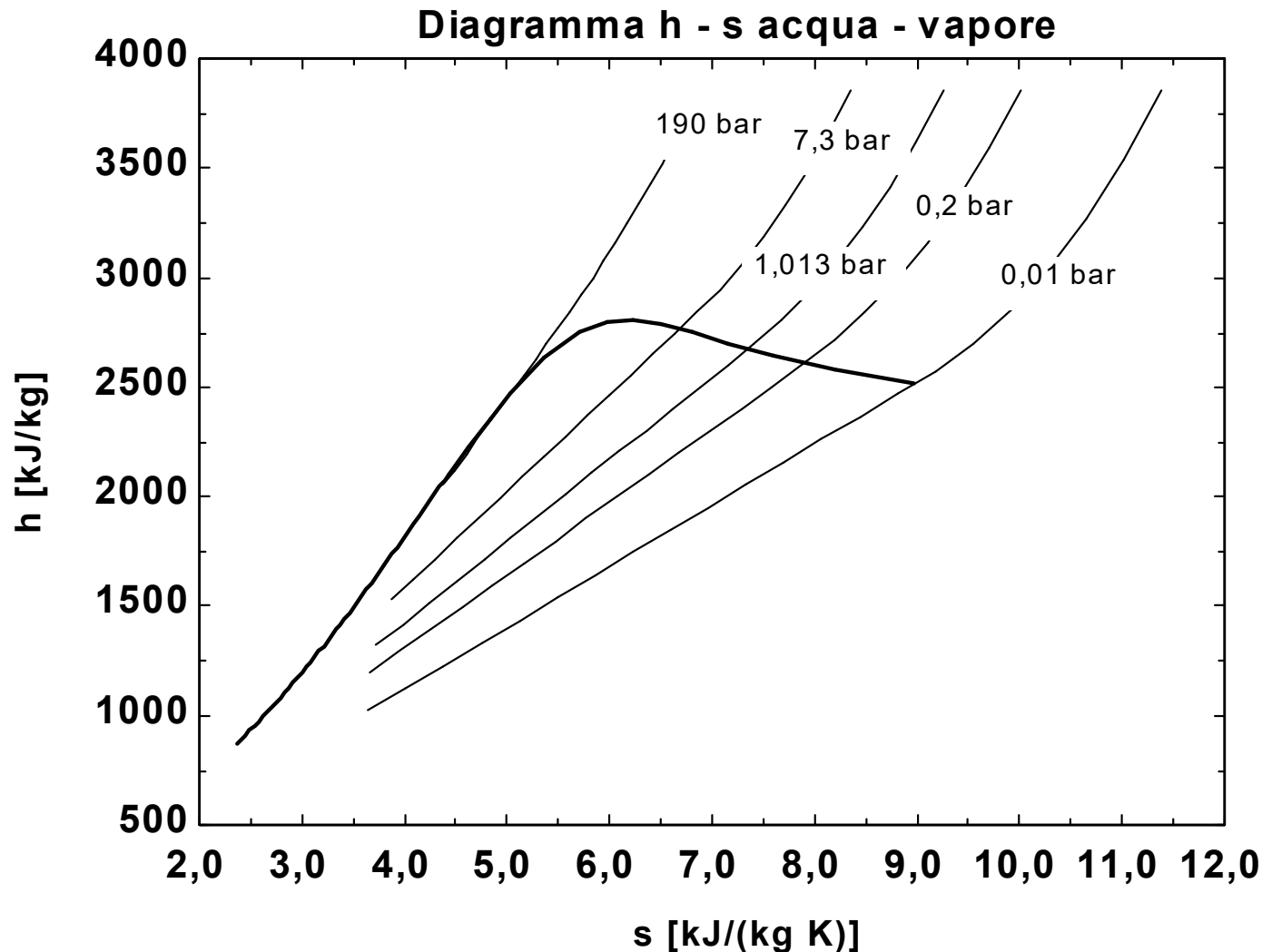
$$\text{Titolo } x = \frac{m_v}{m_l + m_v}$$

Liquido saturo $\Rightarrow x = 0$
 Vapore saturo $\Rightarrow x = 1$

MOTORI TERMICI A VAPORE

Di utile impiego, per la comprensione degli effetti delle trasformazioni termodinamiche nelle diverse unità componenti un ciclo a vapore sono i diagrammi entropici

