

**UNIVERSITA' DI CATANIA
FACOLTA' DI INGEGNERIA**

FISICA TECNICA INDUSTRIALE

VOLUME PRIMO: TERMODINAMICA APPLICATA

**INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA CLASSICA
FLUIDI IDEALI E REALI – VAPORI SATURI
CICLI TERMODINAMICI – MACCHINE TERMICHE -
PSICROMETRIA E TRASFORMAZIONI DELL'ARIA UMIDA
TERMOELETTRICITA' E SUE APPLICAZIONI**

PROF. ING. GIULIANO CAMMARATA

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE E MECCANICA
SEZIONE DI ENERGETICA INDUSTRIALE ED AMBIENTALE**

AGGIORNAMENTO DEL 09/10/2008

FILE: FISICA TECNICA VOL 1 - TERMODINAMICA APPLICATA.DOC
AUTORE: GIULIANO CAMMARATA
DATA: 9 OTTOBRE 2008

www.gcammarata.net
gcamma@diim.unict.it
cammaratagiuliano@tin.it

Il presente volume può essere liberamente copiato e diffuso dagli Allievi per usi esclusivamente didattici a condizione che rimangano invariati i riferimenti dell'Autore sopra indicati.

INTRODUZIONE ALLA FISICA TECNICA INDUSTRIALE

I giovani Allievi Ingegneri Meccanici sono spesso portati a pensare che il tema fondamentale della loro specializzazione sia la Meccanica o qualunque altra disciplina ed a questi insiemi di discipline dedicano molta (*spesso anche tutta la loro*) attenzione. La giovane età porta sovente a commettere questi errori ed a pensare che una figura professionale possa essere, già nel 2000, monoculturale o che lo spettro delle conoscenze possa restringersi a poche specialità (tendenza che viene chiamata *specializzazione*). Nulla di più errato!

Prima di tutto un Ingegnere ha un modo di pensare ben preciso e tale da caratterizzarne il comportamento in ogni occasione di vita. Questo modo di pensare è fatto principalmente di capacità logiche organizzative che possono derivare solamente da un'ampia conoscenza di tutte le problematiche scientifiche e tecniche oggi presenti. Non è pensabile che l'Ingegnere Meccanico sappia solo parlare di Meccanica, senza rendersi conto che qualunque manufatto oggi venga costruito è sempre più un *sistema complesso* e pertanto comprensivo di molteplici aspetti disciplinari. Lo stesso vale per qualsivoglia altra specializzazione.

Sono solito portare ad esempio il motore di una automobile. In esso c'è sicuramente un condensato di sapere a tutto campo: *Meccanica, Termodinamica, Macchine, Costruzioni di Macchine, Controlli, Tecnologia Meccanica, Materiali,*. Non si può pensare che la sola conoscenza di una sola disciplina possa portare ad una buona progettazione di un motore. Occorre spaziare culturalmente in ambiti non solo tecnici o tecnologici ma anche, perché no, filosofici ed umanistici.

La **Fisica Tecnica** è una **disciplina di base** per tutta l'Ingegneria e fra le più formative dell'intero corso di studi. Il nome apparentemente strano non deve trarre in inganno: esso deriva, storicamente, dalla vecchia impostazione della Scuola di Ingegneria dei primi del 'novecento quando alla *Fisica Teorica e Sperimentale* dei primi due anni (il famoso *biennio* di Ingegneria) si contrapponeva una *Fisica Applicata e Tecnica* che comprendeva quasi tutte le attuali discipline scientifiche applicative (*Meccanica, Macchine, Scienza delle Costruzioni, Elettrotecnica,*).

Nel corso dei successivi decenni da questa *pangea* si sono staccate le varie discipline (oggi denominate: *Meccanica, Macchine, Scienza delle Costruzioni, Elettrotecnica,....*) lasciando ancora un raggruppamento enorme (*il più vasto dell'Ingegneria*) e che va dalla *Termodinamica Applicata* alla *Trasmissione del Calore*, alla *Fluidodinamica*, agli *Impianti* (sia civili che industriali), alla *Termotecnica*, all'*Energetica*, alla *Criogenia*, all'*Acustica Applicata*, all' *Illuminotecnica*, alla *Climatologia*,...

Di recente, cioè dal 1995, la *Fisica Tecnica* si è ancora suddivisa in due gruppi disciplinari denominati **Fisica Tecnica Industriale** e **Fisica Tecnica Ambientale**. Ciascuno di essi raggruppa ancora ben 15 materie distinte, oltre alla disciplina fondamentale *Fisica Tecnica*.

Per i Corsi di Laurea in *Ingegneria Meccanica*, ai quali questo volume è principalmente indirizzato, si svolgerà il programma tipico dell'attuale *Fisica Tecnica Industriale* che, almeno nelle maggiori università italiane, è composto dai seguenti insegnamenti fondamentali:

Termodinamica Applicata

Trasmissione del calore e Moto dei Fluidi

A questi argomenti di base si aggiungono, per completezza formativa nella sede di Catania, anche:

Acustica Applicata

Illuminotecnica.

Gli ultimi due insegnamenti sono di solito oggetto anche di corsi annuali specialistici ma presso la *Facoltà di Ingegneria* di Catania non hanno ancora trovato collocazione propria e pertanto sono inseriti, almeno in versione ridotta, all'interno del programma di *Fisica Tecnica* in modo da fornire i concetti fondamentali necessari per le applicazioni negli anni successivi, come, ad esempio, per i corsi sulla sicurezza industriale e dei cantieri.

Il grosso del programma è comunque centrato sulla *Termodinamica Applicata* e sulla *Trasmissione del Calore*, come avviene nelle altre Facoltà italiane.

Vorrei spendere ancora qualche parola sull'importanza (*scientifica e culturale*) dello studio di queste discipline per la formazione della sopra citata *Figura dell'Ingegnere*.

L'Allievo ha cominciato a parlare di *Termodinamica* fin dalla Scuola Media ma con gradi di approfondimento sempre maggiori (*almeno spero!*). Già al primo anno di Ingegneria Egli incontra questi argomenti sia nel corso di *Fisica Generale 1°* che di *Chimica Generale*, naturalmente con punti di vista diversi.

E' il caso di sottolineare che sono proprio le diversità dei *punti di vista* che determinano le *diversità culturali*. In *Fisica* si sono studiati gli aspetti teorici principalmente dei sistemi chiusi (*sistemi termodinamici, trasformazioni, ...*) di questa che è ancora una Scienza giovane rispetto alle altre. In *Chimica* si sono studiati gli aspetti inerenti i sistemi chimici (*entalpia di reazione, cinetica chimica,*). Adesso, per la terza volta, l'Allievo affronterà la *Termodinamica* partendo dal punto di vista dell'Ingegnere. Non per nulla si parla ora di **Termodinamica Applicata** (*gli anglosassoni usano ancora meglio il termine **Engineering Thermodynamics***).

Cosa cambia rispetto a prima? Forse niente e forse tutto: non voglio usare una tautologia inutile ma desidero osservare che cambiare il punto di vista significa cambiare solo il punto di osservazione da parte dell'osservatore pur mantenendo invariato l'oggetto. E invero la *Termodinamica* resta sempre la stessa! Cambia la terminologia, l'impostazione metodologica e culturale e quindi anche il modo di impostare il problema termodinamico.

Un esempio: il Fisico studia l'espansione di un gas in un cilindro, il Chimico si interessa alle variazioni delle sue proprietà chimiche (*reazioni*), l'Ingegnere si deve preoccupare di portare i gas dentro il cilindro (*già, perché sappiamo bene che da solo non ci va!*) farlo espandere (*magari non più idealmente lungo una isoentropica ma realmente lungo una politropica¹*) e poi farlo uscire (si dice *scarico*) per riversarlo nell'ambiente o in entrata in un altro processo industriale. Quanto detto si chiama anche *ingegnerizzazione del problema* e non è difficile intuire che nei motori endotermici si fanno proprio le operazioni appena citate.

Potrei subito concludere che le differenze culturali fra i vari punti di vista sono riassumibili in queste poche parole: **l'Ingegnere deve fare i conti con la realtà e pertanto tutte le trasformazioni con cui ha a che fare sono ben diverse da quelle ideali immaginate dal Fisico e dal Chimico.**

Adesso il *sistema termodinamico* è **aperto**², le trasformazioni termodinamiche hanno un rendimento di trasformazione rispetto a quelle ideali che deve essere sempre tenuto in conto in quella che è l'attività principale dell'Ingegnere: la *progettazione*.

Non che il Fisico o il Chimico non sappiano che la *realità* porti a risultati ben diversi dalla teoria.

Essi considerano *disturbi* tutti gli effetti della *realità* mentre l'Ingegnere sa che una *realità senza disturbi* si chiama *immaginazione*. Loro *idealizzano*, Noi *realizziamo*. In fondo quando si parla di *ingegnerizzazione* si vuole proprio dire, come sinonimo e/o accezione comune, *realizzazione*.

In conseguenza di quanto detto l'oggetto del nostro studio non sono le trasformazioni ideali ma quelle reali e per di più finalizzate alle applicazioni: i cicli termodinamici, gli impianti, i macchinari,....

Non è un cambiamento da poco e gli sviluppi, anche filosofici, della *Termodinamica Irreversibile*³ degli ultimi tre decenni lo dimostrano inequivocabilmente! Lo studio della *Termodinamica* non è fine a sé stesso ma trova ampie applicazioni nei corsi di *Macchine* e di *Impianti* (sia *Termotecnici* che *Industriali*). Una buona preparazione in *Termodinamica* consentirà di affrontare i corsi applicativi con buoni risultati.

A partire dall'A.A. 2005-2006 il corso di *Impianti Termotecnici* viene chiuso per la laurea base e spostato al secondo anno della laurea specialistica. Pertanto, per soppiare al vuoto formativo conseguente, si farà un breve cenno delle applicazioni impiantistiche in modo da fornire a tutti gli Allievi una conoscenza, se pur minima, di questi argomenti che potranno ampliare, se lo vorranno, nel prosieguo dei loro studi nella Laura Specialistica.

Qualche parola merita la **Trasmissione del calore**: si tratta di una disciplina del tutto nuova per l'Allievo e di estrema importanza per tutta la Scienza e la Tecnica.

¹ Si vedano più avanti le definizioni di queste due trasformazioni termodinamiche.

² Si vedrà fra poco cosa questo termine significa.

³ Purtroppo non c'è il tempo di affrontare questa tematica di enorme valore scientifico e culturale. Nel prosieguo si faranno solo dei brevi cenni ad integrazione della trattazione classica qui svolta della *Termodinamica*.

Spesso il notevole apparato matematico utilizzato porta ad un disorientamento ma si tratta pur tuttavia di applicazioni di teoremi e regole matematiche che dovrebbero essere già note.

E' fondamentale che l'Allievo si renda conto che, qualunque sia il corso di laurea prescelto, sia la **Termodinamica Applicata** che la **Trasmissione del Calore** trattano fenomeni sempre presenti in qualunque dispositivo (*meccanico, elettronico, elettrico,*). Non si può mai prescindere da queste implicazioni metodologiche e/o concettuali in tutte le applicazioni!

Anche qui un cenno alle applicazioni può essere utile per acquisire coscienza dell'importanza degli argomenti. Una centrale termoelettrica o un impianto nucleare di potenza non potrebbero mai essere realizzati senza una buona ed avanzata conoscenza della *Trasmissione del Calore*. Anche i dispositivi elettronici disperdoni calore, eccome! Basti pensare, ad esempio, quanta potenza termica viene prodotta da un chip elettronico quale il processore *Pentium®*. Si hanno circa 100 W prodotti in una superficie di circa 10 x 10 mm². un rapido conto ci porta a calcolare la potenza di 1 m² di superficie di Pentium, ben 1 MW, cioè la potenza elettrica di un condominio di 100 appartamenti. Raffreddare il *Pentium®* pone problemi termotecnici quasi simili a quelli che si hanno per il raffreddamento delle centrali termoelettriche!

Il clystron (*tubo a vuoto utilizzato negli impianti radar*) emette una potenza termica dell'ordine 40 kW in un volume di meno di 1 dm³ (circa una lattina di birra) e quindi con una densità di potenza di 40 MW per m³ paragonabile a quella di un reattore nucleare di potenza!

Un computer di grandi dimensioni (detto anche *mainframe*) dissipà una potenza termica di 20÷40 kW pari alla potenza di riscaldamento di 4÷8 appartamenti e questo smaltimento di calore risulta fondamentale per il buon funzionamento del computer.

L'evoluzione dell'Architettura degli ultimi decenni (*diciamo dagli anni '40 in poi*) ha portato ad avere edifici con pareti leggere, strutture in cemento armato e grandi superfici vetrate (*interi grattacieli vetrati*).

Ebbene questo sistema costruttivo si è rivelato un vero *bucato termico* che obbliga⁴ gli utenti degli edifici ad usare gli impianti di riscaldamento e/o di raffrescamento artificiali con un costo energetico non indifferente. Oggi circa il 40% dell'energia viene spesa per la climatizzazione degli edifici in Italia e questa percentuale potrebbe essere notevolmente ridotta se i progettisti conoscessero le leggi della *Trasmissione del Calore* ovvero se ci fosse ciò che l'Unione Europea chiama un *energy building conscious design*. Ad integrazione di questo volume, ma separatamente da questo, vi è anche una breve sintesi delle problematiche degli impianti termotecnici per gli Allievi Meccanici.

Quando, all'inizio di questa introduzione, ho definito la **Fisica Tecnica** come **materia di base** intendeva dire che quanto viene in *Essa* svolto costituisce *un patrimonio culturale trasversale* alle specializzazioni e sempre presente nel modo stesso di affrontare i problemi.

Di ciò mi accorgo sempre più ogni volta che affronto un problema con altri colleghi ingegneri: l'impostazione sistemistica, la visione globale del problema aiuta non poco a trovare la soluzione ottimale.

Rivolgo quindi un invito a studiare la **Fisica Tecnica Industriale** anche come materia caratterizzante di quella *forma mentis* che contraddistingue l'*Ingegnere* dalla altre figure professionali.

Buon lavoro ragazzi!

Giuliano Cammarata

Catania, 09/10/2008

⁴ Fino all'inizio del 'novecento gli impianti tecnici costituivano meno del 3% in valore di un edificio: si avevano (*e non sempre!*) solo gli scarichi pluviali e fognari e negli edifici importanti anche gli impianti idrici. La grande massa degli edifici in muratura (come si vedrà nel prosieguo) costituiva una difesa naturale dal freddo e dal caldo consentendo di vivere con un basso ricorso ad integrazioni energetiche esterne. Con un braciere o un camino i nostri avi sono sopravvissuti per millenni! Alla fine del 'novecento abbiamo una incidenza dell'impiantistica sul valore totale degli edifici che varia, a seconda della destinazione d'uso, dal 30 allo 80% e quindi predominante sul valore delle murature e delle strutture. Si parla di *intelligent building* per indicare, con un neologismo quasi onomatopeico, un edificio la cui gestione degli impianti (termici, elettrici, informatici, illuminazione, movimentazione,) è talmente complessa da richiedere una rete di computer e controllori elettronici diffusi. Come si vede, l'impiantistica sta assumendo un ruolo sempre più crescente e fondamentale anche in connessione agli accresciuti standard qualitativi di vita (*condizioni di benessere*) oggi richiesti dai moderni edifici.

1 UNITÀ DI MISURA E SISTEMI DI UNITÀ DI MISURA

Nel campo della Scienza e della Tecnica⁵ ci si riferisce a *grandezze* che possiamo definire come entità (matematiche, fisiche, chimiche,..) affette dalla caratteristica di **misurabilità**. In effetti è proprio questa caratteristica che consente di fare Scienza (come disse *Thompson*) e quindi dobbiamo essere in grado di saperne controllare il significato e la definizione. La **misura** è il rapporto fra una grandezza ed un'altra presa come riferimento. Così, ad esempio, quando misuriamo la lunghezza di uno spigolo di un tavolo facciamo un rapporto fra la lunghezza (entità fisica data dalla proprietà dei corpi di avere un'estensione geometrica) e il *metro* di riferimento. Pertanto dire 1,55 m vuole dire che la lunghezza dello spigolo misurata equivale ad 1,55 volte quella del *metro*, inteso come oggetto standardizzato, eguale per tutti, la cui misura è garantita essere eguale a quella di un *campione*⁶ depositato presso il Museo di Pesi e Misure di Parigi. Il *campione di riferimento* è detto anche **unità di misura** della grandezza in esame e ciascuna grandezza fisica, chimica, ..., ha una **unità di misura** rispetto alla quale definire la sua **misura**.

E' allora chiaro che la grandezza è del tutto indipendente dall'unità di misura: la lunghezza di uno spigolo del tavolo è una proprietà fisica che non dipende dall'unità di misura scelta. Possiamo utilizzare il *metro* o il *pollice* ma il concetto di *lunghezza* resta immutato, cambierà solo la *misura* corrispondente. Sulle grandezze possiamo definire, anche in modo intuitivo, il concetto di *omogeneità* e di *eterogeneità* per cui, ad esempio, è lecito sommare grandezze *omogenee* e non grandezze *eterogenee*. Possiamo ancora associare il concetto di *dimensione* ad ogni classe di grandezze *omogenee*: la *dimensione* è la proprietà astratta comune a tutte le grandezze della stessa specie (cioè *omogenee*) che ne caratterizza la classe.

Così, ad esempio, si può parlare di dimensione della *lunghezza* o del *volume* o della *temperatura*,.. Solitamente si suole indicare la *dimensione* di una grandezza racchiudendone il simbolo utilizzato in parentesi quadre. Ad esempio se *L* è il simbolo della lunghezza la sua dimensione è *[L]*. Poiché le grandezze sono quasi sempre fra loro correlate da leggi fisiche, non è opportuno definire unità di misura diverse per ciascuna grandezza ma si può creare un collegamento di tipo fisico-matematico fra alcune grandezze assunte come **fondamentali** e le altre dette **derivate**.

L'insieme di **grandezze fondamentali** viene di solito scelto in modo coerente ed indipendente e tale da definire un **Sistema di Unità di Misura** da cui derivare tutte le altre grandezze derivate (dette anche *grandezze dipendenti*). Le *grandezze fondamentali* debbono essere scelte in modo tale che risultino effettivamente indipendenti fra loro e che non ci siano ridondanze. Tutte le *grandezze derivate* debbono avere un collegamento fisico con una o più *grandezze fondamentali*. Il Sistema di Unità di Misura cui si farà riferimento è il **Sistema Internazionale (SI)** adottato da tutti gli Stati che aderiscono alla Conferenza Internazionale dei Pesi e Misure, fra cui l'Italia. Esso è obbligatorio ed il solo utilizzabile per effetto del DPR del 1982 che punisce con ammende da L. 500.000 fino a L. 1.500.000 (da convertire in €) ogni infrazione. Esso prevede le seguenti *grandezze fondamentali* (si citano qui solamente quelle che possono avere collegamenti diretti con il contenuto del Corso):

SISTEMA INTERNAZIONALE (SI)

1 - Lunghezza	Simbolo	L	Unità di misura	metro	simbolo	m
2 - Massa	Simbolo	M	Unità di Misura	chilogrammo	simbolo	Kg
3 - Tempo	Simbolo	t	Unità di Misura	secondo	simbolo	s
4 - Temperatura	Simbolo	T	Unità di misura	grado Kelvin	simbolo	K
5 - Corrente	Simbolo	I	Unità di Misura	Ampere	simbolo	A

Tabella 1: Unità fondamentali del Sistema Internazionale

⁵ Quanto svolto in questo capitolo è, di norma, argomento fondamentale dei corsi di Fisica Generale. Se ne riprendono in questa sede i concetti principali per comodità degli Allievi.

⁶ Le nuove definizioni operative delle unità di misura consentono ai laboratori primari di ottenere un riferimento esatto senza dover ricorrere al *campione* depositato. Negli ultimi anni si sono avute definizioni operative diverse da quelle qui riportate e che si omettono per semplicità. L'allievo sappia, ad esempio, che il *metro* è definito come la *lunghezza percorsa dalla luce nel vuoto nel tempo di 1/299792458 secondi*. Il *secondo* è definito come la *durata di 9192631770 periodi della radiazione corrispondente alla transizione tra due livelli ipersfini dello stato fondamentale dell'atomo di Cesio 133*. Come si può ben vedere si tratta di definizioni specialistiche che consentono di *riprodurre il campione* localmente avendo, però, un laboratorio specializzato.

Il **SI** deriva direttamente dal vecchio Sistema **MKSA** (*Metro, chilogrammo, secondo, Ampere*) e ne definisce le modalità di campionatura delle unità fondamentali in modo più operativo e più facilmente riproducibile in laboratorio. Esistono altri sistemi di unità di misura ancor'oggi usati sia nella Tecnica che nei paesi anglosassoni. Qui si citano brevemente perché utili nelle applicazioni tecniche.

SISTEMA TECNICO DEGLI INGEGNERI (ST)

6 - Lunghezza	Simbolo	L	Unità di misura	metro	simbolo	m
7 - Peso	Simbolo	P	Unità di Misura	chilo-peso	simbolo	kg_p
8 - Tempo	Simbolo	t	Unità di Misura	secondo, ora	simbolo	s, h
9 - Temperatura	Simbolo	T	Unità di misura	grado Celsius	simbolo	°C
10 - Corrente	Simbolo	I	Unità di Misura	Ampere	simbolo	A

Tabella 2: Unità fondamentali del Sistema Tecnico

La caratteristica di questo Sistema di Unità di Misure, ancora usatissimo nella applicazioni pratiche, è di avere scelto il **Peso** al posto della **Massa** come grandezza fondamentale. La *Massa* risulta, pertanto, una grandezza derivata e pari al *Peso/Accelerazione_gravità* ($g=9,81 \text{ m/s}^2$). Ma la diversità di questo Sistema di Unità di Misura non consiste solo in questa sostituzione: gli effetti sulle unità derivate sono numerosi e in alcuni casi strani per cui è opportuno prestare sempre il massimo di attenzione quando si incontrano unità di misura di questo sistema. Fra le cose più strane e che in parte derivano dalla vecchia impostazione della Termodinamica citiamo quella di avere unità di misura diverse per l'*Energia meccanica* (*kgm*), elettrica (*Joule*) e l'*energia termica* (*kcal*) e così pure per le unità di misura della *Potenza meccanica* (*CV*), elettrica (*kW*) e termica (*kcal/h*). Definizioni multiple si hanno pure per la pressione (*kgp/m²*), oppure (*kgp/cm²*) detta anche *atmosfera tecnica* e *mm.ca* equivalente a (*kgp/m²*).

SISTEMA ANGLOSASSONE FISICO (SA)

11 - Lunghezza	Simbolo	L	Unità di Misura	inch	simbolo	in
12 - Massa	Simbolo	M	Unità di Misura	libbra	simbolo	lb
13 - Tempo	Simbolo	t	Unità di Misura	secondo	simbolo	s
14 - Temperatura	Simbolo	T	Unità di misura	gr. Fahrenheit	simbolo	°F
15 - Corrente	Simbolo	I	Unità di Misura	Ampere	simbolo	A

Tabella 3: Unità fondamentali del Sistema Anglosassone

é utile ricordare i fattori di conversione delle grandezze fondamentali anglosassoni:

Grandezza	Unità di Misura SA	Unità di Misura SI
Massa	Libbra (lb)	0,4536 kg
Lunghezza	Pollice (in)	0,0254 m
Temperatura	Grado Fahrenheit (°F)	(°F-32)*5/9 °C

Tabella 4: Alcune corrispondenze fra grandezze nei sistemi di misura

Durante il prosieguo del corso si daranno le definizioni delle grandezze derivate più importanti per la *Termodinamica* e la *Termotecnica* nei vari *Sistemi di Misura* indicati.

1.1 CONVERSIONE DELLE UNITÀ DI MISURA PIÙ RICORRENTI

L'esperienza nell'insegnamento di queste materie mi porta ad osservare una difficoltà sensibile da parte degli Allievi per le unità di misura e le loro conversioni nei sistemi più ricorrenti.

In genere l'unità di misura è vista come una specie di scocciatura da aggiungere ai valori numeri che vengono fuori dai calcoli senza rendersi conto che esse rivestono un'importanza fondamentale nelle scienze applicate.