Linee isobare del vapore saturo: rette $\Rightarrow$ $T ds = dh - vdp$ $p = \text{cost}$



$$T ds = dh$$

$$dh / ds = T = \text{cost} \Rightarrow \text{retta}$$

Le rette isotermobariche del vapore saturo sono tangenti alle curve del liquido e del vapore surriscaldato (stessa T nei punti di inizio e fine vaporizzazione)

MOTORI TERMICI A VAPORE

Volume specifico: $v_x = v_l + x (v_v - v_l)$

Energia interna: $u_x = u_l + x (u_v - u_l)$

Entalpia: $h_x = h_l + x (h_v - h_l)$

Calore latente: $r_x = x r$

Entropia: $s_x = s_l + x (s_v - s_l) = s_l + x (h_v - h_l) / T$

Diagramma di stato T-v H₂O

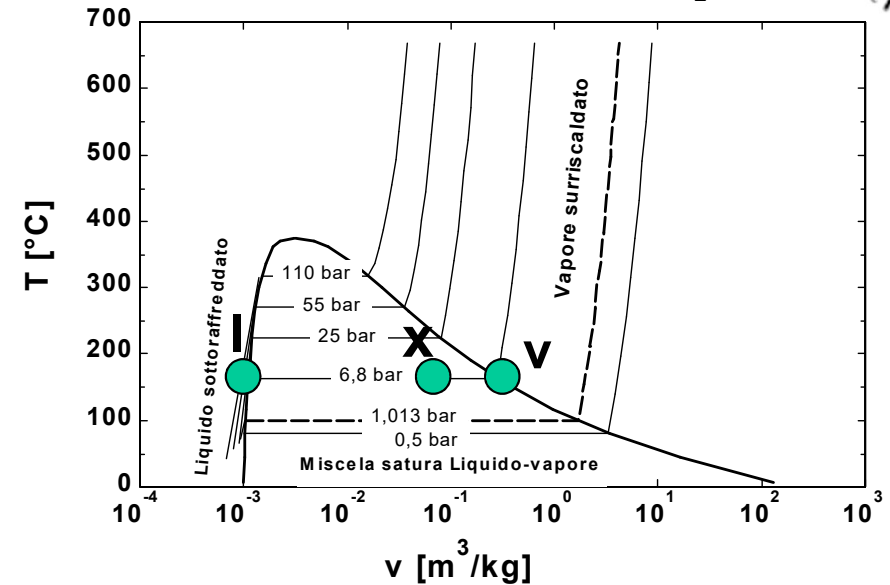


Diagramma T-s dell' acqua - vapore

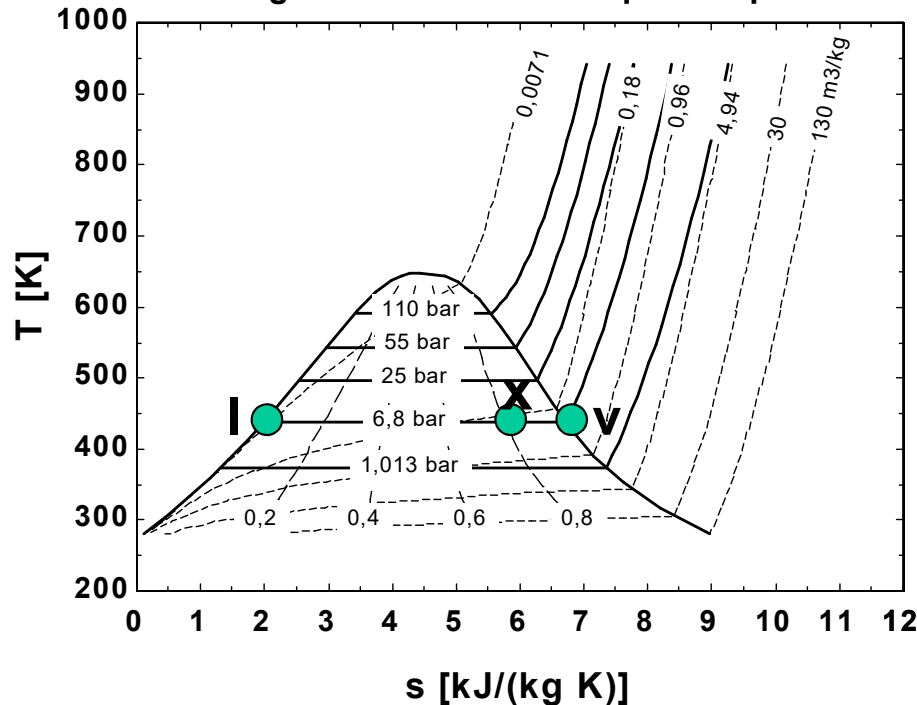
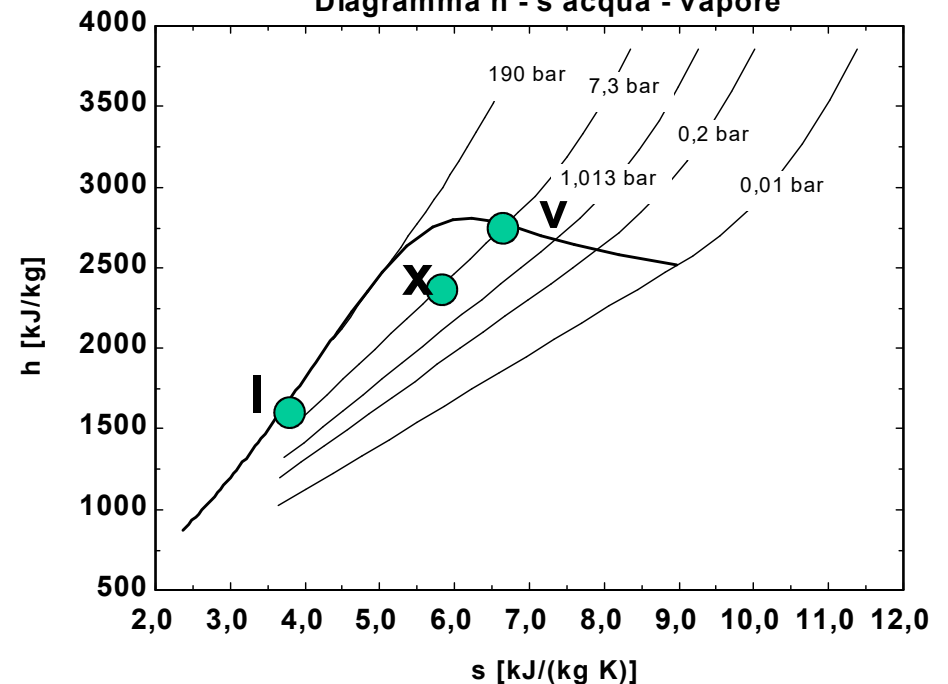


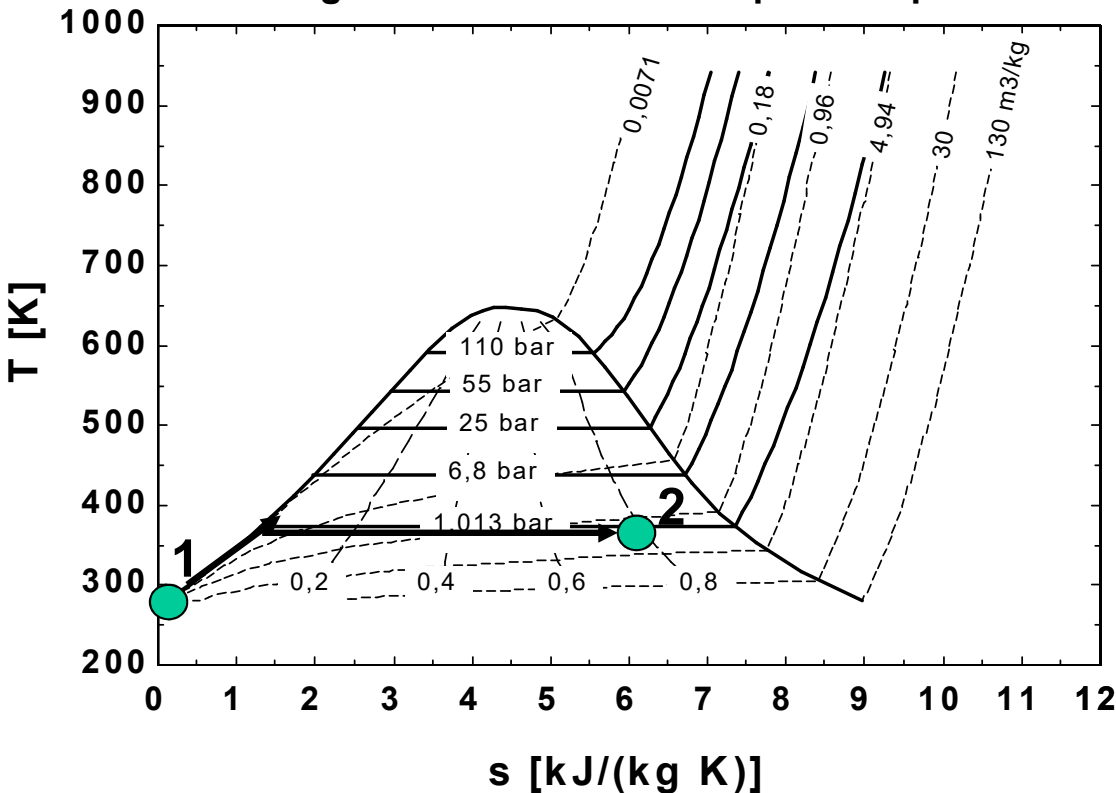
Diagramma h - s acqua - vapore



ESEMPI – transizione di fase

Processo isobaro ($p = 1,013 \text{ bar}$) di vaporizzazione di 1 kg di acqua da $T_1 = 20^\circ\text{C}$ fino a vapore con titolo $x = 80\%$

Diagramma T-s dell' acqua - vapore



Determinazione stato 1 (Tabelle del liquido):

$$h_1(p = 1,013 \text{ bar}, T = 20^\circ\text{C}) = 83,3 \text{ kJ/kg}$$

Determinazione entalpia liquido saturo:

$$h_l(p = 1,013 \text{ bar}, x = 0) = 418,9 \text{ kJ/kg}$$