Il numero puro è quasi sempre una astrazione matematica e sono proprio i matematici che sono soliti prescindere dal significato di una grandezza.

Per i matematici una variabile x può essere tutto ciò che si desidera, una lunghezza, una massa, una carica elettrica,

A loro non importa nulla del ***significato*** che Noi attribuiamo ad una ***grandezza*** tanto è vero che i matematici affrontano le equazioni in modo così asettico da inventare una nuova Fisica detta ***Fisica Matematica*** nella quale le equazioni non hanno alcun legame con la realtà ma rappresentano solamente legami funzionali di tipo matematico che possono (ma ai matematici non interessa neanche questo) avere significato fisico reale.

Nel campo delle applicazioni scientifiche, di cui l'Ingegneria e l'Architettura sono importantissimi riferimenti, le grandezze sono ***fortemente legate*** alla realtà e pertanto sono sempre affette da *dimensioni* e quindi debbono essere seguite da ***unità di misura***: 5 metri sono cosa ben diversa da 5 kg e così puri da 5 kW o altro ancora.

Non basta, quindi, scrivere i valori numeri delle variabili di calcolo ma occorre sempre farli seguire dall'indicazione di cosa esse rappresentano, cioè dalle unità di misura che sono, in pratica, il loro *nome e cognome*. A complicare le cose si hanno unità di misura diverse per sistemi di misura diversi, con riferimento a grandezze omogenee.

Così 7 N non sono equivalenti a 7 *kg*, o a 7 *lb*. Ne segue l'importanza di riferirsi sempre ad ***unità di misura omogenee e coerenti*** onde evitare errori grossolani nei risultati. E agli errori grossolano possono seguire anche enormi catastrofi!

Spero allora che questo paragrafo sia letto con la necessaria attenzione e tenuto sempre in evidenza durante i calcoli proprio per evitare errori dannosi e/o potenzialmente pericolosi.

Tabella 5: Unità di misura per la Forza

Unità di misura	N	kgf	lbf
N	1	0.102	0.225
Kgf	9.806	1	2.205
lbf	4.44	0.4536	1

Tabella 6: Unità di misura per la Pressione

Unità di misura	Pa	at	bar
Pa	1	$1.02 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}
at	98066.5	1	0.980665
bar	10^5	1.02	1

Tabella 7: Unità di misura per l'Energia

Unità di misura	J	kgf.m	kWh	kcal
J	1	0.102	$2.78 \cdot 10^{-7}$	$0.2388 \cdot 10^{-3}$
kgf.m	9.80665	1	$2.72 \cdot 10^{-6}$	$2.34 \cdot 10^{-3}$
kWh	$3.6 \cdot 10^6$	$3.6 \cdot 10^5$	1	632.4
kcal	4186.8	426.9	0.735	1

Tabella 8: Unità di misura per la Potenza

Unità di misura	W	kgf.m/s	CV	kcal/h
W	1	0.102	$1.36 \cdot 10^{-3}$	0.85984
kgf.m/s	9.80665	1	$1.33 \cdot 10^{-2}$	8.432
CV	735.5	75	1	632.4
Kcal/h	1.163	0.1186	$1.58 \cdot 10^{-3}$	1

1.2 COSTANTI FISICHE NOTEVOLI ED UNIVERSALI

Spesso nelle applicazioni tecniche occorre ricordare alcune costanti fisiche importanti o universali⁷. Pertanto nella tabella seguente si ha un elenco fra le costanti di maggior interesse.

⁷ Cioè che si riferiscono a Leggi fisiche fondamentali, quali la costante dei gas perfetti, il Numero di Avogadro, ...-

Costante universale dei gas perfetti	$R^*=8.31445 \text{ kJ/kmol.K}$
Numero di Avogadro per kmole	$N=6.02293 \cdot 10^{26}$
Volume molare del gas ideale (1 atm, 273.15 K)	$V=22.4139 \text{ m}^3/\text{kmol}$
Costante di Boltzmann	$k=1.38045 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Costante di Stefan Boltzmann	$\sigma=5.67051 \cdot 10^{-8} \text{ W/(m}^2\text{K}^4)$
Costante di Planck	$h=6.62517 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Velocità della luce nel vuoto	$c=2.997925 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Prima costante della radiazione (Planck)	$c_1=2\pi hc^2=3.7417749 \cdot 10^{-16} \text{ Wm}^2$
Seconda costante della radiazione (Planck)	$c_2=hc/k=0.01438769 \text{ m K}$
Accelerazione di gravità standard	$g=9.80665 \text{ m/s}^2$

Tabella 9: Alcune costanti universali

1.3 VALORI COMUNI DI ALCUNE PROPRIETÀ TERMOFISICHE DEI CORPI

Sempre più spesso mi accorgo che gli Allievi Ingegneri ed Architetti al 3° o al 4° anno del loro corso di studi rimangono paralizzati dinanzi alla richiesta di alcuni valori comuni di uso pratico comune nella Fisica Tecnica, nella Termotecnica e nell'impiantistica in generale. Non capisco per quale motivo la densità dell'acqua o il suo calore specifico a pressione costante debbono essere causa di notti insonni.

Eppure fin dalla scuola media questi valori sono definiti in modo chiaro ed inequivocabile, senza contare il fatto che prima di arrivare al 3° anno c'è sempre uno o due corsi di Fisica Generale che questi valori necessariamente li definisce. Spero che anche questa tabella sia tenuta nella necessaria considerazione per il prosieguo di questo testo.

Dati caratteristici dell'acqua	
Densità (massa specifica) dell'acqua a 0°C	1000 kg/m ³
Volume specifico dell'acqua a 4 °C	0.001 m ³ /kg
Calore specifico a pressione costante dell'acqua a 0 °C	4.186 kJ/kg.K
Calore specifico a pressione costante del vapore d'acqua a 0 °C	1.92 kJ/kg.K
Calore latente di vaporizzazione dell'acqua a 0°C	2501 kJ/kg
Viscosità cinematica dell'acqua a 0 °C	1.02 · 10 ⁻⁶ m ² /s

Tabella 10: Alcune proprietà dell'acqua

Dati caratteristici dell'aria	
Densità (massa specifica) dell'aria a 0 °C	1.29 kg/m ³
Volume specifico dell'aria a 0 °C	0.776 m ³ /kg
Calore specifico a pressione costante a 0 °C	1.005 kJ/kg.K

Tabella 11: Alcune proprietà dell'aria

Nei manuali specializzati sono riportati i dati termotecnici ed entalpici relativi a vari fluidi di lavoro (*acqua, vapore, aria, freon vari ...*) e ad essi si rimanda per un riferimento più approfondito e completo.

2 INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA CLASSICA

La *Termodinamica* è scienza relativamente giovane e pur tuttavia antica nell'immaginario collettivo. Non è facile parlare della *Termodinamica* senza cadere nella tentazione di un più ampio ragionamento che coinvolga anche aspetti cognitivi, filosofici e scientifici in generale.

Spesso gli Allievi si chiedono perché studiare la *Termodinamica* all'interno di piani di studio sempre più specializzati e che cercano di soddisfare le esigenze formative nei vari settori dell'Ingegneria. I principi, i gas ideali, le trasformazioni, ..., tutto sembra fuori dal tempo e dall'interesse diretto degli Allievi. Meglio parlare direttamente di motori, di impianti o di qualsivoglia applicazione, perché impegnarsi in una materia apparentemente priva di interesse immediato?

In queste pagine introduttive vorrei rispondere, per quanto mi è possibile, ai dubbi e alle legittime domande degli Allievi. Mi si lasci il tempo di una breve ma significativa osservazione.

Possiamo osservare tutti i giorni quali grandi sviluppi abbia avuto l'informatica e con essa lo sviluppo di software di aiuto alla progettazione (CAD). Ebbene con i moderni CAD possiamo risolvere problemi molto complessi⁸ che solo qualche anno addietro sembravano insormontabili. Possiamo addirittura costruirsi un laboratorio virtuale di progettazione senza costruire nulla di reale.

Ebbene non esiste un solutore generalizzato di problemi *termodinamici* per il semplice motivo che questi non sono risolvibili con algoritmi generalizzati e/o comunque prevedibili. Abbiamo anche un *dimostratore di teoremi*⁹ matematici ma non siamo in grado di avere un solutore generalizzato per la Termodinamica

I motivi di questa anomalia derivano sia dalla complessità concettuale della *Termodinamica* (per cui ogni problema ha storia a sé e diversa dagli altri) sia dalla natura della *Termodinamica*. Non è possibile risolvere un problema di Termodinamica se non si conosce la Termodinamica e non si conosce la Termodinamica se non la si è capita in ogni passaggio fisico matematico. La *Termodinamica* è una sorta di filosofia che ci insegna a comprendere i problemi della vita e a risolverli. Essa ci pone domande spesso complesse e risponde ai tanti *perché* della nostra vita.

In questa sede si riferiamo alla cosiddetta *Termodinamica Classica* la cui trattazione risulta più aderente agli sviluppi storici di questa disciplina. All'inizio del novecento, per iniziativa di *Karatheodory*, si è avuta una nuova formulazione della *Termodinamica* detta *Assiomatica*. Questa si basa sull'affermazione di alcuni *postulati* da cui vengono derivate tutte le leggi della *Termodinamica*, alla stregua di quanto viene fatto, ad esempio, in *Analisi Matematica*. In pratica così come la *Termodinamica Classica* si basa sui *Principi della Termodinamica* per i suoi sviluppi la *Termodinamica Assiomatica* si basa su postulati (*probabilmente di minore effetto visivo, nel senso di minore significato fisico apparente*) per derivare i suoi teoremi.

L'approccio della *Termodinamica Assiomatica* è comunque prevalentemente matematico e spesso fa perdere di vista, soprattutto ai neofiti, i profondi significati fisici che le varie relazioni sottendono. Va comunque detto che gli sviluppi attuali della *Termodinamica* sono quasi tutti nel campo della *Termodinamica Irreversibile*, nata con gli studi di *Ylia Prigogine* nella seconda metà del novecento, nella quale si fa largo uso delle metodologie della *Termodinamica Assiomatica*.

Si osservi ancora che oggi lo studio di buona parte della *Termodinamica Irreversibile* riguarda i fenomeni di *Trasmissione del Calore* che vengono impostati come se si stesse parlando di una nuova Scienza. In realtà la *Trasmissione del Calore* è un esempio mirabile di trasformazioni reali irreversibili e pertanto la *Trasmissione del Calore* (o più in generale i *Fenomeni di Trasporto* di massa e/o energia) sono un'applicazione di *Termodinamica Irreversibile*.

⁸ Oggi abbiamo la possibilità, ad esempio, di utilizzare codici di calcolo fluidodinamici del tipo *multiphysics* che consentono di risolvere più problemi di diversa natura contemporaneamente e in sovrapposizione. Ad esempio si può simulare un problema per ottenere le distribuzioni delle linee di flusso e successivamente risolvere, su queste, problemi di diffusione e/o di combustione e altro ancora. Di questo argomento si parlerà a proposito della *Trasmissione del Calore* e dei metodi numerici per la convezione termica.

⁹ Mediante la *Set Theory* si è pervenuto ad un algoritmo che riesce a dimostrare la veridicità dei teoremi matematici. Il linguaggio di programmazione *SETL* (*Set Theory Language*) è capace di verificare fondatezza logica dei teoremi di matematica o in genere di logica.

Storicamente si dirà che fu proprio l'introduzione dell'equazione di *Fourier* (1822) sulla conduzione termica ($dQ = -\lambda \left(\frac{dt}{dn} \right) dS d\tau$ (della quale si parlerà estesamente nello studio della Trasmissione del Calore) che iniziò a sconvolgere il mondo scientifico dell'ottocento: essa, infatti, indica un effetto (il calore trasmesso \mathcal{Q}) derivato da una causa (il gradiente di temperatura dt/dn) che rappresenta una condizione di non equilibrio termodinamico del sistema.

Di equazioni formalmente analoghe a quella di *Fourier* ne sono state trovate altre in vari settori della Fisica (la legge di *Ohm* per l'Elettrodinamica, l'equazione di *Bernoulli* per il Moto dei Fluidi, l'equazione di *Fick* per la Diffusione, ..) e ciò ha contribuito a prendere coscienza che *la dinamica dei sistemi è dovuta alle irreversibilità che la generano*.

In base ai risultati didattici non proprio esaltanti avuti in alcuni anni di insegnamento della Termodinamica Assiomatica, ho ritenuto opportuno impostare questo corso in modo classico per ottenere una migliore risposta da parte degli Allievi Ingegneri. I risultati di ormai oltre 30 anni di insegnamento mi hanno dato ragione.

La **Termodinamica** è probabilmente nota, anche a livello inconscio, fin dall'antichità (*età del fuoco*) e certamente è fra le conoscenze che più ha influenzato la vita e la civiltà dell'uomo. Ma le idee scientifiche sulla **Termodinamica** non sono state subito chiare, anzi per millenni si sono ipotizzate teorie semplificative e semplicistiche che hanno allontanato la vera comprensione dei fatti fisici.

Solo dopo la seconda metà dell'ottocento si è potuto fare chiarezza (grazie agli studi di *Thompson*, *Gibbs*, *Carnot*, ...) sulla **Termodinamica** così come oggi la intendiamo.

Fino a quando le idee erano confuse i fenomeni termodinamici venivano interpretati mediante la teoria del *fluido calorico* che immaginava il *calore* come un fluido interno ai corpi e che da questi veniva travasato in altri corpi (o riceveva *fluido da altri corpi*).

Oggi sappiamo, ad esempio, che il passaggio di calore per semplice strofinio delle mani non è più giustificabile alla luce della teoria del *calorico* e ancora che il *calore* è una forma di energia come lo sono l'energia cinetica, potenziale, elettrica, chimica, nucleare,...

Va osservato, tuttavia, come ancora oggi si utilizzino termini tecnici e scientifici che traggono origine dalla visione 'ottocentesca della **Termodinamica**. Si pensi alla *calorimetria*, al *potere calorifero*, al *calore specifico*,...

Inoltre ancora oggi l'impostazione della **Termodinamica** è quasi del tutto energetica e nelle applicazioni tecniche si parla quasi esclusivamente di *bilanci energetici* mentre gli sviluppi recenti hanno dimostrato che è opportuno parlare di **exergia** (cioè di *energia massima utilizzabile*) in una trasformazione termodinamica. Si vedrà nel prosieguo un accenno su questa teoria.

Prima di affrontare gli argomenti previsti in programma è però opportuno fare un'ultima osservazione: la **Termodinamica** non è solo la scienza che *parla del calore*, come spesso la si vuole intendere in modo riduttivo. Essa **si occupa di tutte le trasformazioni¹⁰ che interessano i sistemi** e quindi anche di fenomeni che, solo per abitudine o pura comodità di studio, siamo abituati a classificare in altre discipline, ad esempio i fenomeni elettrici, chimici, meccanici, nucleari,...

In questo Corso, pertanto, ci occuperemo solamente di *trasformazioni termiche* dei sistemi termodinamici ma solo per non ampliare eccessivamente il nostro campo di interesse per altro ricoperto da altre discipline scientifiche.

Si vedrà, però, che nelle equazioni di bilancio energetico che scrivremo comparirà sempre un termine generico che terrà conto di altre forme di energia. Spesso lo trascureremo per semplicità o perché non interessati a quella forma di scambio energetico.

¹⁰ Si parlerà più diffusamente nel prosieguo sul significato di *trasformazione*.

2.1 GRANDEZZE MICROSCOPICHE E MACROSCOPICHE

2.1.1 LA TRASFORMAZIONE TERMODINAMICA

In questo paragrafo si presenta il *metodo* di studio che si utilizza nella *Termodinamica* per l'analisi dei problemi reali e si illustra un concetto fondamentale, la **trasformazione termodinamica**.

Si può dire che la *Termodinamica* studia la realtà, cioè studia la materia che la compone e le *trasformazioni*¹¹ che subisce.

Definiremo *trasformazione termodinamica* tutto ciò che porta a variare uno o più dei parametri termodinamici che fra poco saranno definiti. Prima di proseguire, però, è opportuno osservare anche che nel momento in cui nasce una *trasformazione* nasce anche il *tempo*.

Una semplice osservazione può farci riflettere riflettere sull'importanza di quanto appena detto: se consideriamo l'equazione del moto¹² $\Delta s = v \cdot \Delta t$ si osserva subito che se $v = 0$ anche lo spazio percorso è nullo. Ma è anche vero che è $\Delta t = \Delta s / v$ e cioè che *senza movimento non si ha evoluzione del tempo!*

In senso figurato, ad esempio, Noi associamo al movimento del pendolo la metafora, ossia il concetto stesso, del *tempo*. Quindi *trasformazione termodinamica* ed *evoluzione temporale* sono fortemente correlati: **una trasformazione termodinamica rappresenta l'evoluzione stessa del sistema termodinamico e quando inizia una trasformazione termodinamica inizia anche un tempo**¹³ *associato ad essa*.

Un sistema termodinamico in trasformazione (o in evoluzione) è un sistema *vivo* per il quale si definisce il suo *tempo*. Si può allora pensare che l'inizio assoluto del tempo sia quello della nascita dell'Universo ossia il noto *big bang* dell'Universo. E può anche essere (possiamo solo immaginarlo) che ci siano stati più *big bang* e che quindi si siano originati più tempi assoluti. Chi può dirlo?

Di fatto ciò che Platone definiva “*il comune senso del prima e del dopo*”, e quindi una illusione dell'Uomo, altro non è che un indicatore sequenziale di trasformazioni termodinamiche (in senso lato): questo indicatore è normalmente assunto come variabile abbinata allo spazio per definire un *universo spazio-temporale* fisicamente determinato.

2.1.2 GRANDEZZE TERMODINAMICHE INTERNE ED ESTERNE

Se consideriamo una massa di materia sappiamo già che essa è formata da innumerevoli particelle (*atomi* o *molecole poliatomiche*) che sono *organizzate* più o meno ordinatamente in reticolari cristallini (*solidi*) o che possono variare la loro disposizione assumendo il volume del contenitore (*fluidi*).

È opportuno, a questo punto, soffermarsi in alcuni concetti fondamentali riguardanti l'idea della *precisione assoluta* e cioè dell'idea di potere conoscere con precisione posizione e velocità delle singole particelle elementari. L'idea di calcolare in modo *esatto* ogni grandezza fisica fa parte della formazione filosofica del *mondo occidentale*. Già da Newton e Lagrange (famosa è l'affermazione di quest'ultimo “*datemi un punto e le sue condizioni iniziali che potrò prevederne la sua evoluzione all'infinito*”)) gli scienziati e i filosofi avevano accettato come possibile e realistica la *teoria deterministica* secondo la quale tutto è scientificamente determinabile e prevedibile purché se ne conosca la legge fisica.

¹¹ La prima legge della dinamica ci dice che un corpo senza interazioni esterne mantiene il suo stato di quiete o di moto. L'assenza di una qualunque interazione, quindi, presuppone una realtà *statica* ed *immutabile*. Dire che la *Termodinamica* studia le *trasformazioni* dei sistemi reali equivale anche a dire che studia la *vita stessa* dei sistemi termodinamici. La *trasformazione termodinamica* (in senso lato) dovuta alle interazioni fra sistemi è condizione necessaria, come ha dimostrato Ylia Prigogine, per avere evoluzione temporale e quindi per avere la vita. Ad ogni modo il concetto di *trasformazione* viene meglio approfondito in questo paragrafo.

¹² Si considera in questa sede una forma elementare della legge di moto a solo scopo euristico.

¹³ Il *tempo* è considerata una variabile fisica e come tale misurabile con strumenti adeguati. Il tempo di riferimento internazionale (ora del meridiano di Greenwich) è un tempo fittizio definito proprio per potere effettuare confronti e misure. Non sfugga all'Allievo come *la nascita del tempo* con l'inizio di una trasformazione sia un concetto ben diverso dal tempo (eguale per tutti) convenzionale sopra indicato. Possiamo facilmente convincerci di quanto detto osservando che la nostra percezione del tempo dipende dal nostro stato d'animo e cioè dall'insieme delle trasformazioni del nostro corpo.

In realtà le cose non sono andate esattamente così come *Newton* e *Lagrange* prevedevano. Basti pensare che il problema dell'attrazione di tre corpi è tuttora irrisolto. Quando un sistema diventa **complesso** nasce una sorta di impossibilità materiale a risolverlo in modo *deterministico*¹⁴. Nella prima metà del 'novecento le teorie di *Planck*, *Heisenberg*, *Einstein*, hanno sconvolto il mondo della Fisica e della Filosofia (nasce proprio in questo periodo con la Scuola di Vienna l'*Epistemologia*) codificando in modo matematico (e quindi, in modo apparentemente contradditorio, *deterministico*) l'*indeterminazione* (vedasi il *Principio di indeterminazione* di *Heisenberg*).

La nostra conoscenza, in base al principio di indeterminazione, non può contemporaneamente risolvere due infinitesimi: non si possono rivelare frazioni di energia piccolissime in frazioni di tempo piccolissime. L'*indeterminazione* fisica ha portato a risolvere fenomeni complessi quali, ad esempio l'effetto *tunnel* nei semiconduttori e la *teoria ondulatoria* della materia. E' tutt'oggi una teoria ancora proficua di risultati scientifici. Si tratta di tematiche di grandissimo interesse filosofico (nel senso della *conoscenza della realtà*) oltre che scientifico.

Non voglio qui estendere oltre la discussione per la quale rimando (*caldamente!*) ai testi specializzati di *Fisica* ed *Epistemologia* contemporanea. Desidero aggiungere, a completamento di questa non breve osservazione, che dal 1965 un matematico iraniano, *L. Zadeh*, ha introdotto una nuova teoria (*oggi prorompente nella scena scientifica*) detta **fuzzy logic**. In essa si definiscono variabili *incerte*, dette appunto *fuzzy*, che non hanno un valore unico (*deterministico*) ma possono assumere un intervallo di valori secondo una legge di variazione detta *membership function*.

Di simili grandezze è piena la realtà quotidiana in tutti i campi ed anzi il linguaggio lessicale dell'Uomo è costituito proprio da questo tipo di definizioni: *caldo, freddo, bello, più caldo, meno freddo,* sono proprio definizioni *incerte* (*fuzzy*) del nostro vivere quotidiano.

Ebbene anche con queste grandezze non rispondenti alla normale Aritmetica si può fare Scienza. *L. Zadeh* ha proposto una nuova teoria di calcolo detta *Fuzzy Set Theory* capace di risolvere operazioni logico-matematiche con questo tipo di variabili *incerte*.

La filosofia *orientale* caratterizzata da un *possibilismo innato* ha avuto una grossa rivincita sulla filosofia *occidentale* permeata dall'idea della precisione e del *determinismo* quasi assoluto. *Zadeh* giustifica l'introduzione della sua teoria *fuzzy* osservando **che al crescere della complessità dei sistemi diminuisce la precisione e pertanto non risulta possibile fare osservazioni significative circa il comportamento del sistema stesso.**

In questi ultimi anni si stanno evolvendo nuove metodologie di analisi dei problemi tecnico-scientifici alla luce della *fuzzy logic*. E non solo questa teoria caratterizza l'evoluzione odierna della Scienza, altre metodologie di studio (vedansi le *reti neurali*, gli *algoritmi genetici*, gli *automi cellulari*,) si sono affacciate all'orizzonte scientifico e si propongono prepotentemente come le nuove matematiche degli anni futuri.

Dovremo abituarci a nuove definizioni e ad un nuovo modo di operare che proprio dall'incertezza delle variabili (e quindi della conoscenza) trae vantaggio operativo. In fondo anche la *Termodinamica Irreversibile* è conseguenza di disequazioni (e quindi incertezza).

Alla luce di quanto sin qui detto l'idea di voler *controllare* in modo *esatto* il mondo microscopico della materia appare solo *un'illusione matematica* che solo la fantasia dell'Uomo riesce ad immaginare.

Se volessimo studiare *esattamente* (in senso *newtoniano* e *lagrangiano*) il mondo microscopico interno della materia potremmo *immaginare* di scrivere le equazioni di equilibrio meccanico (dette *equazioni di Lagrange* o anche le *Hamiltoniane*) per ciascun atomo della materia e risolvere il sistema di equazioni con riferimento ad una terna di riferimento inerziale di tipo *lagrangiano*.