Determinazione entalpia vapore saturo:

$$h_v(p = 1,013 \text{ bar}, x = 1) = 2676 \text{ kJ/kg}$$

Calore latente di vaporizzazione

$$q_{lv} = h_{lv} = h_v - h_l = 2257 \text{ kJ/kg}$$

Calore necessario per vaporizzare l'80% del liquido:

$$q_x = h_{lv} \cdot 0,8 = 1805 \text{ kJ/kg}$$

Determinazione stato 2: $h_2 = h_l + x (h_v - h_l) = 418,9 + 1805 = 2223,9 \text{ kJ/kg}$

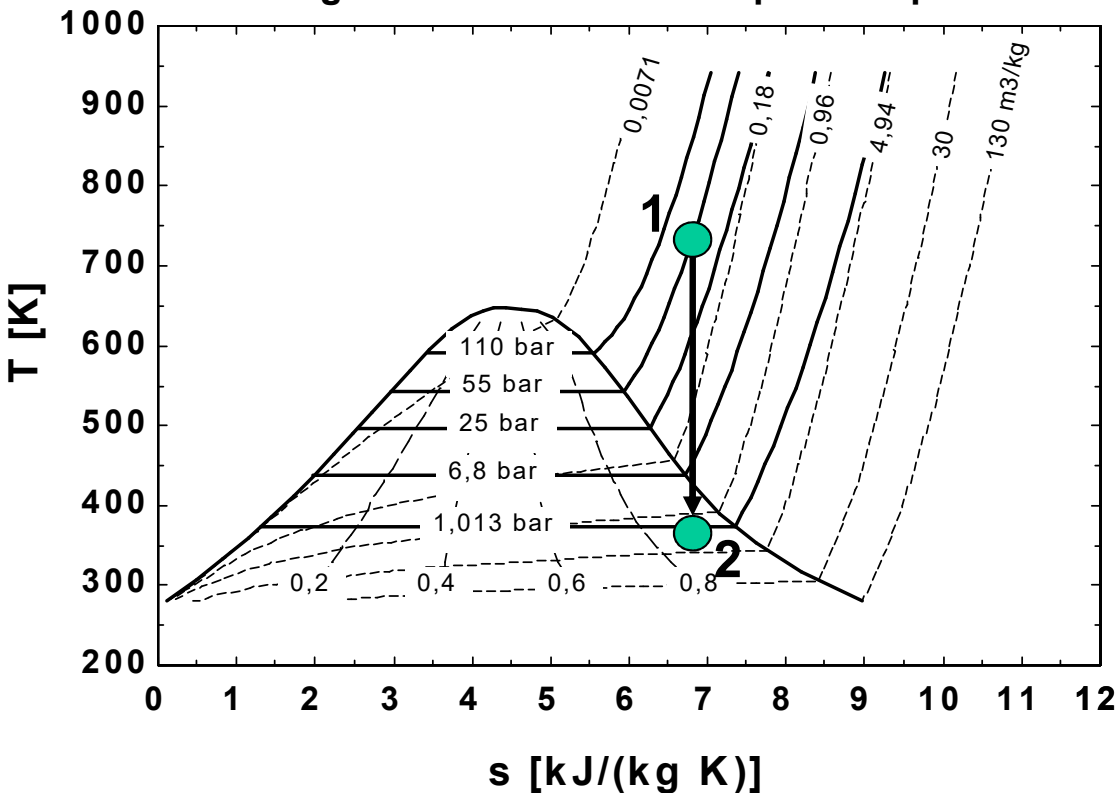
Calore necessario per vaporizzare l'80% del liquido a partire da acqua a 20°C :