Teoricamente siamo in grado *solo di immaginare* una simile operazione ma non possiamo neppure minimamente realizzarla nella pratica. Basti pensare all'elevatissimo numero di particelle elementari che compongono la materia (in una grammo molecola ci sono un numero di molecole pari al Numero di Avogadro cioè $6.03 \cdot 10^{26}$) per comprendere come sia materialmente impossibile una soluzione *esatta* del problema in un dato istante.

¹⁴ Oggi sappiamo che un sistema complesso genera *caos* e quindi *indeterminabilità*.

Probabilmente e con certe approssimazioni un discorso del genere si può fare per i gas estremamente rarefatti (*e quindi con relativamente piccoli numeri di particelle*) ma non certo per le applicazioni usuali della Scienza e della Tecnica.

La **Termodinamica** consente di affrontare il problema dello studio delle trasformazioni della materia in modo realistico, globale e senza la presunzione di voler sapere tutto di tutte le particelle che compongono la materia.

Questo approccio globale si base sull'analisi di alcune variabili facilmente accessibili dall'esterno del sistema termodinamico (*vedi nel prosieguo la definizione analitica*) quali, per sistemi monofasici, la *temperatura T*, il *volume V*, la *pressione p*, il *numero di moli N*.

Proprio perché tali grandezze possono essere misurate dall'esterno esse vengono dette **macroscopiche** (*cioè riferite all'intero sistema e non ad una sola particella*) **esterne** (*e non riferite alle evoluzioni delle singole particelle interne al sistema*).

La *Termodinamica Quantistica*¹⁵ si interessa più esplicitamente delle singole particelle che sono poi studiate con più dettaglio dalla *Fisica Atomica* e dalla *Fisica Nucleare*.

Nell'ambito di questo corso si farà poco riferimento a variabili *microscopiche interne* (campo elettivamente della *Fisica Teorica* e della *Chimica*) ma fin da adesso si vuole sottolineare che le *variabili macroscopiche esterne* sono legate in modo diretto alle *variabili microscopiche interne*. Ad esempio, con riferimento alla *Teoria cinetica dei gas* (nota agli Allievi da precedenti corsi), sappiamo che la *pressione* è data dalla variazione media della quantità di moto di tutte le particelle del gas ideale, che la *temperatura* è un indicatore dell'energia cinetica delle particelle e che il *volume* è proporzionale al cammino libero medio delle particelle.

Certamente le cose si complicano (*e non poco!*) se ci riferiamo ai liquidi e ai solidi per i quali i modelli divengono più complessi.

Ci chiediamo adesso: *come è possibile con poche grandezze esterne (p,V,T) caratterizzare il comportamento di un intero sistema¹⁶ termodinamico?* La risposta a questa domanda ci viene data proprio dalla **Termodinamica**. Vedremo nel prosieguo le leggi fondamentali in funzione di queste variabili macroscopiche valide per tutti i corpi. Le esperienze ormai secolari in questo campo confermano queste leggi e pertanto anche l'impianto scientifico e filosofico restano confermati.

E' un successo scientifico e culturale importantissimo: in nessuna disciplina, infatti, si riesce a conoscere così bene il comportamento della realtà con così poche informazioni (*le variabili macroscopiche esterne, appunto*) come succede con la **Termodinamica**.

E' questo uno dei valori didattico-culturali fondamentali dello studio di questa disciplina.

2.2 CENNI STORICI DELLA TERMODINAMICA CLASSICA

Prima di passare ad una breve presentazione storica della **Termodinamica** è opportuno che l'Allievo abbia presente il *metodo scientifico* che l'Uomo ha sempre seguito per la *conoscenza*. Alla base delle discipline fisiche vi è sempre l'**osservazione** della Natura. Alcune osservazioni non sempre sono spiegate mediante teorie fisiche¹⁷ ed allora le si ritiene indimostrabili e valide fino a quando non si dimostra il contrario.

¹⁵ L'Allievo osserverà che si utilizzano spesso attributi particolari associati alla *Termodinamica* per caratterizzare un particolare punto di vista. Così si parla di *Termodinamica Quantistica* quando ci si riferisce a sistemi per i quali valgono le leggi quantistiche, si parla di *Termodinamica Atomica* e di *Termodinamica Nucleare* se ci si riferisce al mondo atomico o al mondo nucleare. Non ci si deve lasciare fuorviare da queste definizioni: la *Termodinamica* è unica e studia tutte le trasformazioni della materia, qualunque sia la scala di osservazione. In realtà il principio cesareo "*divide et impera*" vale anche nello studio delle discipline scientifiche e il suddividere un problema complesso in tanti problemi più semplici (*cioè facendo una analisi del problema complesso*) serve all'Uomo a trovare più facilmente la soluzione. Questa sorta di suddivisione specialistica è, quindi, una nostra necessità operativa e non una qualità assoluta della *Termodinamica*.

¹⁶ Si vedrà fra poco come definire un *Sistema termodinamico*.

¹⁷ Si ricordi che una *Teoria Fisica* è un insieme di *principi* che si ritengono validi senza necessità di dimostrazione e mai smentiti dalle osservazioni sperimentali e di *leggi* tali da costituire un modello di conoscenza per altre leggi fisiche. Si pensi, ad esempio, alla *teoria atomica* o a quella nucleare, alla *teoria della relatività*, Se una sola osservazione scientifica contraddice i risultati previsti da una *Teoria* allora questa non è più ritenuta valida.

Queste leggi fisiche non dimostrate sono detti *principi* e costituiscono (*metodologicamente*) l'analogo dei *postulati* della *Matematica*. A differenza della *Fisica*, i postulati sono teorici e vengono assunti come base di partenza per teorie matematiche astratte che non debbono necessariamente legarsi alla realtà (ad esempio, si ricordano i postulati di *Euclide* per la *Geometria* piana).

Gli scienziati utilizzano i principi per costruire teorie fisiche mediante le quali muovere alla conoscenza di altre leggi della natura, come in un palinsesto fisico molto rigido. In pratica i principi costituiscono un orientamento preciso verso cui muoversi per la conoscenza scientifica. Se la teoria che si è costruita è sbagliata allora i risultati che essa produce sono in disaccordo (*ne basta solo uno per dire che è sbagliata!*) con la realtà.

Inoltre spesso non ci si rende conto di queste incongruenze se non con molto ritardo. Si pensi, ad esempio, alla *Teoria Tolemaica* che vedeva la Terra al centro dell'Universo e il Sole che girava attorno ad essa: oltre che una teoria pseudo scientifica questa era anche una teoria religiosa (*purtroppo!*) che ha rallentato l'evoluzione dell'Astronomia per secoli. Ci sono stati Uomini illustri condannati a morte per avere osato contraddirre questa teoria. Lo stesso *Galilei* è stato condannato e solo da qualche anno (proprio così, solo da poco più di un decennio dopo quasi tre secoli !!!!) è stato riabilitato!

Se lasciassimo la Scienza agli scienziati sarebbe certamente meglio per tutti perché forse si commetterebbero meno errori¹⁸. Fra tutte le scienze fisiche la **Termodinamica** non è fra le più antiche ma anzi fra le più recenti.

Le scoperte scientifiche in questa disciplina sono state forse più sofferte delle altre per via di alcuni preconcetti (*false teorie scientifiche*) rimasti nella mente degli scienziati fino a quasi la fine dell'ottocento. Si pensi, infatti, che quando *S. Carnot* scrisse il suo libro sulla potenza termica del calore (*siamo nel 1824*) era imperante la *teoria del calorico*: si immaginava, cioè, che il calore fosse un fluido immateriale che fluisse da un corpo ad un altro.

La trasformazione del calore in lavoro (*immaginati come entità distinte*) avveniva come in una cascata: il fluido calorico passando da livelli maggiori a livelli minori dava luogo al lavoro. Si usavano anche unità di misura diverse: il lavoro in *kgm* e il calore in *Caloria*.

La teoria del *calorico* rimase valida a lungo fino a quando *Joule*, *Kelvin*, *Mayer*, *Gibbs*, *Maxwell*, *Boltzmann* e tanti altri illustri scienziati non ne dimostrarono l'infondatezza scientifica. *Boltzmann* apparve così innovativo con le sue teorie statistiche che fu osteggiato moltissimo dai suoi contemporanei, tanto che si suicidò!

Succede anche questo: l'ignoranza è spesso più forte della conoscenza! Non per nulla *Socrate* considerava la *conoscenza un valore e un potere!*

Ancora oggi, come già accennato in precedenza, usiamo termini che si riportano alla teoria del calorico quali il *calore specifico*, il *potere calorifico*, l'*equivalente meccanico della caloria*.

Per fortuna compreso che la teoria del *calorico* era errata si trovò quasi subito (*c'è voluto il travaglio di tutto l'ottocento!*) una nuova teoria che è tutt'oggi alla base della **Termodinamica Classica** così come oggi la studiamo e la applichiamo. Questa si basa su almeno quattro principi fondamentali detti appunto **Principi della Termodinamica**. Brevemente si dirà che essi sono:

- **Principio Zero:** o principio dell'*equilibrio termodinamico*¹⁹: se due corpi in equilibrio termodinamico sono in equilibrio con un terzo corpo essi sono in equilibrio fra loro;

¹⁸ L'Uomo ha la grande qualità di potere *estrapolare* mentalmente i concetti sino a limiti improponibili per qualunque essere vivente. L'Uomo supera la limitatezza dei propri sensi riuscendo ad immaginare l'infinito e riesce ad *astrarre* del tutto il suo ragionamento dal mondo reale creando una Scienza fatta di pura logica, la *Matematica*. Dinanzi ai problemi che la conoscenza pone tutti noi siamo (*direi in modo naturale, innato*) portati a trovare una soluzione, una risposta accettabile, *a tutti i costi*, anche accettando un'affermazione indimostrabile, l'*assioma* o il *dogma*. Così, ad esempio, quando l'Uomo, in un suo periodo storico, non conosceva le origine dei fulmini ha cercato una sua giustificazione immaginando una divinità capace di costruire ciò che per egli era impossibile fare, il fulmine. La storia dell'Uomo è piena di questi esempi più o meno felici. Anzi la Storia è stata quasi sempre segnata dall'affermazione di *dogmi* utilizzati non solamente come momento di superamento della limitatezza conoscitiva dell'Uomo ma anche e soprattutto come strumento di potere assoluto, intoccabile. I *dogmi* sono stati spesso stati utilizzati impropriamente per costituire posizioni di potere o di privilegi particolari che hanno dominato (*e in alcuni casi ancora oggi dominano*) l'Uomo.

- **Primo Principio:** o principio di *conservazione dell'energia* (vedi §3);
- **Secondo Principio:** o principio delle *trasformazioni reali irreversibili* (vedi §4);
- **Terzo Principio:** o principio di *Nerst* o dell'*irraggiungibilità dello zero assoluto*²⁰.

Vedremo nei prossimi capitoli più approfonditamente gli sviluppi analitici e culturali legati a questi principi²¹. Vale la pena qui osservare come essi oggi appaiano quasi *ovvi* e non ci meravigliamo più di tanto nell'enunciarli.

Se ciò avviene allora dobbiamo dire grazie a tutti coloro che lo hanno reso possibile con il loro lavoro e con il loro sacrificio.

Diceva *Spinoza* nel ‘settecento che “**compito della Scienza è di banalizzare la realtà**”. La conoscenza e comprensione delle leggi della natura altro non sono che *banalizzazione* della realtà.

Proprio questa *banalizzazione* (e quindi l’*interiorizzazione* del concetto fisico che sottende ogni fenomeno) è la molla per la conoscenza di nuove leggi, di nuove scoperte. Ogni scoperta, infatti, è un *momento prescientifico* nel quale la nostra mente (ossia la nostra capacità conoscitiva) perviene alla formulazione di qualcosa che prima *non esisteva* e quindi poteva definirsi *predialettica, prelogica, pretemporale* ovvero, in una sola parola, come prima detto, *prescientifica*.

L’Allievo non sia indotto a pensare che quanto sopra detto sia esterno ai suoi interessi culturali.

Ogni atto della *Storia della Scienza* ci riguarda tutti da vicino e costituisce un patrimonio universale della *Conoscenza* e dell’Uomo.

2.3 IL SISTEMA TERMODINAMICO

L’approccio al problema della *Termodinamica* va comunque impostato considerando il *sistema termodinamico* al quale saranno applicate sollecitazioni esterne che poi determineranno le variazioni delle grandezze interne (*risposta del sistema*).

Si definisce sistema termodinamico una qualunque regione di spazio separata da una superficie esterna, anche ideale, dall’ambiente circostante.

Un *sistema termodinamico* può al limite essere anche una regione di spazio vuota. In generale un *sistema termodinamico* contiene della materia (in senso generalizzato) e subisce interazioni (scambi di forze, energia, materia) con l’esterno e/o anche fra parti interne dello stesso *sistema termodinamico*.

La definizione della *superficie esterna di separazione* è del tutto *arbitraria*: possiamo, ad esempio, definire *sistema termodinamico* il volume interno di un edificio e pertanto la *superficie di separazione* è la superficie interna dello stesso edificio. La superficie esterna è del tutto arbitraria e possiamo sempre ridurre o aumentare lo spazio esterno, ad esempio possiamo considerare la superficie di inviluppo di una stanza, di due stanze, di un intero piano, di tutto l’edificio, di più edifici,....

È sempre possibile, quindi, considerare un *sistema termodinamico* che comprenda l’ambiente esterno tracciando una nuova superficie di separazione ancora più ampia, ovvero si può suddividere il *sistema termodinamico* in più sottosistemi suddividendo il volume primitivo in zone comprese in esso.

¹⁹ Questo principio è spesso trascurato ma è di importanza fondamentale anche nella vita comune. Se misuriamo la nostra temperatura corporea usando un termometro a mercurio in fondo applichiamo, forse anche inconsapevolmente, questo principio. La coscienza di fenomeni fondamentali spesso diventa banalità.

²⁰ Data la natura del Corso si farà solo cenno a questo principio che pure ha grandissime implicazioni filosofiche.

²¹ E’ opportuno tenere presente che gli sviluppi della *Termodinamica Classica* che qui stiamo affrontando sono tutti riferiti alle **condizioni di equilibrio** dei sistemi termodinamici. I risultati conseguiti in queste ipotesi (che saranno esaminati nel prosieguo) sono oggi considerati limitativi poiché derivati da considerazioni puramente deterministiche che non riescono più a spiegare i tanti fenomeni complessi che, invece, riesce a spiegare la *Termodinamica Irreversibile* di Y. Prigogine. Gli studi che faremo nei prossimi paragrafi pongono l’ipotesi di *piccole* (anzi *infinitesime*) distanze dalle condizioni di equilibrio termodinamico, al contrario di quanto fa la *Termodinamica Irreversibile* che ipotizza distanze grandi dalle condizioni di equilibrio ed anzi attribuisce maggior forza alle trasformazioni quanto più distante sono le condizioni del sistema da quelle di equilibrio. *E non è una differenza da poco!*

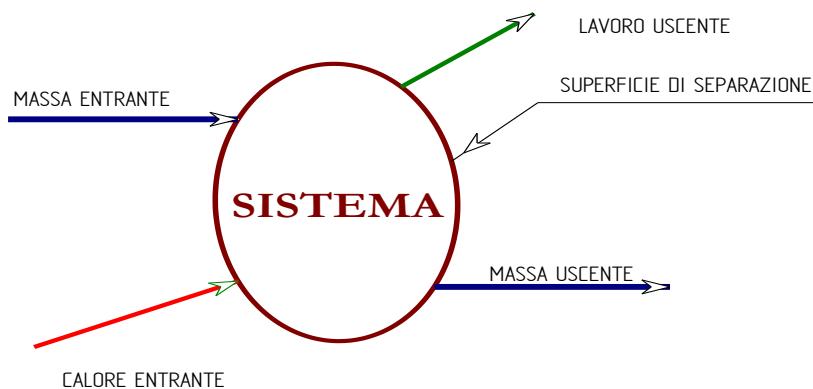


Figura 1: Rappresentazione di un sistema termodinamico

Lo stesso si può dire se consideriamo come *sistema termodinamico* il cilindro di un motore o tutti e quattro i cilindri o l'intero motore. In definitiva l'arbitrarietà della scelta della superficie di separazione consente di focalizzare l'attenzione sulla parte di spazio da studiare: il *sistema termodinamico* appunto.

Il massimo *sistema termodinamico* che comprende anche tutto l'ambiente esterno è detto **universo**.

A seconda delle possibilità di scambio con l'esterno un *sistema termodinamico* si dirà:

- **aperto** : se può scambiare massa e/o energia con l'esterno;
- **chiuso** : se può scambiare solo energia ma non massa con l'ambiente esterno;
- **isolato** : se non può scambiare né massa né energia con l'ambiente esterno.

La **Termodinamica** studia, come già annunciato, le trasformazioni dei *sistemi termodinamici*, cioè tutte quelle azioni che portano ad avere scambi di materia e/o di energia fra sistemi e l'esterno o anche all'interno degli stessi sistemi.

Essa, quindi, ha validità generale ed è la *Scienza Principale* alla quale tutte le altre fanno riferimento potendosi sempre indicare come casi particolari e specialistici della **Termodinamica**.

Un *sistema termodinamico* si dice **in equilibrio termodinamico**²² se ogni sua parte è contemporaneamente in equilibrio di massa e di energia.

Pertanto in un *sistema termodinamico* non si hanno trasformazioni energetiche (*ad esempio reazioni chimiche*) o meccaniche (*parti in movimento che trasformano energia potenziale in cinetica*).

In genere, anche in considerazione delle approssimazioni che saranno necessariamente applicate nel prosieguo del Corso, diremo che un *sistema termodinamico* è in equilibrio termodinamico meccanico quando sono costanti la *temperatura*, la *pressione* e il *volumen specifico*²³.

Per quanto riguarda l'equilibrio chimico nell'ambito del Corso di *Fisica Tecnica* supporremo presente una sola specie chimica o, se più di una, che non si abbiano reazioni chimiche fra loro, come ad esempio nel caso dell'aria umida²⁴.

²² Tutti gli sviluppi analitici che vedremo richiedono l'*equilibrio termodinamico*. Solo per opera di Prigogine, come più volte accennato, si è potuto comprendere quanto siano importanti i sistemi termodinamici *non in equilibrio*. Si è sviluppata una vera e propria corrente di pensiero filosofica che fa derivare dalla mancanza di condizioni di equilibrio termodinamico una maggiore capacità di evoluzione dei sistemi. Il Secondo Principio della *Termodinamica* (vedi nel prosieguo) ci dice che ogni fenomeno reale origina da una differenza di potenziale (elettrico, termico, meccanico, molecolare, ...). Per oltre un secolo si è considerato ciò come una sorta di ineluttabile tributo da pagare, dovuto ad un distacco fra una realtà fisica dissipativa ed una idealità fisica non dissipativa. In pratica nelle trasformazioni reali si hanno perdite di potenziale (elettrico, termico, meccanico, ...) che ci *complica la vita* e che in qualche modo dobbiamo calcolare per far quadrare i conti che continuiamo a fare supponendo che queste perdite non ci siano. Sembra quasi che ciascuno debba esclamare: *ah se non ci fossero le irreversibilità dei sistemi reali come sarebbe tutto più facile da studiare!* Le cose stanno molto diversamente da quanto appena detto. Prigogine ha dimostrato che *se non ci fossero le irreversibilità* (e quindi lontananza dall'equilibrio) *non si avrebbe vita*, non si avrebbero trasformazioni di alcun genere. Mi sembra un cambiamento di punto di vista enorme ed importantissimo!

²³ In questa sede si trascurano le considerazioni sulle specie chimiche molto utili per lo studio dei sistemi chimici. Alle suddette variabili macroscopiche esterne si dovrebbe aggiungere anche il numero di moli N_i di ciascuna specie chimica.

Naturalmente quanto sopra detto costituisce una semplificazione del problema, e spesso anche piuttosto grossolana: si tratta, però, di una semplificazione *necessaria* perché si possa effettivamente fare scienza sul *sistema termodinamico*, nel senso che solo in queste condizioni possiamo scrivere equazioni di bilancio risolvibili e non disequazioni difficilmente risolvibili.

In mancanza di queste semplificazioni tutti i problemi pratici sarebbero irrisolvibili o difficilmente risolvibili.

2.4 EQUAZIONE DELL'ENERGIA PER I SISTEMI APERTI

Per potere studiare i *sistemi termodinamici* occorre scrivere relazioni fisiche tra le variabili che sono interessate dal problema. In genere questo richiede una conoscenza della **Termodinamica Applicata** e della **Fisica Sperimentale**.

Considerate le finalità del corso si vuole qui enunciare una delle equazioni più importanti della **Termodinamica** e che costituisce uno strumento fondamentale di studio e analisi dei sistemi termodinamici anche complessi. Essa rappresenta uno strumento di analisi formidabile e ricchissimo di applicazioni e che sarà lo strumento principale per il prosieguo degli studi.

Si sta facendo riferimento alla cosiddetta **equazione dell'energia per i sistemi aperti**. Da quest'equazione si possono derivare facilmente le altre forme valide per i sistemi chiusi e per i sistemi isolati. Prima di descrivere questa equazione di bilancio, detta anche **Primo Principio della Termodinamica per i sistemi aperti**, è opportuno fare qualche richiamo su alcuni concetti fondamentali di Fisica Generale.

2.4.1 GRANDEZZE SPECIFICHE

Le grandezze che interessano la **Termodinamica** sono molte ma non tutte saranno esaminate in questo corso. Possiamo classificare le grandezze in due categorie:

- **grandezze estensive:** cioè tali dipendere dall'estensione del soggetto, ad esempio dalla massa presente nel sistema. Sono grandezze *estensive* il *volume*, la *massa*, l'*energia interna*, l'*entalpia*, l'*entropia*, l'*exergia*,...;
- **grandezze intensive:** cioè tali da non dipendere dall'estensione del soggetto: ad esempio, la *pressione*, la *temperatura*,

Le grandezze **estensive** possono essere *intensive* dividendole per la massa alla quale si riferiscono ed ottenendo le **grandezze specifiche**. Useremo spesso tali grandezze perché ci consentono di generalizzare il problema e di utilizzare i piani termodinamici in modo indipendente dalla massa presente nel sistema.

Le grandezze **specifiche** sono pertanto sempre riferite **all'unità di massa** e si esprimono, ad esempio, come :

- | | | |
|--|---------------------------|--------------|
| · <i>volume specifico</i> | $[volume / chilogrammo]$ | $[m^3 / kg]$ |
| · <i>massa specifica</i> (o anche <i>densità</i>) | $[chilogrammi / metro^3]$ | $[kg / m^3]$ |
| · <i>energia specifica</i> | $[energia / chilogrammo]$ | $[J / kg]$ |

Si osservi che il volume specifico è l'inverso della massa specifica e viceversa.

Quando parliamo di energia specifica intendiamo riferirci a qualunque forma di energia, sia essa meccanica (cinetica e potenziale), elettrica, termica, chimica,....

2.4.2 FORME DI ENERGIA FONDAMENTALI

Per gli scopi del corso si prenderanno in considerazione solamente alcune forme energetiche e verranno volutamente trascurate altre anche molto importanti.

²⁴ Si definisce *Aria Umida*, come si vedrà nel prosieguo, una miscela di aria secca (composta da gas incondensabili quali O₂, N₂, CO, NO_x Ar,) e *vapore acqueo* che, invece è condensabile. Si studieranno quindi le trasformazioni dell'aria umida (*Psicrometria*).

Si richiamano qui brevemente alcune equazioni fondamentali della Fisica:

Energia Cinetica:

- é l'energia posseduta dai corpi in movimento e si esprime con la relazione: $E_{cin} = \frac{1}{2}mv^2$, ove m é la massa (kg) del corpo e v é la velocità da esso posseduta (m/s);

Energia Potenziale

- é l'energia posseduta dai corpi posti ad una certa altezza dal suolo e si esprime mediante la relazione: $E_{pot} = mgh$, ove m é la massa del corpo (kg), g é l'accelerazione di gravità ($9,81 m/s^2$) ed h é l'altezza dal suolo a cui si trova il corpo (m);

Energia Termica

- é l'energia interna posseduta da un corpo ed é dovuta all'agitazione molecolare interna delle particelle che lo costituiscono. E' possibile trovare relazioni che legano l'energia interna con varie grandezze atomiche o molecolari del corpo. In questa sede ci interessa sapere che l'**energia interna** di un corpo si può calcolare mediante la relazione: $dU = mc_v dT$, ove m é la massa del corpo, c_v é il calore specifico a volume costante²⁵ (espresso in $J/(kgK)$ o anche $J/(kg^{\circ}C)$) e infine dT é la differenza di temperatura (in $^{\circ}C$ o anche in K) fra lo stato iniziale e lo stato finale della trasformazione termodinamica;

Lavoro Termodinamico

- é il lavoro compiuto da un fluido (solitamente ci si riferisce ad un gas) quando subisce una trasformazione di espansione (lavoro positivo) o di compressione (lavoro negativo). In Figura 2 é dato l'esempio di un pistone che comprime un gas in cilindro di sezione S . Se p é la pressione che esso esercita sul gas, supponendo che non ci siano attriti nel movimento del pistone, si deduce che il lavoro (dato dal prodotto della forza per spostamento nella direzione della forza) é: $L = pV$ mentre il *lavoro specifico* é dato dal prodotto $l = pr$ con r volume specifico del fluido.

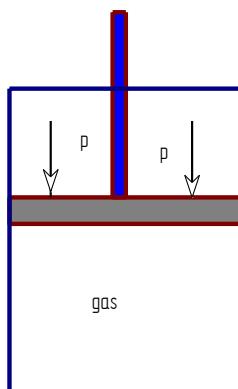


Figura 2: Schematizzazione del lavoro termodinamico.

Energia Elettrica

- é l'energia posseduta da una carica elettrica sottoposta ad una differenza di potenziale ed é data dalla relazione: $E_{elec} = Q\Delta V$, ove Q é la carica elettrica (in *Coulomb*) e ΔV é la differenza di potenziale (in *Volt*) cui é sottoposta;

²⁵ Si definisce **calore specifico** l'energia che si deve fornire ad 1 kg di un corpo per far variare la sua temperatura di $1^{\circ}C$ (coincidente anche con 1 K) lungo una trasformazione prefissata. Se la trasformazione é a volume costante si ha il *calore specifico a volume costante*, se la trasformazione é a pressione costante si ha il *calore specifico a pressione costante*. Se si considera una trasformazione *isotermica* (cioè a temperatura costante) il calore specifico tende ad infinito poiché occorre una quantità infinita di energia per far variare la temperatura di un corpo che si mantiene a temperatura costante. Se si considera una trasformazione senza scambi di calore con l'esterno (detta anche *adiabatica*) si ha calore specifico nullo. Si vedrà meglio, nel prosieguo, come definire e calcolare il *calore specifico* lungo le varie trasformazioni pratiche.

Energia Chimica

- é l'energia che si viene a liberare (o che bisogna fornire) quando avviene una reazione chimica. Ai fini del corso le reazioni chimiche che ci interessano sono quelle di combustione (cioè di combinazione del combustibile con l'ossigeno) e l'energia che si libera viene caratterizzata dal *potere calorifico inferiore* definito come l'energia termica (in Joule) che si ottiene bruciando completamente a temperatura costante un *kg* di combustibile e lasciando andare via i fumi con il vapore acqueo che si viene a formare dalla combustione. Pertanto il *P.C.I.* si misura in *J/kg* o meglio dal multiplo *kJ/kg*. Ad esempio il potere calorifica inferiore del gasolio (*P.C.I.*) é di circa 42.000 *kJ/kg* corrispondenti a circa 10.400 *kcal/kg* nel S.T;

Energia di Flusso

- é l'energia necessaria per immettere o estrarre una massa da un sistema termodinamico (ad esempio per immettere o estrarre aria in una camera d'aria); essa si calcola mediante la relazione : $E_{\text{flusso}} = pV$, ove p é la pressione del sistema nel punto considerato (in Pa cioè in N/m^2) e V é il volume del fluido introdotto o estratto dal sistema (espresso in m^3).

Come già detto in precedenza, si farà riferimento quasi sempre alle grandezze specifiche per cui avremo la seguente tabella riassuntiva: Si definiranno nel prosieguo altre forme di energia di interesse termodinamico.

ENERGIA SPECIFICA	RELAZIONE FISICA	UNITÀ DI MISURA
Energia Cinetica	$e_{\text{cin}} = \frac{w^2}{2}$	J/kg
Energia Potenziale	$e_{\text{po}} = gh$	J/kg
Energia Termica	$U = c_v dT$	J/kg
Energia Chimica	<i>P.C.I.</i>	J/kg
Lavoro di flusso	$e_{\text{flusso}} = pv$	J/kg

Tabella 12: Relazioni fra le unità di misura

2.4.3 EQUAZIONE DI BILANCIO PER UN SISTEMA APERTO

Prima di passare allo sviluppo dell'equazione dell'energia per i sistemi aperti è opportuno soffermarci sulla metodologia che si utilizzerà nel prosieguo. Se consideriamo un sistema termodinamico aperto (vedi Figura 1) possiamo scrivere una serie di **equazioni di bilancio** per varie grandezze fisiche o chimiche o comunque di interesse ingegneristico. Ad esempio ci potrà interessare il bilancio di massa o di energia o di quantità di moto o di specie molecolari ,

In ogni caso occorre scrivere un'equazione di bilancio la cui forma matematica è sempre la stessa ed è necessario averla ben in mente e non solo per gli sviluppi della *Fisica Tecnica*. Se il sistema è aperto e può scambiare massa e/o energia solo attraverso punti discreti di transito e siamo in condizioni di regime non stazionario²⁶ allora l'equazione di bilancio discreta per qualunque grandezza si desideri esaminare è sempre scritta nella seguente forma:

$$\text{Grandezza_Entrante} - \text{Grandezza_Uscente} + \text{Grandezza_Sorgente_Interna} = \text{Grandezza_Accumulata}$$

Uno dei concetti fondamentali per potere scrivere equazioni di bilancio di qualsivoglia grandezza é quello di **accumulo** in un sistema termodinamico. Facciamo un esempio con quanto succede con un serbatoio di acqua che riceve da un rubinetto una certa quantità di acqua e ne cede mediante un secondo rubinetto un'altra quantità. Avviene, si intuisce, che se la quantità di acqua immessa é uguale a quella prelevata il livello di acqua del serbatoio rimane costante altrimenti se si immette più acqua di quanta se ne prelevi si ha un innalzamento del livello e, viceversa, se si preleva più acqua di quanta se ne immetta si ha un abbassamento del livello.

In questo esempio il *livello* dell'acqua é proporzionale alla *massa* di acqua presente nel serbatoio e la grandezza presa come riferimento é la massa di acqua immessa, prelevata o accumulata, la cui *indicazione visiva* esterna è data dall'*altezza* del liquido nel serbatoio stesso.

26 Si vedrà nel seguito cosa comporta l'ipotesi di stazionarietà.

In generale nel caso di un sistema termodinamico parleremo di scambi energetici (oltre che di massa) e l'accumulo va quindi riferito all'energia. Avviene pertanto che l'accumulo di energia all'interno di un sistema termodinamico fa variare la sua energia interna²⁷ termica, cioè il sistema si riscalda se l'energia interna aumenta (vedi in particolare la relazione $\Delta U = mc_v\Delta T$ che mette in relazione di proporzionalità, a parità di massa e calore specifico, l'energia U con la differenza di temperatura) o si raffredda se l'energia interna diminuisce. Ne segue che è la *temperatura l'indicatore macroscopico* esterno della variazione dell'energia interna del sistema e quindi dell'accumulo energetico che è avvenuto.

Nelle equazioni di bilancio energetico per i sistemi termodinamici scriviamo solamente i termini relativi alle energie in gioco.

Va però detto che unitamente all'equazione di bilancio dell'energia occorre scrivere anche (e non solo, come si vedrà nel capitolo della *Trasmissione del Calore*) l'equazione di bilancio della massa nei termini dati dalla relazione:

$$\boxed{\text{Massa_Entrante} - \text{Massa_Uscente} + \text{Massa_Sorgenti_Interne} = \text{Massa_Accumulata}}$$

In termini analitici l'applicazione del precedente bilancio porta a scrivere l'equazione:

$$\dot{m}_1 - \dot{m}_2 = \frac{dm_\sigma}{d\tau}$$

ove con m_σ si è indicata la massa interna del sistema:

$$m_\sigma = \int_\sigma dm$$

Molto spesso quest'equazione verrà sottintesa perché si assumerà la massa entrante (o più specificatamente la portata di massa entrante) eguale alla portata di massa uscente e per conseguenza, essendo nullo il termine relativo alla sorgente interna, si ha che anche l'accumulo di massa è nullo.

Si supporrà, pertanto, che si verifichino condizioni di *stazionarietà*. Nei casi in cui quest'ipotesi non risulta valida allora occorre verificare l'equazione di bilancio sopra indicata.

Infine va osservato che non è necessario avere un solo flusso entrante ed uno uscente ma, più in generale, si possono avere più flussi entranti ed uscenti ed anche in numero fra loro diversi ma con la condizione che, a regime stazionario (*cioè con accumulo di massa nullo*) sia la *massa totale entrante pari a quella uscente*.

Si osservi, inoltre, che non è necessario avere un solo punto di ingresso ed uno di uscita o che il numero dei punti di ingresso sia pari a quelli di uscita. E' importante verificare globalmente la precedente equazione per tutti gli ingressi e per tutte le uscite del sistema:

$$\boxed{\Sigma_{Tutte le entrate} \text{Massa_Entrante}) - \Sigma_{Tutte le uscite} (\text{Massa_Uscente}) + \text{Massa_Sorgenti_Interne} = \text{Massa_Accumulata}}$$

2.5 EQUAZIONE DELL'ENERGIA PER I SISTEMI APERTI

Passiamo adesso a scrivere l'equazione di bilancio energetico detta anche *equazione dell'energia* per i sistemi aperti.

Con riferimento alla Figura 3 si consideri un sistema termodinamico aperto che scambia lavoro L nell'unità di tempo ed energia termica Q nell'unità di tempo con l'esterno e attraverso due sezioni di passaggio denominate 1 e 2 scambi anche massa.

Più specificatamente indichiamo con \dot{m} la *portata di massa* definita come rapporto fra la quantità di massa entrante o uscente dal sistema per unità di tempo ed è espressa in kg/s nel S.I. e in kg/h nel S.T.

²⁷ In generale l'*accumulo* fa variare l'energia globale del sistema, intesa come somma di tutte le forme di energia interne al sistema stesso. Così si avrà energia interna se la natura è solo termica, cinetica, potenziale,... Per semplicità della trattazione e per mancanza di adeguati strumenti matematici faremo riferimento alla sola energia interna di tipo termico ma si sottolinea la semplificazione che si sta effettuando.

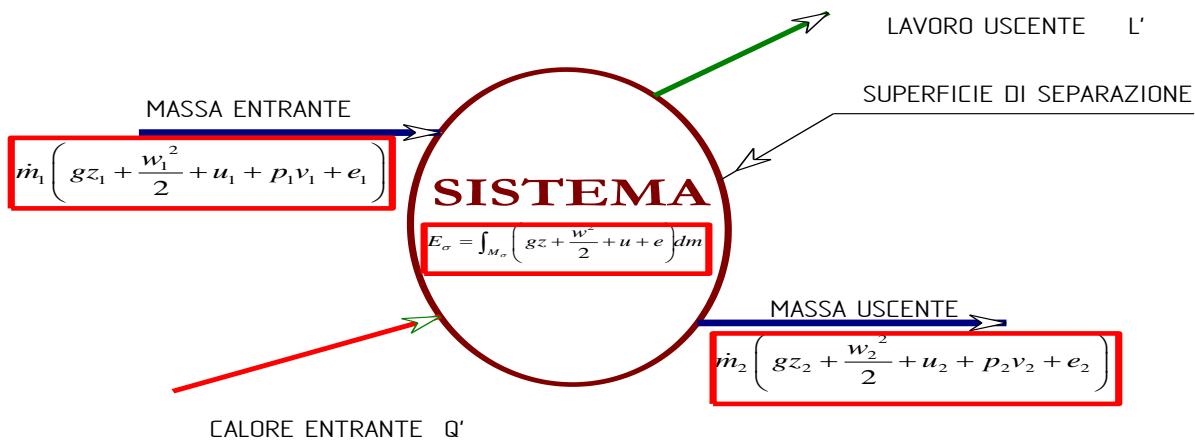


Figura 3: Sistema Aperto – Condizioni di scambio

In parentesi per ciascuna delle portate, indicate con 1 quella entrante e con 2 quella uscente, si hanno energie specifiche (vedi tabella paragrafo 2.4.2) e in particolare:

- energia specifica cinetica : $w^2/2$ (J/kg);
- energia specifica potenziale : gz (J/kg);
- energia specifica interna : u (J/kg);
- energia specifica di flusso : $p v$ (J/kg);
- energia specifica varia : e (J/kg)

Poiché la portata ha dimensioni kg/s il prodotto di \dot{m} per i termini in parentesi ha dimensioni:

$$\left[\frac{kg}{s} \right] \left[\frac{J}{kg} \right] = \left[\frac{J}{s} \right] = [W]$$

Pertanto tutti i termini di scambio del sistema sono **potenze** e pertanto possiamo scrivere il seguente bilancio delle potenze (cioè di energia nell'unità di tempo):

$$\text{Potenza_Entrante} - \text{Potenza_Uscente} + \text{Potenza_Sorgenti} = \text{Potenza_Accumulata} \quad [1]$$

Nello scrivere materialmente il bilancio energetico è bene ricordare che in Termodinamica vale la seguente convenzione dei segni²⁸:

- il lavoro è **positivo** se è uscente dal sistema (cioè è il sistema a farlo) e **negativo** quando è entrante;
- il calore è **positivo** quando è entrante nel sistema (in modo che il sistema lo trasformi in lavoro positivo uscente) e **negativo** quando è uscente.

In Figura 3 si sono indicati con le frecce i versi positivi sia del lavoro che del calore scambiati con l'ambiente esterno. L'equazione di bilancio sopra indicata è del tutto generale può essere scritta per qualunque forma di scambio. Sostituendo nell'equazione [1] i termini di energia specifica associati alle portate di massa entrante ed uscente dal sistema, con i segni che loro competono per i versi indicati, e tenendo presente che non abbiamo *sorgenti interne* si ottiene la seguente equazione di bilancio:

$$\dot{m}_1 \left(\frac{w_1^2}{2} + gz_1 + p_1 v_1 + e_1 \right) + \dot{Q} - \dot{L} - \dot{m}_2 \left(\frac{w_2^2}{2} + gz_2 + p_2 v_2 + e_2 \right) = \frac{\partial E_\sigma}{\partial \tau} \quad [2]$$

²⁸ Si tratta di una *convenzione* generalmente rispettata. Tuttavia in qualche caso si preferisce avere una impostazione unitaria degli scambi sia di calore che di lavoro ritenendoli positivi se entrambi entranti e negativi nel caso in cui siano uscenti. Questa impostazione è seguita, ad esempio, in alcuni corsi di *Macchine*. In questo caso il lavoro motore diviene negativo mentre quello fornito al sistema diviene positivo. In fondo basta solo abituarsi al nuovo simbolismo. In questa sede, anche per l'impostazione classica che si è scelta per lo studio della *Termodinamica*, si preferisce utilizzare la convenzione storica di lavoro positivo se uscente e negativo se entrante.

ove E_{sistema} é l'energia totale all'interno del sistema termodinamico. L'accumulo può essere scritto in forma semplificata ponendo:

$$\frac{\partial E_s}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} \int_{M_\sigma} dm \left(\frac{w^2}{2} + gz + u + e \right).$$

L'equazione [2] é l'**equazione dell'energia per i sistemi aperti** in condizioni di regime non stazionario. Essa é la forma più generale (*non relativistica*) dell'equazione dell'energia, ha validità molto vasta ed è la forma che utilizzeremo quando si parlerà di transitorio termico dell'edificio.

2.6 EQUAZIONE DELL'ENERGIA PER I SISTEMI CHIUSI

Come caso particolare della [2] si ricava ora l'equazione dell'energia per i sistemi chiusi. Come già detto in precedenza, un sistema é chiuso quando non scambia massa con l'esterno ma può scambiare solo energia. Pertanto le portate entranti e uscenti dovranno essere nulle e l'equazione si riduce alla seguente:

$$\dot{Q} - \dot{L} = \dot{E}_\sigma$$

ove E_σ è l'energia interna totale del sistema e tutti i termini sono omogenei a *potenze* e in particolare anche il secondo membro é una variazione di energia nell'unità di tempo e più specificatamente dell'energia interna totale del sistema U . Se una relazione vale per le potenze vale anche per le energie e cioè possiamo scrivere, togliendo il segno di derivata temporale, \dot{Q} ed \dot{L} e indicando con U l'energia interna si ha la relazione²⁹:

$$Q - L = U$$

che é nota come **Primo principio della Termodinamica** per i sistemi chiusi. Probabilmente è questa la forma più conosciuta del *Primo Principio* da parte degli Allievi. In *Fisica Generale* e in *Chimica Generale*, infatti, ci si interessa (punto di vista specifico) quasi esclusivamente di sistemi *chiusi*.

2.7 EQUAZIONE DELL'ENERGIA PER I SISTEMI ISOLATI

Anche se in forma semplificata la [2] può essere ridotta per i sistemi isolati che, pertanto, non scambiano né massa né energia con l'esterno. Tutto il primo membro diviene nullo e resta solo:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \int_{M_\sigma} dm \left(\frac{w^2}{2} + gz + u + e \right) = 0$$

ovvero che :

$$\int_{M_\sigma} dm \left(\frac{w^2}{2} + gz + u + e \right) = \text{Costante} \quad [3]$$

Questo risultato è generalizzato poiché altre all'energia interna si ha che l'energia totale del sistema (*che comprende, oltre all'energia interna U anche l'energia potenziale, cinetica, chimica,...*) deve essere costante.

In pratica la [3] ci dice che per un sistema isolato le sole trasformazioni energetiche possibili sono di trasformazioni di forme di energie in altre ma sempre in modo tale che l'energia totale rimanga costante.

La [3] ha un grande significato fisico (e filosofico): *un sistema isolato si evolve in modo tale da avere sempre costante la sua energia totale*, ovvero ogni trasformazione in un sistema isolato avviene a spese (*mediante trasformazione*) di altre forme di energia.

²⁹ Si osservi che si indicano con i simboli le quantità in gioco nei bilanci e quindi è più corretto scrivere la relazione nella forma: $\Delta Q - \Delta L = \Delta U$.

Si pensi, ad esempio, alla Terra come un sistema isolato³⁰, consegue che tutte le trasformazioni avvengono a spese di forme di energia interna della Terra stessa.

L'energia consumata nei motori delle auto, infatti, è ottenuta a spese dell'energia chimica contenuta nei prodotti fossili e negli oli combustibili estratti dalla Terra.

La produzione di energia elettrica mediante bacini idroelettrici (*trasformazione di energia potenziale del bacino di raccolta*) e mediante centrali termiche ad olio combustibile (*trasformazione di energia chimica in energia termica e poi in energia meccanica ed elettrica*) o mediante centrali nucleari (*trasformazione dell'energia nucleare in energia termica, poi in energia meccanica e poi elettrica*) è sempre dovuta a trasformazioni di risorse interne.

L'uso dell'energia solare ed eolica (*il vento nasce dallo spostamento di correnti di aria fra zone della superficie terrestre a diversa temperatura e quindi si può considerare una diretta conseguenza e trasformazione dell'energia solare*) è invece un utilizzo diretto dell'energia che ci arriva dall'esterno e quindi al di fuori del bilancio sopra indicato.

Per un sistema solido l'energia totale interna, trascurando le altre forme energetiche (chimiche, elettromagnetiche, nucleari,...) si riduce alla sola energia termica interna che può essere scritta nella forma:

$$E_\sigma = Mc_v T$$

In particolare il calore specifico a volume costante, c_v , è coincidente con quello a pressione costante, c_p , e quindi si può usare indifferentemente l'uno o l'altro dei due calori specifici.

2.8 EQUAZIONE DELL'ENERGIA PER SISTEMI APERTI STAZIONARI

Un caso molto importante nelle applicazioni tecniche e applicative in genere si ha quando l'accumulo di energia e di massa è nullo: si suol dire che il sistema si trova *in regime stazionario*. Matematicamente si dice che si è in condizioni di *stazionarietà* quando ***non si ha accumulo*** per la grandezza considerata.

Ciò equivale a dire che a *regime stazionario* la portata di massa entrante è uguale a quella uscente (*altrimenti si avrebbe accumulo di massa all'interno*) e che il flusso di energia entrante è uguale a quello uscente. Pertanto la [2] si semplifica ulteriormente nella seguente relazione:

$$\dot{m} \left(\frac{w_1^2}{2} + gz_1 + p_1 v_1 + u_1 + e_1 \right) + \dot{Q} - \dot{L} - \dot{m} \left(\frac{w_2^2}{2} + gz_2 + p_2 v_2 + u_2 + e_2 \right) = 0$$

Poiché \dot{m} è costante possiamo dividere ambo i membri dell'equazione per questo valore e indicando con q e l l'energia termica e il lavoro per kg di massa, trascurando (*perché non ci interessa in questa sede*) l'energia chimica (quindi pe) si ha:

$$\Delta \left(\frac{w^2}{2} + gz + u + pv + e \right) = q - l \quad [4]$$

ove con Δ si è indicato il simbolo di differenza fra l'uscita (condizione 2) e l'ingresso (condizione 1). In pratica la [6] è equivalente a scrivere:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) + [(p_2 v_2 + u_2) - (p_1 v_1 + u_1)] + (e_2 - e_1) = q - l$$

Quest'equazione può ulteriormente essere scritta in forma opportuna osservando che si definisce ***entalpia*** la grandezza:

$$h = u + pv \quad [5]$$

³⁰ In realtà la Terra scambia energia solare e radiativa con lo spazio circostante ma qui trascuriamo questi scambi perché non influenti per quello che si vuole qui dimostrare, nel senso che noi sfruttiamo poco direttamente tale forma di energia.

e quindi la precedente equazione diviene:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) + (h_2 - h_1) + (e_2 - e_1) = q - l \quad [6]$$

ovvero anche, per la [6],:

$$\Delta \left(\frac{w^2}{2} + gz + h + e \right) = q - l \quad [7]$$

che é la forma classica dell'equazione dell'energia in regime stazionario per i sistemi aperti.

Se non ci interessa l'energia e la precedente si semplifica ulteriormente nella forma seguente:

$$\Delta \left(\frac{w^2}{2} + gz + h \right) = q - l \quad [8]$$

ove la somma in parentesi rappresenta la **metalpia** (detta anche, meno propriamente, *entalpia totale*) della massa entrante. L'importanza tecnica di questa relazione é enorme; essa costituisce uno degli strumenti di analisi e di calcolo più potenti per la risoluzione di problemi termodinamici anche complessi. Si vuole qui richiamare l'attenzione sul fatto che per l'applicazione della [8] occorre verificare le seguenti ipotesi:

- il sistema é in regime stazionario;
- la sezione di ingresso 1 é scelta sulla superficie di separazione del sistema;
- la sezione di uscita 2 é scelta sulla superficie di separazione del sistema.

Null'altro occorre avere per potere applicare l'equazione dell'energia. L'arbitrarietà della scelta delle sezioni di ingresso e uscita (fra le quali si effettua il bilancio) rende l'equazione estremamente versatile. Possiamo, infatti, scegliere tali sezioni includendo o escludendo componenti del sistema (o in generale di impianto) in modo da semplificare il bilancio energetico. Nel volume sul *Moto dei Fluidi* si vedranno molte applicazioni della [8], anche in una forma analiticamente più conveniente in certe applicazioni detta *equazione di Bernoulli generalizzata*.

2.9 TRASFORMAZIONI REVERSIBILI

Prima di procedere nello sviluppo della **Termodinamica Applicata** occorre fare alcune precisazioni concettuali e metodologiche. In Figura 4 è riportato un esempio di trasformazione non reversibile nella quale l'effetto della variazione di pressione $p + dp$ non è risentito istantaneamente in tutto il volume interno del cilindro ma inizialmente dagli strati vicini al pistone e poi, negli istanti successivi, anche dagli strati più lontani.

Tutto ciò comporta l'impossibilità di assegnare all'intero sistema termodinamico (*gas interno al cilindro*) un'unica terna di valori (p, v, T) poiché si hanno valori variabili con il tempo durante il transitorio di equilibratura della pressione.