$$\Delta Q_{12} = \Delta H_{12} \Rightarrow Q = \Delta H_{12} = m (h_2 - h_1) = 1 \cdot (2223,9 - 83,3) = 2140,6 \text{ kJ}$$

ESEMPI – transizione di fase

Espansione isoentropica di vapore surriscaldato a $p_1 = 50$ bar e $T_1 = 750$ K fino a vapore saturo a $p_2 = 1,013$ bar

Diagramma T-s dell' acqua - vapore



Determinazione stato 1 (tabelle vapore surriscaldato):

$$s_1(p = 50 \text{ bar}, T = 750 \text{ K}) = 6,905 \text{ kJ/kg K}$$

Determinazione stato 2 (tabelle vapore saturo):

$$s_2 = s_1 = s_{2l} + x (s_{2v} - s_{2l})$$

$$s_{2l} = s_l(p=1,013 \text{ bar}, x=0) = 1,307 \text{ kJ/kg K}$$

$$s_{2v} = s_g(p=1,013 \text{ bar}, x=1) = 7,355 \text{ kJ/kg K}$$

$$s_2 = 6,905 = 1,307 + 6,048 x_2$$

Determinazione titolo stato 2

$$x_2 = (6,905 - 1,307) / 6,048 = 0,926$$

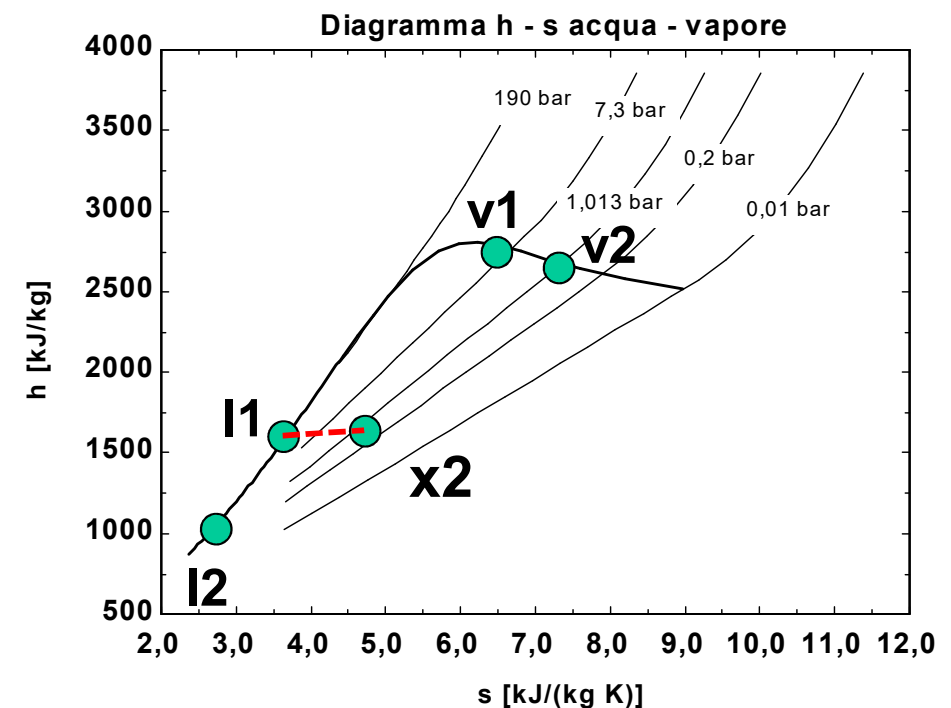
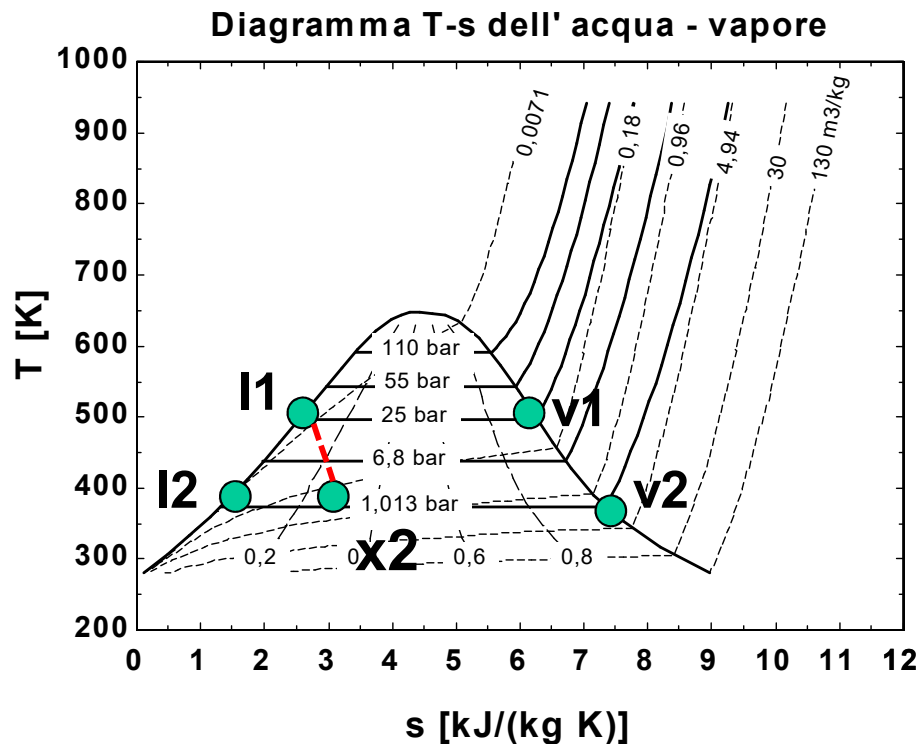
PROCESSI DI FLASHING O LAMINAZIONE