Il risultato di quanto indicato è che in un piano (p, v) la trasformazione termodinamica che porta dallo stato iniziale a quello finale non è più rappresentabile con una sola linea bensì con una banda di valori all'interno della quale possono variare i parametri (p, v, T) , come indicato nella Figura 5 a destra.

La mancanza di unicità nella terna dei valori di (p, v, T) porta all'*indeterminazione* nei calcoli e quindi all'impossibilità di scrivere bilanci esatti. **Le trasformazioni non reversibili portano a scrivere non più equazioni ma disequazioni.**

Quanto detto porta alla necessità assoluta di definire trasformazioni *ideali* per le quali si possano scrivere *relazioni di bilancio esatte*. Si suppone, pertanto, che i tempi di osservazioni siano *lenti* rispetto all'evoluzione dei fenomeni o anche che le trasformazioni siano *infinitamente lente* in modo da avere, istante per istante, *equilibrio termodinamico* in tutti i punti interni del sistema. Le trasformazioni così immaginate si dicono *quasi statiche* e rappresentano una idealizzazione necessaria per lo studio della *Termodinamica*. Ovviamente le trasformazioni reali sono ben lontane dall'essere *quasi statiche* e quindi anche dall'essere *reversibili*.

La necessità di immaginare trasformazioni reversibili ha portato a definire un fluido ideale capace di effettuare trasformazioni di questo tipo.

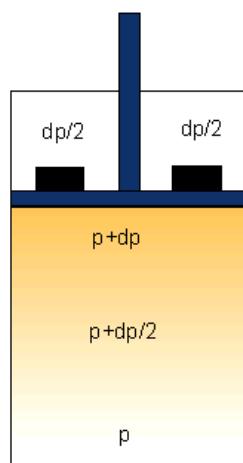


Figura 4: Esempio di trasformazione non reversibile

Si tratta, quindi, di una *idealizzazione necessaria* per lo sviluppo della *Termodinamica* stessa. Si conviene, poi, di apportare opportune correzioni ai risultati così ottenuti in modo da adeguarli alle trasformazioni reali non reversibili. Un *sistema termodinamico* si dice **in equilibrio termodinamico** se ogni sua parte è contemporaneamente in equilibrio di massa e di energia.

Pertanto in un *sistema termodinamico* in equilibrio non si hanno trasformazioni energetiche (*ad esempio reazioni chimiche*) o meccaniche (*parti in movimento che trasformano energia potenziale in cinetica*).

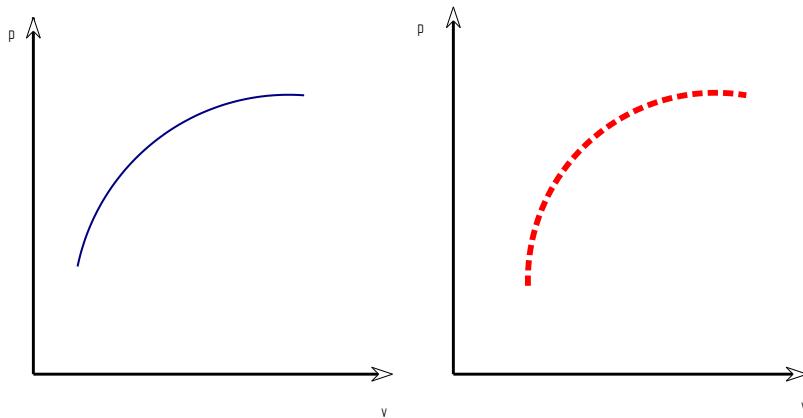


Figura 5: Rappresentazione delle trasformazioni reversibili e irreversibili.

La definizione di *sistema termodinamico* in **equilibrio** è di fondamentale importanza perché ci consente di potere effettuare lo studio termodinamico del sistema senza incorrere in problemi di *indeterminazione*. Vediamo di comprendere meglio questo concetto. Faremo sempre riferimento ad un *sistema termodinamico* in **equilibrio** e a trasformazioni termodinamiche del tipo **reversibile**.

Queste ultime sono definite tali da far percorrere ad un sistema termodinamico le trasformazioni in entrambi i sensi in modo perfetto: ad esempio si può comprimere ed espandere un *sistema termodinamico* lungo la stessa curva AB nel piano (pV), come indicato in Figura 6 nella curva a tratto continuo. La curva tratteggiata porta da B ad A lungo un percorso diverso da quello di andata a tratto intero e pertanto la trasformazione non è **reversibile**.

In genere estrapolando quanto detto per le trasformazioni *lente* all'interno del cilindro di figura possiamo ritenere *reversibili* le trasformazioni che avvengono lentamente rispetto alla velocità di propagazione del disturbo all'interno del sistema. Tale velocità di propagazione è detta anche *celerità del suono* ed è sufficientemente elevata e tale da far ritenere le normali trasformazioni meccaniche *lente* e quindi *reversibili*.

Ad esempio per aria a 1600 °C (*temperatura dei gas interni al cilindro*) la *celerità del suono* è superiore a 2000 m/s e pertanto una velocità del pistone di 50 m/s (*valore realistico nei motori a scoppio*) è da considerare *piccola* rispetto ad essa e le trasformazioni di compressione ed espansione possono considerarsi *lente* e quindi *reversibili*.

Naturalmente quanto sopra detto costituisce una semplificazione del problema e spesso anche piuttosto grossolana; si tratta, però, di una semplificazione necessaria perché si possa effettivamente fare scienza sul *sistema termodinamico*. In mancanza di queste semplificazioni tutti i problemi pratici sarebbero irrisolvibili. Tutte le volte che scriviamo un'equazione termodinamica o tracciamo una curva in un piano termodinamico dobbiamo fare delle semplificazioni o *idealizzazioni* del problema che intendiamo risolvere.

L'Allievo non deve lasciarsi fuorviare dal linguaggio ormai classico usato in questo paragrafo. Spesso si ha l'impressione che la trasformazione *irreversibile* sia solamente *non reversibile*, una sorta di grossa *scocciatura fisica* che ci impedisce di fare le cose semplici alle quali siamo abituati dalla *Fisica Teorica*. In verità le cose sono molto diverse e investono aspetti filosofici ed epistemologici di grandissimo interesse.

Una trasformazione reversibile richiede che il sistema possa compiere un ciclo termodinamico di area nulla e che quindi non rimanga traccia nell'ambiente della sua evoluzione. Vedremo più avanti, con il teorema di *Perrin* e *Longevin*, che un sistema isolato non può percorrere una trasformazione ciclica e quindi non può ritornare, proprio per effetto delle trasformazioni reali irreversibili, allo stato iniziale³¹.

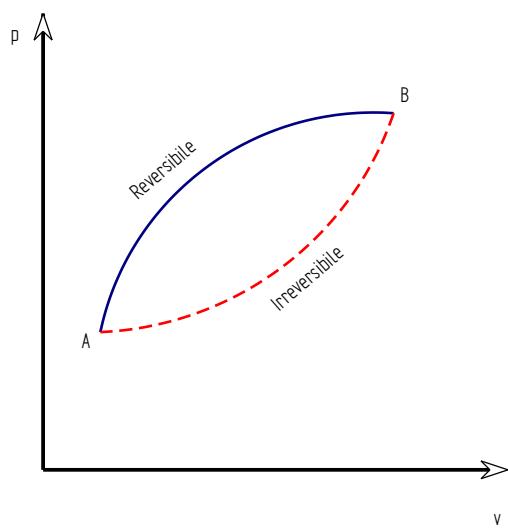


Figura 6: Trasformazioni reversibili e irreversibili

D'altra parte una trasformazione reversibile è anche una trasformazione per successivi stati di equilibrio termodinamico e spesso non ci si sofferma abbastanza su questa osservazione per comprenderne sia l'importanza concettuale che metodologica. Si è detto che un sistema termodinamico è in equilibrio se lo è sia dal punto di vista termico, meccanico, chimico, elettrico,

Consideriamo un sistema in equilibrio meccanico, ad esempio un pendolo: se questo è in equilibrio esso è in posizione di riposo al potenziale minimo, cioè è fermo e tale rimarrà fin quando resterà in equilibrio. Se vogliamo che il pendolo si muova dobbiamo allontanarlo dall'equilibrio.

Quindi c'è evoluzione meccanica se c'è squilibrio fra le forze! Analogamente si può dire, facendo un rapido riferimento agli studi di *Fisica Generale*, che anche un sistema elettrico non dà segni di vita se non c'è una differenza di potenziale. Allo stesso modo non c'è moto di fluidi se non si verifica una differenza di pressione.

³¹ Vale la pena osservare che l'*Universo* è il sistema di massima espansione che non ha ambiente esterno. L'*Universo* è quindi un sistema isolato e pertanto, evolvendosi sempre in modo irreversibile, non può compiere un ciclo, cioè non può ritornare allo stato iniziale!

Si potrebbe continuare all'infinito con gli esempi per trovare sempre la stessa verità: ***Le condizioni di equilibrio comportano l'immobilità del sistema***, cioè un sistema in equilibrio è ***di fatto un sistema morto!***

Eppure abbiamo appena parlato di *trasformazione termodinamica* da uno stato A verso uno stato B: ma come avviene questa trasformazione se supponiamo il sistema in equilibrio termodinamico in ogni istante della trasformazione? Siamo di fronte ad una sorta di *contraddizione*: se il sistema è in equilibrio termodinamico non si evolve eppure consideriamo le evoluzioni *reversibili* e quindi costituite da trasformazione istantaneamente in equilibrio. Anzi ci complichiamo ancora la vita supponendo che, sempre per avere le condizioni di equilibrio, il sistema sia tanto lento da essere *quasi statico*!

Ma come è possibile? Si tratta di un vero e proprio *imbroglio concettuale* fatto a fini euristici e pragmatici. Se volessimo effettivamente studiare i sistemi termodinamici così come sono nella realtà ci troveremmo dinanzi ad una complessità di fenomeni che non ci lascerebbe scampo. Non potremmo studiare proprio nulla!

L'idea di *trasformazione reversibile* è una *idealizzazione scientifica* che serve a semplificare la complessità della realtà. E' un bisogno concettuale che Noi abbiamo per potere scrivere in qualche modo *leggi fisiche* con ***segni di egualanza*** anziché di disegualanza.

Di questi *imbrogli* se ne fanno spesso in campo scientifico, a fin di bene (euristico), si capisce! Vedremo con il *Secondo Principio*, e in particolare con i lavori di Y. Prigogine, quali sono le grandissime implicazioni concettuali e scientifiche che l'esistenza delle trasformazioni *irreversibili* comportano.

2.10 IL FLUIDO IDEALE

Per quanto sopra detto la *Termodinamica* ha praticamente *inventato* un fluido di lavoro che non ha massa, non ha perdite per attrito e quindi si evolve (in genere) lungo trasformazioni termodinamiche *reversibili*³²: tale fluido prende il nome di **fluido ideale** (o anche **gas ideale**). Gli Allievi hanno già studiato le proprietà fisiche di questo fluido e in particolare si ricorda che esse sono perfettamente determinate dalla conoscenza delle due *equazioni caratteristiche* fondamentali:

Equazione elasto-termometrica

- che caratterizza le trasformazioni termodinamiche in termini di coordinate macroscopiche esterne (p, v, T), cioè:

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

Che per il *fluido ideale* diviene:

$$pv = \frac{R^*}{M}T = RT \quad [9]$$

- Ove R^* è la costante universale dei gas ($R^* = 8.314 \text{ kJ/kmol.K}$), M peso molecolare del gas. Indicheremo nel prosieguo il rapporto R^*/M con R detta **costante del gas**.

Equazione energetico - calorimetrica

- che caratterizza il comportamento interno del gas in funzione di parametri macroscopici esterni. Per il *fluido ideale* si dimostra, tramite l'esperienza di Joule, che l'*energia interna* dipende solamente dalla temperatura. Infatti Joule suppone di avere due recipienti di eguale volume, in uno si ha gas ideale a pressione p e temperatura T . mentre nel secondo recipiente si ha il vuoto. Ponendo in comunicazione i due recipienti il gas si riversa nel secondo recipiente compiendo lavoro nullo ($\dot{p}=0$) e pur tuttavia la temperatura rimane costante. Poiché sono cambiati volume e pressione (*in quanto il valore finale è pari alla metà di quella iniziale*) mentre la temperatura rimane costante allora Joule ne dedusse che l'*energia interna* del gas (*il cui parametro esterno è la temperatura*) non dipende da v né da p ma solo da T . In particolare si ha:

³² Si farà cenno più avanti all'esperienza di Joule-Thompson nella quale la trasformazione è *intrinsecamente irreversibile* anche per un gas ideale.

$$\begin{aligned} U &= f(T) \\ du &= c_v dT \end{aligned} \quad [10]$$

- ove con u si è indicata l'energia specifica interna del fluido ideale [J/kg] e con c_v il calore specifico a volume costante definito dalla relazione:

$$c_v = \left(\frac{du}{dT} \right)_v \quad [11]$$

Si dimostra, ma se ne tralascia qui lo sviluppo, che queste due equazioni sono sufficienti a caratterizzare completamente il fluido ideale (*così come qualunque altro corpo*).

Nel prosieguo si effettuerà uno *studio elasto-termometrico ed energetico calorimetrico* dei corpi dal quale si potrà meglio comprendere quanto ora affermato. Il *Primo Principio* per i gas ideali può essere esplicitato nella forma³³:

$$\delta q = \delta l + du \quad [12]$$

e poiché per il gas ideale (*con trasformazione reversibile*) il lavoro elementare si può esprimere nella forma:

$$\delta l = pdv \quad [13]$$

allora la [12] diviene, per la [11] e la [13]:

$$\delta q = c_v dT + pdv \quad [14]$$

D'altra parte avendo definito l'entalpia come:

$$h = u + pv$$

differenziando si ottiene:

$$dh = du + pdv + vdp$$

Differenziando l'equazione caratteristica $pv = RT$ si ottiene:

$$pdv + vdp = RdT$$

Combinando le due precedenti equazioni si ottiene:

$$dh = \delta q + vdp$$

ovvero anche:

$$\delta q = dh - vdp \quad [15]$$

L'entalpia per un fluido ideale è funzione della sola temperatura e vale:

$$dh = c_p dT$$

con c_p calore specifico a pressione costante definito dalla relazione:

$$c_p = \left. \frac{dh}{dT} \right|_p$$

La relazione [15] è di notevole interesse nelle applicazioni ingegneristiche perché consente di calcolare le *grandezze di scambio* (cioè il *calore* e il *lavoro*) in due delle trasformazioni più utilizzate nelle macchine e negli impianti (rispettivamente per la *isobara* e per la *adiabatica*).

Lavoro nelle trasformazioni adiabatiche

Poiché $\delta q = 0$ si ha:

$$-vdp = -dh \quad [16]$$

³³ Per sistemi chiusi.

E pertanto il *lavoro tecnico* ($-vdp$) (vedi §3.3) in una trasformazione *adiabatica* è dato dalla diminuzione di entalpia. Più avanti si vedrà che una *adiabatica* è da considerare come trasformazione non reversibile, diversamente dalla *isoentropica* (che sarà definita nel prosieguo) che è reversibile.

Calore scambiato lungo una isobara

Dalla [15] si ottiene:

$$\delta q = dh \quad [17]$$

e quindi l'energia scambiata per una trasformazione *isobara* è data ancora dalla variazione di entalpia. Si vedranno nel prosieguo numerose applicazioni di queste ultime considerazioni quando si parlerà dei cicli termodinamici. Ad esempio un riscaldamento di fluidi in caldaia è di tipo isobaro.

L'Allievo tenga ben presenti questi concetti e non pensi di ricorrere sempre alle differenze di entalpie al di fuori delle due ipotesi suddette!

Calcolo delle grandezze di scambio

Per calcolare le *grandezze di scambio* (*lavoro ideale*, *lavoro tecnico* e *calore*) occorre sempre applicare le relazioni viste in precedenza per il gas ideale avendo cura di risolvere il legame funzionale fra le variabili sotto integrale mediante l'equazione caratteristica ($pv = RT$) e l'equazione termodinamica della trasformazione. In particolare si ricorda che si ha:

- **Isoterma:** $pv = \text{cost}$
- **Isobara:** $p = \text{cost}$
- **Isocora:** $v = \text{cost}$
- **Adiabatica:** $pv^k = \text{cost}$
- **Politropica:** $pv^n = \text{cost}$

Si vedranno nel prosieguo alcune applicazioni di quanto appena enunciato.

Relazione di Mayer per i Fluidi ideali

Per i fluidi ideali vale un'importante relazione fra i calori specifici a pressione e a volume costante. Infatti derivando ambo i membri dell'equazione caratteristica si ottiene:

$$pdv + vdp = RdT$$

D'altra parte essendo:

$$\delta q = c_p dT - vdp$$

$$\delta q = c_v dT + pdv$$

dal confronto con i secondi membri si ottiene:

$$c_p dT - c_v dT = pdv + vdp$$

che per l'equazione caratteristica si scrive:

$$c_p dT - c_v dT = pdv + vdp = RdT$$

Semplificando dT si ha:

$$c_p - c_v = R \quad [18]$$

che è detta *Relazione di Mayer*. Si vedrà nel prosieguo una relazione analoga valida per fluidi reali e che chiameremo *relazione di Mayer generalizzata* nella quale il secondo membro non è più R bensì un termine più complesso che dipende dalle caratteristiche termofisiche del fluido.

In base alla [18] il calore specifico a pressione costante nei fluidi ideali è *sempre maggiore* del calore specifico a volume costante.

Calore specifico in una politropica

Possiamo adesso trovare una importante relazione che lega il calore specifico in una trasformazione politropica con l'indice n , l'indice $k = c_p/c_v$ e il calore specifico a volume costante c_v . Il calore necessario per una trasformazione politropica di indice n è dato dall'integrazione di:

$$\delta q = c_v dT + pdv$$

ossia:

$$q_{12} = c_v (T_2 - T_1) + \int_1^2 pdv \quad [19]$$

L'integrale a secondo membro lo si calcola nota l'equazione della trasformazione: $pv^n = \text{cost}$:

$$\int_1^2 pdv = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{1-n}$$

Ricordando l'equazione di stato $pv = RT$ si ha anche:

$$\int_1^2 pdv = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{1-n} = \frac{R(T_2 - T_1)}{1-n} \quad [20]$$

Ora ricordando la relazione di Mayer: $c_p - c_v = R$ e che la costante di adiabacità è $k = c_p/c_v$ si ha anche:

$$c_v = \frac{R}{k-1} \quad e \quad c_p = \frac{kR}{k-1}$$

Pertanto possiamo ancora scrivere:

$$\int_1^2 pdv = \frac{R(T_2 - T_1)}{1-n} = c_v \frac{k-1}{1-n} (T_2 - T_1) \quad [21]$$

Pertanto sostituendo la [21] nella [19] si ottiene:

$$q_{12} = c_v \left(1 + \frac{k-1}{1-n} \right) (T_2 - T_1) = c_v \frac{k-n}{1-n} (T_2 - T_1) \quad [22]$$

Possiamo scrivere la precedente relazione nella forma:

$$q_{12} = c_n (T_2 - T_1) \quad [23]$$

ove c_n è il calore specifico della politropica di indice n .

Quindi dal confronto con la [22] si ha:

$$c_n = c_v \frac{k-n}{1-n} \quad [24]$$

che è la relazione desiderata

Si osservi che le trasformazioni principali prima indicate per il fluido ideale sono nei seguenti rapporti con l'indice di politropicità n :

- *Isobare* $n = 0$ $c = c_p$
- *Isoterme* $n = 1$ $c = \infty$
- *Adiabatica* $n = k$ $c = 0$
- *Isocora* $n = \infty$ $c = c_v$

Ogni altra trasformazione ha valore di n che può variare da $-\infty$ a $+\infty$ con calori specifici determinati dalla [24].

Si osservi che l'essere il calore specifico negativo ($n < 0$) comporta che durante la trasformazione di riscaldamenti da 1 verso 2 (corrispondente al calore ceduto al fluido q_{12}) si ha anche una maggiore cessione di calore dal fluido verso l'esterno di segno negativo.

3 PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

La [6] é di fatto, in forma analitica, il *Primo Principio della Termodinamica per sistemi aperti in regime stazionario*: esso si enuncia dicendo che *tutte le forme di energia sono equivalenti* e che vale il **principio di conservazione dell'energia**. Nella sua forma più nota tale principio per i sistemi chiusi si esprime con la seguente relazione, in forma finita:

$$\Delta Q = \Delta L + \Delta U \quad [25]$$

ove Q é l'energia termica scambiata, L l'energia meccanica (*lavoro*), U l'energia interna del sistema e la variazione Δ va calcolata fra due punti estremi della trasformazione. Qualora i punti iniziali e finali coincidono si ha:

$$\Delta Q = \Delta L$$

che stabilisce l'importante *principio di equivalenza energetica* anzidetto: l'energia termica é omogenea ad un lavoro meccanico ed é quindi una forma energetica come quella elettrica, cinetica, potenziale,...

In forma differenziale si ha la forma già indicata nella [12]:

$$\delta Q = dU + \delta L \quad [26]$$

ove con δ si indica un operatore matematico che indica un *differenziale non esatto*³⁴ e con d il *differenziale esatto*. Con il *Primo Principio* (scoperto circa mezzo secolo dopo il *Secondo Principio*) ha avuto inizio la *Termodinamica moderna*. Vedremo che il *Secondo Principio* introduce il concetto di non trasformabilità totale dell'energia termica in energia meccanica in trasformazioni cicliche. Qualora si desideri generalizzare la forma del *1° Principio* occorre scrivere, vedi [12]:

$$\delta Q = \delta L + dE \quad [27]$$

ove dE rappresenta il differenziale dell'energia totale interna al sistema:

$$E = \int_M \left(\frac{w^2}{2} + gz + u + e \right) dm \quad [28]$$

con M massa totale del sistema. Quando le forme di energia meccanica $\frac{w^2}{2} + gz$ e l'energia chimica e sono trascurabili rispetto all'energia termica u e allora si ha $E = U$.

3.1 POTENZIALI TERMODINAMICI: ENERGIA INTERNA, ENTALPIA

Le grandezze *energia interna* ed *entalpia* sono dette anche *potenziali termodinamici*. Essi sono grandezze di stato nel senso che vengono definiti in ciascun punto di esistenza dei corpi e non dipendono dai cammini percorsi per arrivarci. Il *calore* e il *lavoro* dipendono dal tipo di trasformazione seguita (si suol dire che dipendono dal *cammino* seguito nella trasformazione) e non sono pertanto definiti univocamente in ciascuno stato dei corpi.

Nella definizione di *calore specifico* si é osservato che si hanno definizioni e valori diversi a seconda che la trasformazione sia a volume costante, a pressione costante, adiabatica o isotermica. In questo senso il calore scambiato lungo una trasformazione dipende dalla stessa trasformazione e non é in assoluto calcolabile dalla sola conoscenza dei punti iniziali e finali.

La stessa osservazione può essere fatta per il lavoro che dipende, anch'esso, dal tipo di percorso effettuato. Se si ricorda, infatti, che il lavoro é dato dal prodotto di una forza per il percorso effettuato nella direzione della forza si comprende come scegliendo cammini diversi fra due punti si avranno valori diversi del lavoro (vedi Figura 7). Riassumendo, con riferimento alla Figura 7, si ha:

$$L_{A1B} \neq L_{A2B}$$

$$L_{A1B2A} = \text{Lavoro del ciclo}$$

³⁴ Si dirà nel prosieguo perché si utilizza questo simbolismo.

Per i *potenziali termodinamici* non occorre specificare il percorso seguito perché i valori da essi assunti dipendono solamente dagli stati in cui il sistema si trova. Ancora con riferimento alla Figura 7 si ha che l'*energia interna* nei punti A e B sono rispettivamente U_A e U_B indipendentemente dal percorso seguito per andare da A verso B. Pertanto per calcolare la differenza di valore fra due punti di un *potenziale termodinamico* basta fare la differenza fra i valori assunti nei rispettivi punti; ad esempio, per la differenza di energia interna fra A e B si ha:

$$U_{AB} = U_B - U_A$$

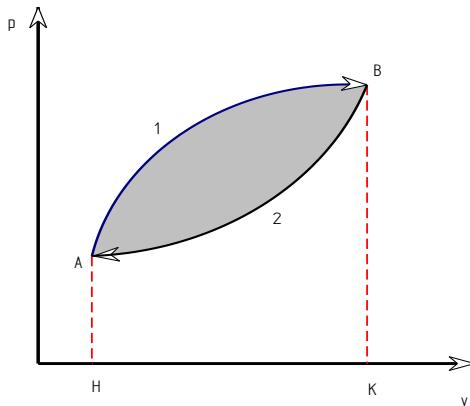


Figura 7: Trasformazioni che dipendono dal percorso

Lo stessa dicasi per la differenza di *entalpia* fra due punti. Sono *potenziali termodinamici* (o anche *funzioni di stato*³⁵) le seguenti grandezze (finora incontrate):

- p pressione
- v volume specifico
- T temperatura
- U energia interna specifica
- h entalpia specifica.

Si vedranno nei prossimi paragrafi altri *potenziali termodinamici* di particolare importanza.

3.2 LAVORO TERMODINAMICO

L'espressione del lavoro termodinamico è data, con riferimento alla Figura 7, dall'integrale:

$$L = \int_A^B p \cdot dv \quad [29]$$

Lo sviluppo dell'integrale dipende dal tipo di trasformazione termodinamica seguita. Ad esempio, se si suppone $p = \text{costante}$ la precedente diviene:

$$L = p(v_2 - v_1) \quad [30]$$

Se si suppone $v = \text{costante}$ si ha $L = 0$. Se si suppone una trasformazione isoterma, ricordando l'equazione caratteristica dei gas [9], si ha:

$$L = \int_A^B p \cdot dv = \int_A^B \frac{RT}{v} dv = RT \int_A^B \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_B}{v_A} \quad [31]$$

Se la trasformazione è adiabatica è noto che l'equazione della trasformazione è:

³⁵Lo *stato*, in senso termodinamico, è dato dall'insieme dei valori delle variabili che il sistema assume in una condizione di equilibrio ed è quindi rappresentato in un diagramma da un punto a cui corrispondono l'insieme (p, v, T, u, h, \dots) delle coordinate. Una grandezza si dice *di stato* se dipende solo dalle condizioni corrispondenti ad uno stato e non dal modo con cui si raggiungono. Pertanto un modo di provare che una grandezza è *di stato* è quello di vedere se essa è *indipendente dal cammino scelto* per passare da uno stato ad un altro. Infine se si effettua un cammino chiuso e si trova una variazione nulla della grandezza considerata (*circuitazione nulla*) allora questa è certamente una *grandezza di stato* (teorema della *circuitazione*).

$$pv^k = \text{cost}$$

ove $k = c_p/c_v$ è detto rapporto di adiabacità. Allora il calcolo del lavoro termodinamico diviene:

$$L = \int_A^B p \cdot dv = \int_A^B \frac{C}{v^k} dv = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{1-k} = R \frac{T_2 - T_1}{1-k} \quad [32]$$

Analogamente si procede per altri tipi di trasformazioni termodinamiche aventi equazioni elastotermometriche note. Si tratta di esplicitare il legame funzionale fra p e v nella [29] e poi svolgere l'integrale. Si intuisce, anche analiticamente, quanto affermato in precedenza sulla dipendenza del *lavoro termodinamico* dal cammino seguito per la trasformazione. Il *cammino* altro non è che l'equazione della trasformazione lungo la quale effettuare il calcolo dell'integrale [29].

3.3 IL LAVORO TECNICO

Se si considera una situazione del tipo indicato in Figura 1 (*sistema termodinamico*) allora si può facilmente vedere come il lavoro termodinamico svolto all'interno del sistema dal fluido (dato sempre dalla [29]) non è quello che risulta disponibile (e quindi tecnicamente utilizzabile) all'esterno. Occorre, infatti, tener conto dei lavori di *immissione* ($p_1 v_1$) nel sistema e di *estrazione* ($-p_2 v_2$) dal sistema. Pertanto si ha che il lavoro disponibile esternamente è dato dalla differenza fra quello che il fluido fornisce nella sua espansione ($\int_1^2 pdv$) meno il *lavoro di flusso* ($p_2 v_2 - p_1 v_1$) e quindi:

$$L' = \int_1^2 p \cdot dv - (p_2 v_2 - p_1 v_1) = - \int_1^2 v \cdot dp \quad [33]$$

ove si è tenuto presente la regola dell'integrazione per parti del primo integrale. Alla stessa relazione si perviene se si applica il metodo del bilancio per un sistema aperto. Infatti dovremmo scrivere per il sistema di Figura 8 la seguente equazione di bilancio energetico:

$$L_{\text{entrante}} - L_{\text{tecnico}} - L_{\text{uscente}} + L_{\text{teorico}} = 0$$

Ovvero, con riferimento ai versi e ai valori indicati in figura:

$$L_1 - L_{\text{tecnico}} - L_2 + L_{\text{teorico}} = 0$$

che, noti gli stati 1 e 2 e la trasformazione termodinamica di espansione, diviene:

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 + \int_1^2 pdv = L'_{\text{tecnico}}$$

che è la [33] che definisce il *lavoro tecnico* di un sistema termodinamico.

Quindi il *lavoro tecnico* è dato dall'area racchiusa dalla linea di trasformazione (vedi Figura 10) e l'asse delle pressioni. Il segno negativo dell'integrale si giustifica osservando che se la pressione cresce il volume decresce e viceversa.

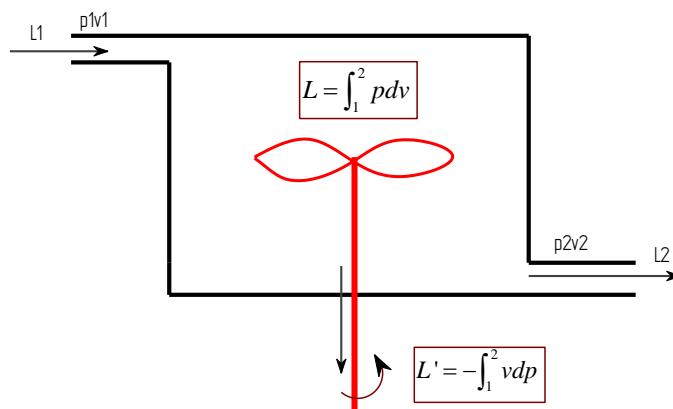


Figura 8: Lavoro tecnico di un sistema termodinamico

Se ricordiamo la definizione di entalpia data dalla [5] e differenziamo ambo i membri si ottiene:

$$dh = \underbrace{du + pdv}_{\delta Q} + vdp = \delta q + vdp$$

da cui si ricava:

$$\delta q = dh - vdp \quad [34]$$

Questo risultato, già trovato in precedenza, è di grande importanza nella **Termodinamica Applicata**. Esso dimostra come l'*entalpia* sia, in genere, il *potenziale termodinamico* di maggiore interesse per le applicazioni tecniche e ingegneristiche. Inoltre, come già accennato in precedenza, dalla [34] si ricava che:

- Per trasformazioni *adiabatiche* ($\delta q=0$) si ha $-vdp=-dh$ e quindi il lavoro tecnico è pari alla diminuzione di entalpia³⁶;
- Per trasformazioni *isobare* ($dp=0$) si ha ($\delta q = dh$) e quindi il calore scambiato è dato ancora dalla variazione di entalpia.

Pertanto l'*entalpia* fornisce le variazioni del *lavoro tecnico* e del *calore scambiato* nelle due trasformazioni termodinamiche più usate nell'impiantistica termotecnica. Si vedranno in seguito alcune importanti applicazioni.

3.4 PIANO TERMODINAMICO DI CLAPEYRON

Nei paragrafi precedenti si è spesso utilizzato, per le rappresentazioni grafiche delle trasformazioni termodinamiche esaminate, il piano (p,v) detto *Piano di Clapeyron*. In esso si ha in ascisse il volume specifico del fluido e in ordinate la pressione. Questo piano ha assunto grandissima importanza ed è uno dei riferimenti fondamentali per l'*Ingegneria Meccanica* poiché riporta in assi due grandezze meccaniche direttamente misurabili.

Oltre al diagramma (p,v) si può spesso utilizzare anche il piano (p,V) che riporta in ascisse il volume totale del fluido. Questo diagramma non può essere considerato un diagramma termodinamico poiché si riferisce ad una ben precisa massa di fluido ($V=m$).

Esso, però, riveste grande importanza pratica perché è immediatamente fornito sperimentalmente riportando in ascisse lo spostamento di una indicatore solidale con la parete del pistone in un cilindro motore.

La rappresentazione delle trasformazioni mediante curve di spessore ideale costituisce una implicita affermazione che esse sono *reversibili*. Tutti i calcoli relativi a grandezze di scambio ottenuti da queste rappresentazioni (lavoro, energia termica, ...) sono, per conseguenza, ideali nel senso che non tengono conto delle perdite reali che comunque sono presenti.

Il lavoro ideale (vedi Figura 9) è quindi maggiore del lavoro reale della trasformazione e così pure il calore scambiato calcolato risulta in difetto del termine di *dissipazione*.

Nel piano (p,v) si possono rappresentare facilmente le grandezze meccaniche (p e v) con segmenti paralleli agli assi cartesiani mentre le grandezze termiche sono rappresentate da curve spesso di difficile tracciamento.

Una isotermia, ad esempio, è rappresentata da un ramo di iperbole equilatera (come si deriva dall'equazione caratteristica $pv = RT$).

Una isoentalpica ha andamento coincidente con l'isotermica per un gas ideale ma può avere diverso andamento per un fluido reale³⁷. Analogamente sul piano di Clapeyron è possibile calcolare il lavoro tecnico come area sottesa dall'asse delle ordinate e la curva di trasformazione considerata, come indicato in Figura 10.

Si osservi che un *piano termodinamico* è sempre riferito ad 1 kg massa di sostanza.

³⁶ Questo risultato è detto anche *1° Assioma di Karateodary*.

³⁷ Giustificheremo nel prosieguo (vedasi l'*Effetto Joule Thompson*) questa diversità fra isoentalpica ideale e isoentalpica reale.

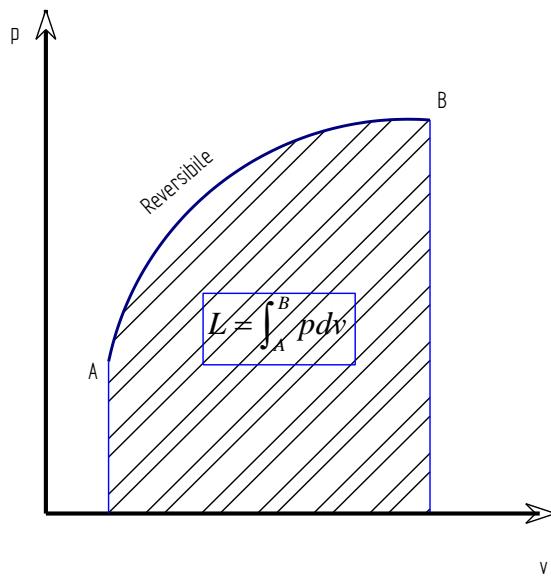


Figura 9: Lavoro ideale nel piano di Clapeyron

Spesso si utilizzano diagrammi riferiti a masse diverse o anche variabili, come, ad esempio, nei diagrammi all'indicatore o di Watt ottenuti ponendo in ascissa il volume totale occupato da un fluido di lavoro in un cilindro e in ordinate la pressione in esso regnante.

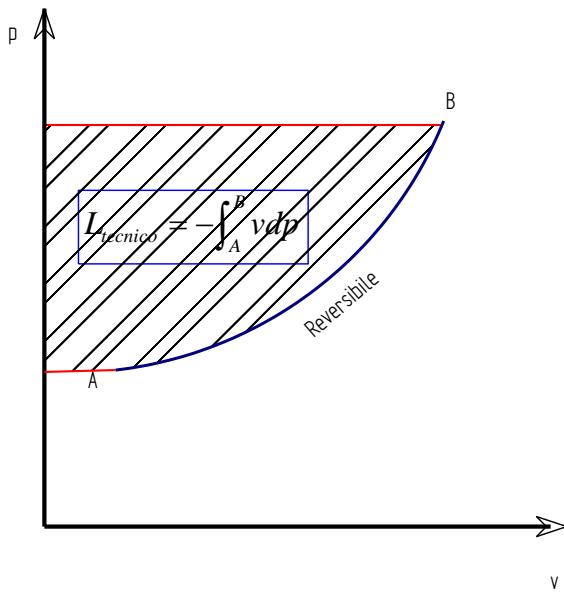


Figura 10: Lavoro tecnico nel piano di Clapeyron

Questo tipo di diagramma è ottenuto mediante un collegamento automatico di un pennino scrivente collegato al pistone (ascisse) e con movimento in verticale collegato alla pressione.

Il diagramma di Watt non va confuso con il piano di Clapeyron che è un piano termodinamico.

4 SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Fino ad ora abbiamo quasi sempre fatto riferimento a trasformazioni *ideali* e a sostanze ideali ed abbiamo enunciato il *Primo Principio* come *principio della conservazione dell'energia* o anche (e forse meglio) della *equivalenza energetica*. L'osservazione della realtà ci porta a concludere che le cose non vanno sempre come le vogliamo supporre e che le trasformazioni reali sono ben diverse da quelle ideali. Con ciò non si vuole negare la validità (*invero grandissima, rivoluzionaria!*) delle affermazioni fatte in precedenza: esse hanno consentito di capire come stanno le cose e quindi anche di distinguere i comportamenti reali da quelli ideali.

Se *Newton* avesse voluto studiare la caduta dei corpi tenendo conto anche dell'attrito dell'aria probabilmente avrebbe avuto le idee più confuse: un foglio di carta o un pezzo di piombo sono sottoposti entrambi alla stessa accelerazione di gravità ma se li lasciamo cadere vediamo che la loro velocità appare diversa per effetto dell'attrito maggiore dell'aria sul foglio di carta che non sul pezzo di piombo. Il paracadute, in fondo, ci consente di precipitare lentamente proprio per quest'attrito dell'aria!

L'avere capito che la forza resistiva dovuta all'attrito era un mascheramento del fenomeno della gravità e che quindi non doveva essere presa in considerazione per lo studio della caduta dei corpi è forse stata la manifestazione più elevata di genialità di *Newton*. Allo stesso modo, se è consentita la parafrasi, se avessimo voluto studiare le trasformazioni termodinamiche senza essere capaci di intuire ciò che è dovuto ad un fenomeno, rispetto ad altri fenomeni spesso concomitanti (fenomeni *dissipativi*), forse non avremmo ottenuti grandi risultati.

E in effetti uno sguardo storico alla successione degli eventi avvenuti nell'ottocento ci porta ad osservare che fu scoperto per primo il *Secondo Principio* e non il *Primo Principio*. Infatti *Sadi Carnot* enunciò il suo *Principio di Carnot* all'inizio dell'ottocento, mentre *Thompson, Gibbs, Clausius,..* enunciarono il *Primo Principio* nella seconda metà dell'ottocento.

Lo stesso Carnot non era molto convinto delle idee diffuse al momento dell'enunciazione del postulato che porta il suo nome. In quel tempo prevaleva la teoria del *fluido calorico* e quindi di *equivalenza energetica* non se parlava neppure.

E' difficile enunciare il *Secondo Principio* della Termodinamica perché è possibile farlo in moltissimi modi formalmente diversi, apparentemente di contenuto differente, ma che sostanzialmente riflettono lo stesso concetto: ***la realtà evolve sempre in modo dissipativo.*** Pertanto tutto l'apparato matematico sin qui costruito è da intendere come un riferimento al limite ideale di *trasformazioni reversibili*.

Il calcolo che con le idealizzazioni suddette possiamo eseguire per una qualunque trasformazione termodinamica è sempre in difetto rispetto alle condizioni reali nelle quali, come già anticipato, dobbiamo fare i conti con le cause di *irreversibilità* quali l'attrito nelle trasformazioni meccaniche, le correnti di *Foucault* e l'effetto *Joule* nelle trasformazioni elettriche, la *viscosità dinamica* e le *perdite di pressione* nel moto dei fluidi , ...

4.1 ENUNCIATI DI KELVIN, CLAUSIUS, CARNOT, DUHEM

Non si vuole qui fare una trattazione lunga e completa di quest'argomento, per altro già introdotto nei corsi di *Fisica Generale 1*, perché si andrebbe oltre i limiti del corso (che grande interesse, anche filosofico, desta lo studio del *Secondo Principio!*) ma ci si limiterà a dare un'enunciazione semplificata ed intuitiva. Nel corso di *Fisica Generale 1* l'Allievo ha già visto le considerazioni fisiche che sono alla base di questo principio della *Termodinamica Classica*.

Storicamente il *Secondo Principio della Termodinamica* viene espresso tramite quattro apparentemente diversi enunciati (qui consideriamo solo gli aspetti termici delle trasformazioni subite da un sistema termodinamico):

Enunciato di Clausius

Il calore fluisce **spontaneamente** da una sorgente a temperatura più elevata verso una a temperatura più bassa;

Enunciato di Kelvin

Non é possibile ottenere lavoro **ciclicamente** avendo a disposizione solo una sorgente di calore, come mostrato immediatamente nel prosieguo;

Enunciato di Carnot

Non é possibile costruire una macchina avente un **rendimento di trasformazione**³⁸ maggiore della macchina di Carnot che evolve reversibilmente fra due sorgenti di calore a temperatura T_1 e T_2 mediante due trasformazioni isoterme e due adiabatiche.

Enunciato di Duhem

Una trasformazione reversibile più la sua inversa non **lasciano traccia** nell'ambiente.

4.1.1 ENUNCIATO DI CLAUSIUS

Malgrado la loro apparente diversità questi enunciati (e ce ne sono ancora altri dovuti ad altri ricercatori in campi specifici, ad esempio *P. Curie*) dicono la stessa cosa e rappresentano, quindi, modi diversi di enunciare il *Secondo Principio della termodinamica*. Questo enunciato indica una **direzione naturale obbligata** nel trasferimento di energia termica: il calore³⁹ passa **spontaneamente** da temperatura maggiore verso temperatura minore.

E' fondamentale comprendere il valore dell'avverbio **spontaneamente**: tutti noi sappiamo che nei frigoriferi domestici facciamo esattamente l'opposto e cioè raffreddiamo corpi estraendone il calore e riversandolo nell'ambiente esterno (a temperatura più elevata) ma ciò non avviene **spontaneamente** bensì a spese dell'energia elettrica che consumiamo. Se lasciamo una tazzina di caffè sul tavolo troveremo che dopo qualche tempo il caffè si è portato alla stessa temperatura dell'ambiente, diciamo cioè che si è raffreddato.

E' questo ciò che avviene in natura **spontaneamente**. Ogni volta che vogliamo alterare il naturale andamento delle cose *dobbiamo spendere energia* e quindi pagarne il costo. L'enunciato di Clausius definisce una **freccia** ossia una direzione obbligata nello svolgimento delle trasformazioni naturali. Esse si evolvono **sempre** in quella direzione e mai viceversa e pertanto tutte le trasformazioni **non sono più reversibili**.

4.1.2 ENUNCIATO DI KELVIN

La forma di *Kelvin*, che si può dimostrare essere equivalente a quella di *Clausius* (nel senso che si nega una forma si nega anche l'altra) introduce un concetto del tutto nuovo sulla trasformabilità dell'energia termica.

Sappiamo, infatti, che é possibile trasformare **tutta** l'energia cinetica in potenziale o viceversa, che é possibile trasformare energia meccanica (cinetica o potenziale) in elettrica e viceversa, ma ora scopriamo che per trasformare **ciclicamente** energia termica in meccanica non basta avere una sorgente ad una data temperatura ma ne occorrono almeno due. In effetti questo é vero solo se la trasformazione avviene **ciclicamente**, cioè in modo tale che il sistema ritorni sempre allo stato iniziale. Qualora rinunciassimo all'avverbio **ciclicamente** si può intuire facilmente che ciò non é più vero.

In Figura 11 si é riportato il caso di un gas contenuto in un cilindro di dimensioni finite, riscaldato in basso mediante una fiamma. Per effetto del riscaldamento il gas si espande e sposta verso l'alto il pistone che, mediante un meccanismo di tipo meccanico (ruota dentata e cremagliera), fa ruotare una ruota dentata e quindi fornisce all'esterno lavoro. La trasformazione di espansione si deve arrestare quando si raggiunge il fondo superiore e quindi non si può più avere lavoro in modo **ciclico**.

³⁸Per *rendimento di trasformazione* (η) si intende il rapporto fra il **lavoro netto** (L_n) ottenuto da un ciclo e il **calore ceduto** (Q) al fluido: cioè si ha: $\eta = L_n/Q$.

³⁹Il *Calore* è energia termica in movimento. E' corretto riferirsi a questo termine solo quando si ha trasferimento di energia. Qualche volta si utilizzano, ancora tutt'oggi, forme infelici che derivano da un uso secolare di termini impropri. Si pensi, ad esempio, alla definizione di *calore specifico dei corpi* la cui origine nasce dalla vecchia *Calorimetria*. Sarebbe meglio usare il termine *Energia specifica di un corpo*. Si ritornerà su questo concetto più avanti.

Dobbiamo, infatti, riportare il pistone indietro e questo richiede un raffreddamento del gas e quindi dobbiamo avere una sorgente a temperatura inferiore a quella precedente di riscaldamento, proprio come *Kelvin* ha enunciato.

Le macchine termiche che utilizziamo quotidianamente sono macchine cicliche e pertanto soggette al Secondo Principio della **Termodinamica**.

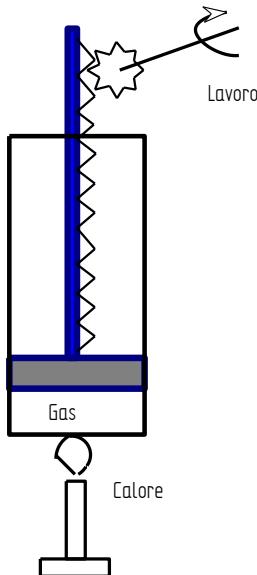


Figura 11: Trasformazione con ciclica di calore in lavoro

4.1.3 ENUNCIATO DI CARNOT

Il terzo enunciato, quello di *Carnot*, è più complesso rispetto ai precedenti ma si può dimostrare che è strettamente legato ad essi. I riflessi tecnici del postulato di *Carnot* sono enormi se si considera che esso ha consentito di creare un riferimento per tutte le macchine reali.

Inoltre dal postulato di *Carnot* deriva anche la definizione della scala della **temperatura termodinamica** e poi della **temperatura assoluta** (scala Kelvin) oggi assunta quale scala fondamentale per la misura della temperatura.

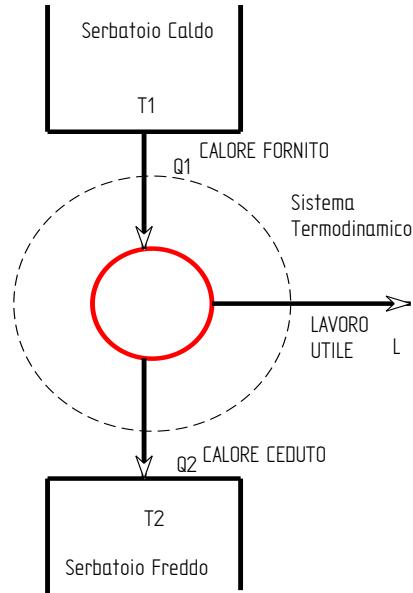


Figura 12: Rappresentazione della Macchina di Carnot

La macchina di *Carnot* é costituita (vedi Figura 12) in modo da lavorare con un *fluido ideale* (e questa é una idealizzazione importante perché il fluido *ideale* non esiste in natura ma ci si può avvicinare molto con gas rarefatti a bassa pressione) fra due serbatoi⁴⁰ a temperatura diverse T_1 e T_2 .