Con il termine di «flashing» o «laminazione» si intende una trasformazione termodinamica in ciclo aperto con riduzione di pressione in assenza di scambio di calore e lavoro. Ritenuto trascurabili variazioni di energia cinetica e potenziale dalla equazione di primo principio

$$\frac{\dot{W}_{1-2}}{\dot{m}} + \frac{\dot{Q}_{1-2}}{\dot{m}} + \left(h_1 + \frac{c_1^2}{2} \right) - \left(h_2 + \frac{c_2^2}{2} \right) = 0 \Rightarrow \frac{\dot{Q}_{1-2}}{\dot{m}} = -\frac{\dot{W}_{1-2}}{\dot{m}} + (h_2 - h_1) + \left(\frac{c_2^2}{2} - \frac{c_1^2}{2} \right)$$

Si ottiene: $h_1 - h_2 = 0 \Rightarrow h_2 = h_1$ $h_2 = h_{ls1} = h_{ls2} + x_2 \cdot (h_{vs2} - h_{ls2})$

Ovvero una massa vapore a entalpia elevata (h_{vs}) e una massa liquido a entalpia inferiore (h_{ls})



PROCESSI DI FLASHING O LAMINAZIONE

In figura sono riportati due possibili soluzioni per determinare una riduzione di pressione e quindi determinare il fenomeno della laminazione