Le trasformazioni termodinamiche che compongono questo ciclo sono: due *isotermiche* e due *adiabatiche reversibili* (vedi Figura 13 più avanti). Con un semplice bilancio al sistema termodinamico indicato in figura si ottiene il lavoro che la macchina fornisce e che risulta :

$$L = Q_1 - Q_2$$

Pertanto non tutto il calore fornito dalla sorgente calda, Q_1 , viene trasformato in lavoro ma solo una parte e il rimanente viene riversato sul serbatoio freddo a temperatura T_2 . Il rendimento di trasformazione del ciclo vale, in generale:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad [35]$$

e si dimostra che solo per la macchina di Carnot⁴¹ si ha anche:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad [36]$$

L'enunciato di Carnot afferma che é sempre :

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad [37]$$

La condizione di *eguaglianza* si ha solo quando le trasformazioni sono *reversibili* e il ciclo é quello di *Carnot* formato da due isotermiche e due adiabatiche ideali⁴² quindi da trasformazioni *sempre reversibili*.

Si vuole qui osservare che la scelta delle due tipologie di trasformazioni ideali (*isotermiche* e *adiabatiche reversibili*) non è casuale. *Carnot* non si è svegliato una mattina avendo sognato la combinazione vincente ma ha derivato il suo ciclo ideale da semplici e potenti ragionamenti.

Fra l'altro va osservato che parte dei ragionamenti che seguono non potevano essere fatti in quel periodo storico perché le conoscenze dell'epoca erano ancora troppo limitate. Noi possiamo fare *a posteriori* considerazioni teoriche che sintetizzano oltre un secolo di sviluppi teorici nel campo della **Termodinamica**. Proprio per questo l'intuizione di *Carnot* deve essere considerata di maggior valore.

Irreversibilità negli scambi termici

Vediamo di rendercene conto anche Noi. La macchina di *Carnot* deve operare con *trasformazioni reversibili* (è questa l'ipotesi fondamentale da tenere presente) e pertanto ogni sua trasformazione deve esserlo. Se la macchina scambiasse calore con i due serbatoi di energia a temperatura T_1 e T_2 in modo non isotermico avremmo allora una differenza di temperatura che, per l'enunciato di *Clausius*, renderebbe le stesse trasformazioni irreversibili. Quindi il calore deve passare dal serbatoio caldo alla macchina di *Carnot* e da questa al serbatoio freddo facendo in modo di non creare irreversibilità e quindi mediante due *isoterme*.

Nella realtà se vogliamo che il calore passi dal serbatoio caldo alla macchina occorre avere una differenza di temperatura altrimenti, per l'enunciato di *Clausius*, non si ha trasmissione di energia.

Questa differenza di temperatura è una causa di irreversibilità evidente poiché non si potrà mai realizzare la trasformazione inversa in modo *naturale* e quindi senza l'intervento di un sistema esterno che spenda energia per farla avvenire.

⁴⁰ Per quel che ci interessa nel prosieguo del corso, definiremmo *serbatoio termodinamico* un sistema capace di scambiare energia termica senza variare la propria temperatura. In natura questa idealizzazione viene ben rappresentata, ad esempio, da sistemi aventi grandi masse di accumulo come lo è l'atmosfera, il mare, un grande lago o un grande fiume.

⁴¹ La dimostrazione di questa relazione è di norma oggetto di approfondimento nel corso di *Fisica Generale I* e pertanto non si ritiene utile dilungarci su quest'argomento.

⁴² Chiameremo le *adiabatiche ideali* con il termine *isoentropiche* più avanti.

Pertanto nella realtà siamo obbligati ad avere scambi termici irreversibili: per annullare la differenza di temperatura fra serbatoio e macchina dovremmo ricorrere a superfici di scambio infinite. Infatti l'equazione fondamentale per la trasmissione del calore è:

$$\dot{Q} = K \cdot S \cdot \Delta T$$

ove \dot{Q} è il flusso termico scambiato (in *Watt*), K è un parametro di scambio detto *Trasmittanza termica* (in W/m^2K) che dipende dai materiali utilizzati e dalle condizioni operative di scambio (come si vedrà in **Trasmissione del Calore**), S è la superficie di scambio termico (in m^2) e ΔT è la differenza di temperatura fra serbatoio caldo e la macchina di *Carnot* (in K). Come si può osservare se vogliamo annullare ΔT occorre avere $S \rightarrow \infty$ (*la trasmittanza K non si può variare a piacimento ma è dettata dalle condizioni di scambio termico*).

In pratica dovendo utilizzare superfici di scambio finite (questa operazione di riscaldamento del fluido di lavoro avviene, di solito, mediante dispositivi detti *caldaie*) deve essere ΔT diverso da zero e quindi si ha l'introduzione di una irreversibilità.

Un analogo discorso può essere fatto per lo scambio termico fra la macchina di *Carnot* e il serbatoio freddo: ci sarà sempre un ΔT e quindi una irreversibilità termodinamica. Quantificheremo nel prosieguo gli effetti di queste irreversibilità sulle perdite di rendimento del ciclo di *Carnot* e quindi sulla perdita di lavoro utile ottenibile.

Irreversibilità negli scambi di lavoro

Vediamo ora perché le altre due trasformazioni del ciclo di *Carnot* debbono essere *adiabatiche reversibili*. L'esame della [26] ci dice che se vogliamo avere il massimo lavoro da un sistema termodinamico (in questo caso il fluido di lavoro della macchina) occorre annullare δQ in modo che tutta l'energia interna (accresciuta per effetto del riscaldamento dal serbatoio caldo) si trasformi in lavoro e quindi sia:

$$\delta L = -du$$

La trasformazione in discussione è certamente l'*adiabatica*: il sistema non scambia energia termica con l'esterno ma solo energia meccanica. Se però la trasformazione deve essere ideale (*reversibile*) occorre che detta adiabatica sia anche *reversibile*⁴³, come sopra ipotizzato. Nella realtà le trasformazioni adiabatiche possono essere ben approssimate riducendo di molto il calore scambiato fra macchina ed esterno ma non si possono annullare del tutto le perdite per irreversibilità (*attriti*).

Se tocchiamo la testata di un motore in funzione non possiamo certo dire che non sia calda; certamente del calore passa dai cilindri interni verso l'ambiente esterno ma la quantità di energia per ciclo così perduta è certamente piccola e, in pratica nei calcoli termodinamici, trascurabile rispetto alla potenza generata. Inoltre per quanto ben lubrificato non si può mai dire che un pistone non generi attrito con le pareti del cilindro e quindi che le perdite di irreversibilità siano nulle. Le trasformazioni adiabatiche reversibili, come si ricorderà dalla *Fisica Generale*, obbediscono all'equazione:

$$pv^k = C$$

con C costante, $k = c_p/c_v$. Le trasformazioni adiabatiche hanno calore specifico nullo, essendo $\delta Q=0$. In genere le trasformazioni reali si approssimano bene con le *politropiche* che hanno equazioni del tipo:

$$pv^n = C$$

con n variabile teoricamente da $-\infty$ a $+\infty$. Queste trasformazioni non hanno calore specifico nullo, tranne nel caso in cui sia $n=k$.

Pertanto le *politropiche* non forniscono il massimo lavoro utile e quindi il rendimento di una macchina che opera secondo queste trasformazioni ha certamente rendimento termodinamico inferiore a quella di *Carnot*.

⁴³ Definiremo l'adiabatica reversibile come *isoentropica*.

4.1.4 ENUNCIATO DI DUHEM

Se si ricorda quanto detto nel §2.9 sulle trasformazioni reversibili si può concludere che l'enunciato di Duhem sia conseguenza diretta della stessa definizione di *reversibilità* di una trasformazione termodinamica.

In questo caso l'enunciato di Duhem non solo definisce, in modo coerente con il 2° Principio, una trasformazione *reversibile* ma ne rivela anche l'impossibilità pratica di realizzarla.

Infatti una trasformazione reale, anche sulla base dei primi due enunciati di Clausius e Kelvin, non può avvenire senza differenze di potenziali e quindi, di fatto, *le trasformazioni reali sono sempre irreversibili*.

4.2 SCALA ASSOLUTA E TERMODINAMICA DELLA TEMPERATURA

E' noto dalla *Fisica Generale* che è possibile misurare la temperatura (*parametro macroscopico esterno che esprime il livello dell'energia interna di un corpo*) mediante le stesse proprietà dei corpi. Ciò viene regolarmente fatto tutti i giorni ad esempio con i termometri a mercurio e con quelli a gas.

In quest'ultimo caso si sfrutta il principio fisico che per un gas a volume costante (e a bassa pressione per avvicinarlo alle condizioni di gas ideale) la pressione esercitata è proporzionale alla temperatura del gas medesimo. Cioè vale la relazione:

$$T = C \cdot p + D \quad [38]$$

con C e D costanti sperimentali del gas. Se si effettuano varie misure con gas diversi si osserva che tutte le rette del tipo [38] si incontrano in un punto avente valore **-273.15** per pressione p nulla. A questo valore si riferisce lo *zero assoluto* della scala Kelvin. Mediante il ciclo di *Carnot* si può anche definire una *scala termodinamica* in considerazione del fatto che, per la [36] il rendimento termodinamico di *Carnot* dipende solo dalla temperatura delle sorgenti, $\eta = f(T_1, T_2)$. In pratica possiamo esprimere anche

un legame funzionale $\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = f(T_1, T_2)$ per un ciclo di *Carnot* che opera fra le temperature T_1 e T_2 .

Analogamente si può scrivere per un ciclo di *Carnot* che operi fra le temperature T_2 e T_3 , ossia $\frac{|Q_2|}{|Q_3|} = f(T_2, T_3)$. Se ora immaginiamo un ciclo combinato dei due precedenti e quindi operante fra T_1 e T_3 si ottiene il funzionale $\frac{|Q_1|}{|Q_3|} = f(T_1, T_3)$. Combinando queste relazioni possiamo però scrivere:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{|Q_1|}{|Q_3|} \cdot \frac{|Q_2|}{|Q_3|}$$

ovvero anche, i base ai legami funzionali sopra indicati:

$$f(T_1, T_2) = \frac{f(T_1, T_3)}{f(T_2, T_3)} \quad [39]$$

E' evidente che T_3 non gioca alcun ruolo essendo scelta arbitrariamente, come del resto si evince dall'osservazione che il primo membro non dipende da essa. Pertanto possiamo scrivere la [39] nella forma:

$$f(T_1, T_2) = \frac{\Psi(T_1)}{\Psi(T_2)}$$

e quindi anche:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{\Psi(T_1)}{\Psi(T_2)} \quad [40]$$

Il secondo membro esprime il rapporto fra due *temperature termodinamiche*. La relazione [40] ci dice che il rapporto di due temperature termodinamiche è pari al rapporto fra le quantità di calore scambiate dalla macchina di *Carnot* che opera fra queste temperature. Se fissiamo il valore della temperatura termodinamica di un punto, ad esempio $\Theta_T=273.16\text{ K}$ allora la [40] si può ancora scrivere:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{\Theta}{\Theta_T}$$

da cui si deriva la nuova definizione operativa della temperatura termodinamica:

$$\Theta = 273.16 \frac{|Q|}{|Q_T|} \quad [41]$$

Questa relazione ci dice che la quantità di calore scambiata dalla macchina di *Carnot* (e indipendente dal fluido perché supposto ideale) può essere considerato una proprietà termometrica e quindi utilizzato per misurare la temperatura termodinamica dei corpi. La temperatura di 273.16 K assume ancora un significato fisico importante. Scritto il rendimento di *Carnot* nella forma:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1}$$

si definisce *zero assoluto* quella temperatura che rende pari ad *uno* il rendimento di *Carnot*. Questo fatto ha portato a dire, ponendo in relazione la scala termodinamica con quella assoluta, che le due scale coincidono e che pertanto la scala assoluta ha anche un valore termodinamico operativo, cioè si ha:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\Theta_1}{\Theta_2}$$

Per la [41] si ha anche:

$$\frac{T}{T_T} = \frac{\Theta}{\Theta_T}$$

ovvero $\Theta=T$. La temperatura termodinamica coincide con la temperatura misurata con un gas ideale, la temperatura assoluta. Possiamo usare la macchina di *Carnot* come termometro ideale per la misura della temperatura assoluta.

4.3 ENTROPIA E SUO SIGNIFICATO FISICO

Dall'espressione del rendimento della macchina di *Carnot*, riscrivendo opportunamente i termini di temperatura e calore (*presi in valore assoluto e rispettando la convenzione dei segni*), si ha la seguente disequazione nota anche come **disequazione di Clausius**:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad [42]$$

ove il segno uguale va considerato solo nel caso *ideale* del ciclo di *Carnot* con trasformazioni reversibili. Se si considerasse un ciclo con infinite sorgenti a temperatura diversa (vedi Figura 13) si potrebbe scrivere la relazione precedente nella forma più generale seguente:

$$\sum \frac{Q}{T} \leq 0 \quad [43]$$

e vale ancora quanto sopra specificato per la condizione di uguaglianza. Se consideriamo infiniti cicli elementari la sommatoria si trasforma in integrale circolare:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad [44]$$

In termini matematici la relazione precedente dice che per trasformazioni reversibili (cioè quando vale il segno di egualanza) si può definire una nuova grandezza termodinamica tale che abbia circuitazione nulla e quindi essa è un *differenziale esatto*:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad [45]$$

ove con S si definisce l'**entropia** (misurata in J/K) e che risulta essere un nuovo *potenziale termodinamico* cioè è indipendente dal percorso ma dipende solo dagli *stati termodinamici* del sistema. Come si ricorderà δQ non è un *potenziale termodinamico* mentre $dS = \delta Q/T$ lo è. Il fattore $1/T$ si suole dire che *normalizza* δQ rendendolo un differenziale esatto.

Consideriamo un ciclo composto da una trasformazione reversibile di andata ed una irreversibile di ritorno, come indicato in Figura 6. Essendo l'*entropia* grandezza di stato essa risulta funzione solo dei punti termodinamici e quindi per un ciclo (*qualunque esso sia, reversibile o non*) la sua variazione deve essere nulla. Se per la trasformazione reversibile si può scrivere:

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{reversibile}}$$

per la trasformazione inversa *irreversibile* si ha:

$$S_A - S_B \geq \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irreversibile}}$$

E poiché per l'equazione [44] la funzione integranda è minore di zero (*o pari a zero solo se al limite della reversibilità*) allora occorre immaginare che per le trasformazioni irreversibili si abbia anche una **produzione di entropia sempre positiva** $\delta s_{\text{irreversibile}}$ tale che la somma delle due quantità sia esattamente nulla: $[(S_B - S_A)]_{\text{Rev}} + [(S_A - S_B)]_{\text{irr}} = 0$.

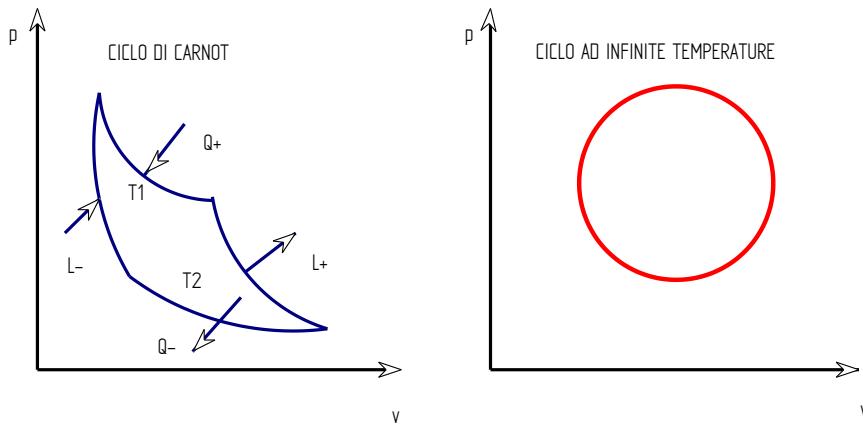


Figura 13: Confronto fra ciclo di Carnot e ciclo a infinite sorgenti

Per trasformazioni non reversibili (*e quindi per trasformazioni reali*) si può allora scrivere la nuova forma della *relazione di Clausius* che rappresenta anche l'**espressione analitica del Secondo Principio della termodinamica**:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}_{\text{Reale}} + \delta s_{\text{irreversibile}} \quad [46] \quad (\text{Relazione di Gibbs})$$

Questa relazione, detta di **Gibbs**, dice che in una trasformazione reale la variazione di entropia è pari alla variazione di $\delta Q/T|_{\text{reale}}$ (termine che si può calcolare nota il calore scambiato e la temperatura a cui esso viene scambiato) alla quale va aggiunta una grandezza **sempre positiva** pari a $\delta s_{\text{irreversibile}}$ detta anche **produzione di irreversibilità del sistema** (o *vivacità*) e che dipende dalla trasformazione termodinamica (*cioè dal cammino seguito*).

Il termine di *irreversibilità* $\delta S_{irreversibile}$ non è di solito facilmente calcolabile perché è proprio quello che è dovuto alla presenza di attriti vari (*in senso meccanico, elettrico e termico*) e di irreversibilità di varia natura. In genere si utilizza la [46] per calcolare $\delta S_{irreversibile}$ facendo la differenza fra la variazione di entropia (*sempre calcolabile con una trasformazione reversibile*) e l'integrale $\int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{reale}$.

La relazione di *Clausius* è fondamentale per lo studio dei processi irreversibili e per la nuova **Termodinamica** basata sui *rendimenti exergetici* (si dirà fra breve cos'è l'*exergia*) delle trasformazioni termodinamiche e non solamente sui rendimenti energetici.

Quando $\delta S_{irreversibile}$ diviene trascurabile o lo si vuole intendere tale, allora la precedente relazione diviene in tutto coincidente con la definizione di *entropia* ($dS = \delta Q/T$) e la trasformazione è considerata *ideale* e detta anche *isoentropica*. Si osservi che una trasformazione è *adiabatica* quando è $\delta Q=0$ ma ciò non significa, per la [46], che sia reversibile potendosi avere:

$$dS = \underbrace{\frac{\delta Q}{T}}_{\substack{\text{Reale} \\ =0}} + \delta S_{irreversibile} = \delta S_{irreversibile}$$

Se la trasformazione è *isoentropica* allora debbono essere contemporaneamente nulli δQ e $\delta S_{irreversibile}$.

Pertanto la trasformazione *isoentropica* è sempre *reversibile* mentre l'adiabatica tende alla *isoentropica* se si riducono a zero le irreversibilità. Per questo motivo nel definire le trasformazioni del ciclo di *Carnot* (*necessariamente reversibili per definizione*) si è utilizzata l'espressione (*che possiamo ora definire impropria*) di *adiabatica reversibile*. Possiamo ora correttamente definire le trasformazioni fondamentali del ciclo di *Carnot* come *isoterme* e *isoentropiche*. La seconda legge [46] può anche essere espressa come variazione temporale (*flusso di entropia*) per un sistema isolato mediante la relazione:

$$\frac{dS}{d\tau} \Big|_{\text{Sistema_isolato}} = \frac{d}{d\tau} \left(\int_V \rho S dV \right)_{\text{Isolato}} \geq 0$$

ovvero anche nella forma:

$$\frac{dS}{d\tau} \Big|_{\text{Isolato}} - \dot{S}_{irreversibile} = 0 \quad [47]$$

ove \dot{S}_{irrev} è la produzione per unità di tempo di entropia per irreversibilità.

L'equazione di *Clausius* induce un'altra affermazione che tanto ha fatto pensare i ricercatori e i filosofi contemporanei: **le trasformazioni reali sono sempre ad entropia crescente**. Ciò ha portato a concludere che per i sistemi isolati l'entropia tende sempre a crescere e in particolare l'universo (*sistema isolato per definizione in quanto contiene in se tutti i sistemi termodinamici*) ha entropia sempre crescente.

La portata di questa affermazione risulta chiara se si tiene conto del fatto che un aumento di entropia comporta una diminuzione della capacità di compiere lavoro ovvero di trasformare calore in lavoro. Se consideriamo la macchina di *Carnot* (*che, ricordiamo, è quella che ha rendimento termodinamico massimo rispetto a tutte le macchine reali che l'uomo può costruire*) si ha:

$$L_{\max} = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad [48]$$

ove con L_{\max} si intende il lavoro massimo (detto anche *exergia*) che si può ottenere dalla quantità di calore Q_1 e il fattore in parentesi tonda è, com'è facile riconoscere, il rendimento di *Carnot* (che è il massimo possibile!). La precedente relazione ci dice che L_{\max} è quanto possiamo ottenere, nelle condizioni migliori, dalla quantità di calore Q_1 .

La differenza rispetto a Q_1 è il lavoro *perduto* cioè quella parte di energia termica che **non si può più trasformare in lavoro qualunque sia il ciclo o la trasformazione che immaginiamo**. Tale quantità è detta *anergia*, indicata con A , e vale:

$$A = Q_1 \frac{T_2}{T_1} \quad [49]$$

Ora l'*anergia* si può scrivere anche in diverso modo utile alla comprensione del concetto di entropia:

$$A = \frac{Q_1}{T_1} T_2 = T_2 \Delta S \quad [50]$$

essendo $\Delta S = Q_1/T_1$ la variazione di entropia del serbatoio caldo. Pertanto l'*anergia* (cioè l'*energia perduta*) è data dal *prodotto della temperatura inferiore del ciclo per la variazione di entropia*.

Ecco che il significato della precedente affermazione (*l'entropia dell'universo è sempre crescente*) è anche il seguente: *l'universo* (come sistema isolato) *evolve in modo tale che è sempre crescente la sua anergia* ovvero che diminuisce la capacità di trasformare calore in lavoro meccanico. Quest'osservazione, unitamente alle osservazioni di Boltzmann sul significato statistico dell'entropia (vedi più avanti), ha fatto sì che si desse all'*entropia* un significato fisico importante: *l'entropia è una grandezza termodinamica proporzionale all'ordine interno del sistema*. Pertanto, l'aumentare dell'entropia equivale anche al crescere del disordine interno di un sistema e quindi della sua capacità di fornire lavoro all'esterno. In modo semplice si può osservare che il lavoro massimo dà al calore Q_1 un valore che dipende dalla sua temperatura T_1 rispetto alla temperatura T_2 (*di solito coincidente con la temperatura dell'ambiente esterno su cui si va a scaricare il calore Q_2*): tanto più elevata è la temperatura T , tanto maggiore è il lavoro ottenibile nella trasformazione e, al limite, quando $T_1 = T_2$ il lavoro ottenibile diventa **nullo**. Per chiarire il significato fisico di *entropia* immaginiamo di avere 1 kg di oro sotto forma di lingotto: esso ha un valore commerciale definito ed elevato. Ma se lo stesso kg di oro lo avessimo sotto forma di polvere aurea dispersa in un campo di un ettaro di superficie il suo valore sarebbe ben diverso! Occorrerebbe recuperarlo e cioè *ordinare* tutto l'oro in un blocco omogeneo. Qualcosa di simile succede con il calore: se è ad elevata temperatura rispetto all'ambiente esso ha un elevato valore perché si trasforma meglio in lavoro (*vedi espressione del lavoro massimo*) mentre se è a bassa temperatura il suo valore energetico è sempre più basso fino ad annullarsi quando la temperatura coincide con quella ambiente.

Boltzmann ha dimostrato che l'*entropia* è proporzionale al logaritmo naturale della probabilità che le particelle componenti si trovino in un volume considerato, alla pressione e alla temperatura del sistema. Si ha, cioè:

$$S = k \ln \mathcal{P} \quad [51]$$

con $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ detta costante di Boltzmann. Per un sistema isolato l'*entropia totale* del sistema è proporzionale al logaritmo naturale della probabilità dello *stato* del sistema. Si osserva subito che è maggiormente probabile uno stato più disordinato rispetto ad uno stato ordinato e quindi se l'evoluzione dei sistemi termodinamici porta ad avere un maggior disordine interno si ha anche una maggiore entropia. In fondo dire che l'*entropia di un sistema isolato cresce* è lo stesso che dire che il disordine di un sistema isolato cresce.

L'evoluzione naturale dei sistemi tende a procedere verso stati più disordinati e casuali (cioè verso stati ove si hanno meno individualità ovvero si ha un minor numero di sottosistemi organizzati) mentre risulta impossibile il contrario. Ad esempio se si hanno due recipienti contenenti uno vapore d'acqua e l'altro il vuoto e si pongono i comunicazione fra di loro allora si può certamente pensare che il sistema si evolverà in modo da annullare le diversità e quindi farà migrare il vapore verso il sistema vuoto per cui alla fine si avrà vapore in entrambi i recipienti (in questo stato si hanno maggiori possibilità di posizioni spaziali delle molecole di vapore rispetto allo stato iniziale di separazione!). La trasformazione contraria non può avvenire, cioè sarà impossibile che il vapore si separi da solo tutto in un recipiente lasciando vuoto il secondo. L'evoluzione naturale, quindi, può univocamente avvenire verso il *disordine* ovvero la capacità di auto organizzazione dei sistemi termodinamici tende sempre a diminuire⁴⁴.

⁴⁴ Questa affermazione è vera per sistemi termodinamici in equilibrio. Per sistemi lontani dall'equilibrio Prigogine ha dimostrato che si possono avere strutture dissipative organizzate (ad esempio le celle di Bénard) che evolvono in modo diverso da quanto sopra indicato.

Se consideriamo ancora due sistemi a diversa temperatura allora il calore passerà spontaneamente da quello a temperatura maggiore verso quello a temperatura minore. Apparentemente non si ha variazione di volume e quindi non si produce alcuna riorganizzazione spaziale dei due sistemi (*si suppongano i due sistemi solidi*), diversamente dal caso precedente di spostamento del vapore da un sistema all'altro. Pur tuttavia la **Termodinamica Statistica** ci dice che il *disordine interno* di un sistema dipende dalla sua temperatura. La trasmissione di calore fra i due sistemi accresce il disordine molecolare dei due sistemi rispetto allo stato antecedente alla trasmissione, cioè il sistema finale tende verso stati meno strutturati e quindi più casuali.

Con riferimento alla Figura 14 si ha che il sistema A diminuisce la sua temperatura e quindi passa da un maggior disordine molecolare (*vedi significato statistico della temperatura dalla Teoria Cinetica dei gas*) ad un minor disordine molecolare, quindi passa da uno stato meno organizzato ad uno più organizzato. La perdita di energia (- Q) comporta, quindi, una maggiore organizzazione del sistema A. Il sistema B, al tempo stesso, riceve l'energia Q e accresce la sua energia interna passando da uno stato a bassa temperatura e pertanto più organizzato ad uno a maggior temperatura e quindi meno organizzato (o più disordinato).

Il sistema complessivo A + B, *isolato* per ipotesi come rappresentato in figura, passa complessivamente ad un livello di disorganizzazione maggiore rispetto allo stato iniziale. Anche se uno dei due sottosistemi appare più organizzato (il sistema A), il sistema complessivo (A + B) è maggiormente disorganizzato. Pertanto la *trasmissione del calore accresce il disordine totale del sistema*, rispettando la legge dell'evoluzione naturale dei sistemi termodinamici isolati (entropia crescente). In definitiva il disordine di un sistema termodinamico può essere cambiato in due modi:

- *Riarrangiamento spaziale del sistema ;*
- *Trasmissione del calore.*

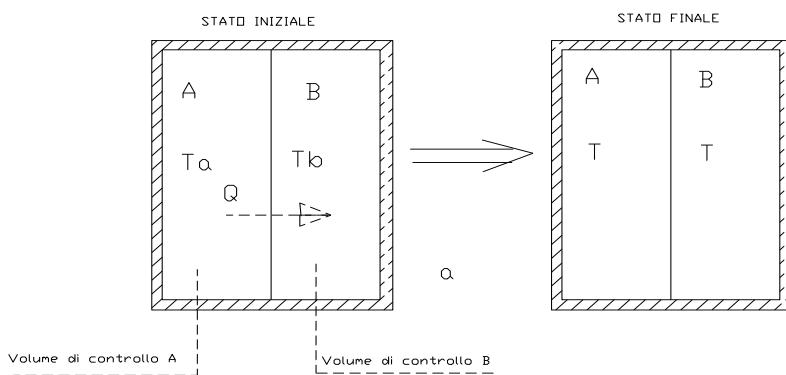


Figura 14: Trasmissione di calore fra due sistemi

L'equivalenza:

Entropia ≡ Disordine

è ormai entrata nell'uso comune delle persone in vari settori della vita.

Si parla di entropia del linguaggio, di entropia teatrale, di entropia della comunicazione, di entropia sociale, di entropia economica, E' forse questo il concetto termodinamico più esportato nelle altre discipline.

Alla luce di tutte queste considerazioni possiamo dire che il *Secondo Principio della termodinamica* mette chiarezza nella comprensione del valore dell'energia termica: questa è sì una forma energetica metricamente equivalente alle altre (meccanica, elettrica,...) ma il suo valore energetico dipende dalla temperatura alla quale viene prelevata. Il *Secondo Principio*, quindi, fornisce una scala di valori per l'energia termica che si trasforma in lavoro meccanico.

4.3.1 ENUNCIATO DI PERRIN E LONGEVIN E LEGGE DI POTIER E PELLAT

Si è parlato fino ad ora di scambi generici fra sistema ed ambiente esterno. In generale si può scrivere la relazione:

$$\delta Q = \delta Q_i + \delta Q_e \quad [52]$$

ove δQ_i è il calore scambiato internamente fra sottosistemi e δQ_e è il calore scambiato con l'ambiente esterno. L'entropia è allora definita dalla relazione:

$$dS = \frac{\delta Q_i}{T} + \frac{\delta Q_e}{T} \quad [53]$$

Qualora si suddivida un sistema termodinamico in più sottosistemi allora per ciascuno di essi vale la [53] e per tutto il sistema deve essere:

$$dS = \sum \frac{\delta Q_i}{T} + \sum \frac{\delta Q_e}{T} \quad [54]$$

Il calore interno

Le quantità di calore scambiate internamente hanno grande importanza per i processi irreversibili per i quali si può dimostrare, anche con considerazioni qualitative derivanti dall'osservazione sperimentale delle trasformazioni reali, che è $\delta Q_i \geq 0$.

Si pensi, ad esempio, al contributo dato agli scambi di calore interni dall'attrito nelle trasformazioni reali: esso è sempre positivo, qualunque sia il verso della trasformazione, e pertanto anche la produzione di entropia è positiva. Come altro esempio concreto si immagini di avere un serbatoio non isolato contenente acqua a 20°C e contenente al proprio interno un secondo serbatoio contenente ghiaccio a 0°C, come illustrato in Figura 15.

L'acqua cede calore internamente al ghiaccio (a temperatura $T_0=273$ K) ma supponiamo che riceva dall'ambiente esterno una pari quantità di energia in modo che la sua temperatura rimanga invariata a $T_1=293$ K. Per la [54] dobbiamo scrivere:

$$dS \geq \frac{|\delta Q_e|}{T_1} + \frac{-|\delta Q_i|}{T_1} + \frac{|\delta Q_i|}{T_0}$$

Come si può osservare deve essere la somma:

$$\frac{-|\delta Q_i|}{T_1} + \frac{|\delta Q_i|}{T_0} \geq 0$$

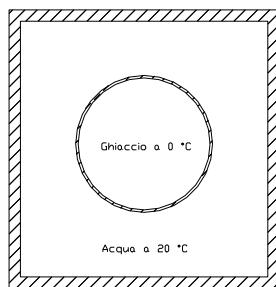


Figura 15: Esempio di scambio positivo di calore interno

Se invece del ghiaccio all'interno del secondo recipiente ci fosse una sostanza che cambia di fase a 20 °C (o a temperatura molto prossima a quella dell'acqua che la circonda) allora la precedente relazione diviene:

$$\frac{-|\delta Q_i|}{T_1} + \frac{|\delta Q_i|}{T_1} \geq 0$$

e quindi la variazione totale di entropia dell'intero sistema sarebbe dovuta solamente al termine di scambio esterno $\delta Q_e/T_1$. In definitiva la [54] si può sdoppiare in due equazioni:

$$\sum \frac{\delta Q_i}{T} \geq 0 \quad [55]$$

e per conseguenza:

$$dS \geq \sum \frac{\delta Q_e}{T} \quad [56]$$

Da queste relazioni discende subito, per integrazione della precedente, che :

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \sum \frac{\delta Q_e}{T} \quad [57]$$

e, per un sistema termicamente isolato:

$$dS \geq 0 \quad \text{ovvero} \quad S_B \geq S_A \quad [58]$$

Come conseguenza della [58] discende l'**enunciato di Perrin e Langevin** del 2° principio della Termodinamica: **un sistema termodinamico reale isolato termicamente non può percorrere un ciclo.**

Infatti esso, per quanto dimostrato, non si può presentare con la stessa entropia a meno che non compia trasformazioni reversibili e quindi sia un sistema ideale.

Applicando la [57] ad un ciclo chiuso deriva l'importante considerazione:

$$\oint \frac{\delta Q_e}{T} \leq 0 \quad [59]$$

che è una riscrittura della *diseguaglianza di Clausius*.

Principio della massima entropia

Consideriamo ancora un sistema composito del tipo indicato in Figura 15. Si tratta di un sistema isolato che contiene due sottosistemi (acqua e ghiaccio) inizialmente supposti separati e in equilibrio.

L'energia interna totale del sistema vale:

$$U = U_{\text{acqua}} + U_{\text{ghiaccio}}$$

Che in generale possiamo indicare, considerati i due componenti:

$$U = U_1 + U_2$$

Allo stesso modo, essendo l'entropia all'equilibrio, una grandezza additiva, si può scrivere:

$$S = S_1 + S_2$$

Se ora eliminiamo il vincolo di separazione dei due componenti questi componenti diventano non in equilibrio ed inizia una trasformazione irreversibile per cui è possibile scrivere l'equazione di Gibbs, già incontrata:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + d\sigma_{\text{irrev}}$$

Ove deve essere la vivacità $d\sigma > 0$. Poiché il sistema composto è ancora isolato esternamente allora $\delta Q=0$ allora, per il principio di additività dell'entropia, risulta:

$$dS = dS_1 + dS_2 > 0$$

Pertanto l'entropia del sistema considerato cresce fini a quando esiste l'irreversibilità.

Si osservi che l'energia interna $U = U_1 + U_2$ si conserva mentre l'entropia cresce fini a quando non si raggiungono le condizioni di equilibrio allorquando è $dS=0$ e l'entropia è massima.

Possiamo dire anche che l'equilibrio del sistema si raggiunge quando la sua entropia ha raggiunto il suo valore massimo. Ricordando le indicazioni dell'Analisi Matematica, per avere un massimo devono essere valide le relazioni:

$$dS = 0 \text{ (per } U, V, \dots \text{ costanti)}$$

e ancora:

$$d^2S < 0 \text{ (per } U, V, \dots \text{ costanti)}$$

Nell'esempio considerato di Figura 15 si intuisce che l'equilibrio si raggiunge quando le temperature dell'acqua e del ghiaccio si egualano. Tuttavia quanto sopra detto ci dice che in un reattore chimico, ad esempio, non possiamo descrivere l'equilibrio del sistema con la sola temperatura perché la composizione chimica cambia durante la reazione. Il principio della massima entropia può sempre essere utilizzato per individuare le condizioni di equilibrio.

Esperienza di Potier e Pellat

Per gli scambi di calore interni abbiamo visto che è sempre difficile fare bilanci mentre più facilmente ci si può riferire agli scambi di calore esterni. Si osservi la Figura 16 nella quale due (ma in genere N) serbatoi forniscono energia ad un sistema lavorante sul quale non si fa alcuna ipotesi costitutiva se non quella che è capace di trasformare in lavoro l'energia termica ricevuta.

I due serbatoi ricevono energia da due macchine di Carnot che sono a loro volta alimentate da un serbatoio a temperatura T_0 . Il serbatoio A a temperatura T_0 cede al serbatoio 1 la quantità di calore Q_1 attraverso una macchina di Carnot che assorbe il calore q_1 dal serbatoio A . Per il teorema di Carnot possiamo scrivere, allora:

$$\frac{q_1}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1}$$

Analogamente possiamo scrivere per il serbatoio 2 :

$$\frac{q_2}{T_0} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Qualora avessimo avuto più serbatoi a temperature T_i , allora si potrebbe generalizzare la relazione precedente in:

$$\frac{q_i}{T_0} = \frac{Q_i}{T_i}$$

Sommendo tutte le quantità di energia entranti nel sistema lavorante si può allora scrivere:

$$\sum q_i = T_0 \sum \frac{Q_i}{T_i}$$

Tutti i serbatoi del sistema restano nello stesso stato iniziale (bilancio in pareggio fra energia ricevuta da A ed energia ceduta al sistema lavorante) mentre il serbatoio A ha perduto la quantità globale di energia Σq_i e per il principio di conservazione dell'energia questa si deve trasformare nel lavoro L prodotto dal sistema lavorante, ossia deve avversi:

$$\sum q_i = L$$

Ma poiché i serbatoi intermedi e le macchine di Carnot danno contributo nullo allora si deve pensare che il sistema lavorante ha compiuto il lavoro L avendo attinto ad un solo serbatoio esterno, il serbatoio A a temperatura T_0 , contrariamente a quanto stabilisce il Secondo Principio della termodinamica (enunciato di Kelvin). Pertanto il lavoro compiuto dal sistema lavorante o è nullo o è minore di zero, cioè deve essere:

$$L \leq 0$$

e quindi deve essere:

$$\sum q_i = T_0 \sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

da cui si deriva per un ciclo, essendo $T_0 > 0$:

$$\sum \frac{Q_i}{T'_i} \leq 0 \quad [60]$$

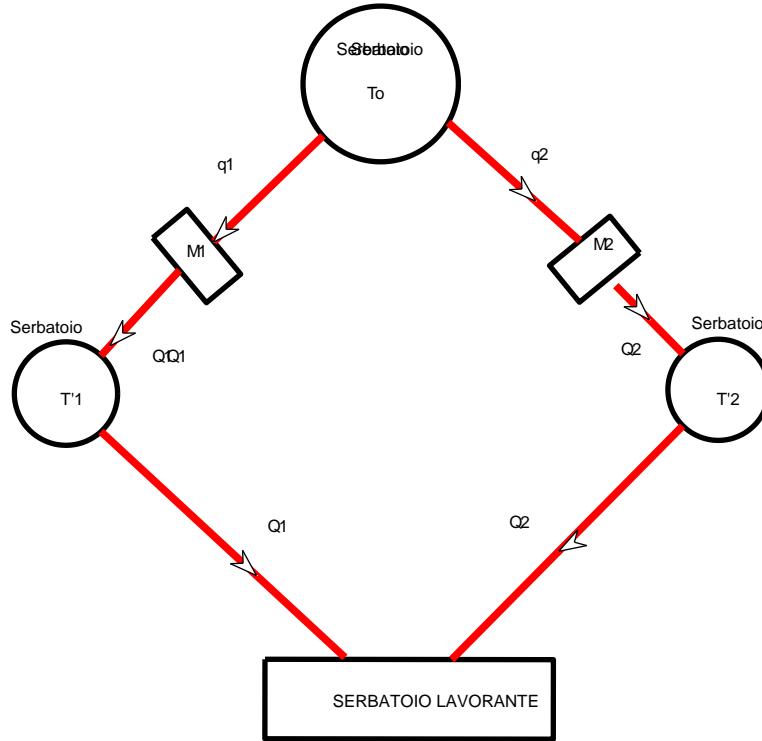


Figura 16: Esperienza di Potier - Pellarat

Questa diseguaglianza, detta di *Potier e Pellarat*, risulta utile nella pratica perché fornisce una indicazione sui rapporti fra energia fornita dai serbatoi e la temperatura dei serbatoi stessi, prescindendo dai contributi di quantità di calore scambiati internamente al sistema. E' facile osservare che se i recipienti principali sono due, *A* e *B*, allora la precedente relazione si riduce alla relazione di *Carnot* [42]. Alla luce della [60] possiamo scrivere, per la [46]:

$$dS = \sum \frac{\delta Q_e}{T'} + dS_{irr} \quad [61]$$

riferita alle sole sorgenti esterne e alle temperature di scambio effettive. In conseguenza il lavoro reale, che per una trasformazione reversibile è dato da:

$$\delta L = \delta Q - dU = TdS - dU$$

diviene ora:

$$\delta L = T'dS - dU - T'dS_{irr} \quad [62]$$

ovvero che il lavoro reale in una trasformazione irreversibile è:

$$L = T'\Delta S - \Delta U - T'\Delta S_{irr} \quad [63]$$

Pertanto, se nella rappresentazione grafica delle trasformazioni utilizziamo la convenzione di trasformazioni reversibili tracciati con una linea continua, nel calcolare i lavori reali (e in genere tutte le grandezze di scambio reali) occorre tenere presente che le aree nel piano (*p,v*) di Clapeyron rappresentano il lavoro termodinamico ideale o il lavoro tecnico ideale e che le *grandezze reali sono inferiori di una quantità pari a $T'\Delta S_{irr}$* che rappresenta la perdita per irreversibilità (*attriti interni*).

4.3.2 PROCESSI INTERNAMENTE REVERSIBILI ED INTERNAMENTE IRREVERSIBILI

Abbiamo visto come i concetti di trasformazioni reversibili ed irreversibili siano importantissimi per la **Termodinamica** e che la riduzione delle irreversibilità, alla luce di quanto discusso nel paragrafo precedente, sia il fine principale di tutte le ottimizzazioni termodinamiche. Per meglio comprendere questi concetti si consideri un sistema isolato formato da un certo numero di sottosistemi, ad esempio quattro indicati con le lettere A, B, C e D, come rappresentato nella figura seguente.

I sottosistemi possono comunicare termicamente e meccanicamente e scambiare massa fra di loro ma non all'esterno del sistema globale che risulta adiabatico (sistema isolato). Se esaminiamo ciascuno dei quattro sottosistemi per ciascuno di essi gli altri tre sottosistemi costituiscono l'ambiente esterno con il quale possono comunicare e quindi ogni sottosistema non è isolato bensì aperto.

Ad esempio il sottosistema A scambia lavoro e calore con B, C e D e quindi è un sistema aperto.

Le definizioni di processi reversibili ed irreversibili sono strettamente definiti per i sistemi isolati per i quali vale la [46]. Per i sottosistemi sopra considerati quanto detto deve essere ulteriormente approfondito con la definizione di alcune sottocategorie di processi reversibili ed irreversibili. In fondo la [46] ci dice che per un sistema isolato l'entropia in una trasformazione termodinamica deve essere sempre crescente o al limite nulla, cioè:

$$S_{\text{finale}} \geq S_{\text{iniziale}} \quad [64]$$

Pertanto la [64] indica una direzione ben precisa per l'evoluzione dei processi nei sistemi isolati nel senso che possono evolversi solamente con entropia crescente e mai viceversa. Tali processi sono detti, come già sappiamo, *irreversibili*.

Se risulta $S_{\text{finale}} = S_{\text{iniziale}}$ allora il processo è *reversibile*. Ne consegue che alla luce della [64] la diseguaglianza definisce il limite fra *irreversibilità* e *reversibilità*. Parimenti si può dire, per la [46], che per un processo reversibile $\Delta S_{\text{irrev}} = 0$. Per un sistema composto di più sottosistemi allora possiamo definire i processi irreversibili in termini di entropia composta per effetto della variazione di entropia di tutti i sottosistemi. Potremmo meglio definire i processi per un sistema composto come *totalmente reversibili* o *totalmente irreversibili*. Se consideriamo il sottosistema A dobbiamo definire bene i concetti di *processi internamente reversibili* o *internamente irreversibili*. Un processo *internamente reversibile* può essere percorso in senso inverso in qualunque momento per cui il sistema ritorna sempre allo stesso stato iniziale. Ciò comporta la necessità di avere scambi con l'ambiente esterno di tipo reversibile anche se l'ambiente esterno non necessariamente subisce processi reversibili.

Si dice allora che un processo è *internamente reversibile* ma *esternamente irreversibile*. Un processo esternamente reversibile (o irreversibile) attiene all'ambiente esterno e non al sottosistema considerato. Nel caso in esame il sottosistema A evolve reversibilmente mentre i sottosistemi B,C e D evolvono reversibilmente o irreversibilmente a seconda del particolare processo.

Pertanto un sistema semplice (*o un sistema composto*) che evolve reversibilmente (*o in modo totalmente reversibile*) deve essere *reversibile internamente ed esternamente* mentre un sistema composto non totalmente reversibile può evolvere in modo *reversibile internamente e in modo irreversibile esternamente*. In definitiva una *reversibilità totale* comporta reversibilità sia *interna* che *esterna* al sistema. Pertanto un processo totalmente reversibile è sempre un processo *quasi-statico* poiché sia il sistema che l'ambiente subiscono processi reversibili e quindi processi che evolvono secondo successioni di stati di equilibrio.

Si osservi che un processo *quasi-statico* è certamente reversibile per il sistema ma non necessariamente per l'ambiente poiché quest'ultimo può anche evolvere irreversibilmente. Solo la reversibilità totale (*interna ed esterna*) garantisce l'equilibrio sia per il sistema che per l'ambiente esterno.

Quanto detto risulta importante nello studio dei cicli termodinamici per i quali si supporrà, per semplicità e a solo scopo euristico, che il sistema (*macchina*) evolva in modo internamente reversibile mentre può evolvere in modo esternamente irreversibile.

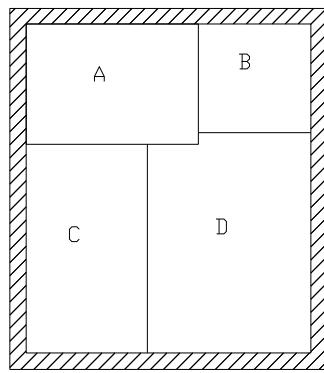


Figura 17: Esempio di sistema isolato formato da 4 sottosistemi

Ad esempio se supponiamo di avere una macchina a vapore e si suppone che questo evolva lungo trasformazioni ideali reversibili è possibile avere scambi con l'ambiente esterno di tipo internamente reversibile mentre l'ambiente esterno compie una trasformazione irreversibile.

Un riscaldamento dell'acqua in caldaia può essere visto in modo internamente reversibile per il fluido ma esternamente irreversibile per il generatore di calore che, cedendo energia a temperatura variabile percorre un processo irreversibile (*per il 2° principio*).

4.4 NUOVA DEFINIZIONE DI TEMPERATURA E PRESSIONE

Abbiamo dato nei precedenti capitoli le definizioni di temperatura e pressione come *variabili macroscopiche esterne* che rappresentano indicatori di variazione media di energia interna (la *temperatura*) e di quantità di moto (la *pressione*). Vediamo adesso di legare meglio le definizioni di queste due grandezze di stato alle grandezze interne del sistema termodinamico. Se consideriamo l'energia interna del sistema data solamente dall'energia termica, trascurando l'energia cinetica, potenziale, chimica ,..., allora possiamo scrivere il legame funzionale:

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

Il cui differenziale è dato da:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad [65]$$

A secondo membro si hanno derivate date dal rapporto di due grandezze *estensive* che rappresentano grandezze *intensive*⁴⁵.

La Temperatura

Ricordando la [26] che può essere riscritta nella forma:

$$TdS = dU + pdV$$

da cui si ha:

$$dU = TdS - pdV \quad [66]$$

Eguagliando i coefficienti della [65] e della [66] si ottiene:

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad [67]$$

e ancora:

$$p \equiv - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad [68]$$

⁴⁵ Si dimostra che sempre il rapporto fra due grandezze *estensive* fornisce una grandezza *intensiva*, come si è visto a proposito delle grandezze specifiche.

La [67] può sembrare una definizione piuttosto astratta della temperatura. Vediamo se possiamo ritrovare in essa alcuni concetti intuitivi quali l'applicazione del principio *zero* (equilibrio termico) e di freccia direzionale per le trasformazioni termodinamiche. Consideriamo il sistema *a* della Figura 18: il blocco A è ad alta temperatura mentre il blocco B è a bassa temperatura. Inizialmente i due blocchi, interni ad un sistema isolato, sono posti a contatto pervenendo allo stato finale di destra nel quale entrambi hanno la stessa temperatura di equilibrio T. Per il 1° principio possiamo scrivere:

$$dU = d(U_A + U_B) = 0 \quad \text{ossia} \quad dU_A = -dU_B$$

Per la seconda legge della termodinamica si ha, essendo il sistema totale isolato:

$$dS = d(S_A + S_B) \geq 0$$

La variazione di entropia, con lo scambio termico, è positiva poiché il sistema subisce una trasformazione irreversibile dallo stato iniziale a quello finale. Se consideriamo variazioni infinitesimali attorno allo stato finale di equilibrio la variazione di entropia è nulla, cioè si ha (per l'equilibrio di un sistema isolato):

$$dS = d(S_A + S_B) = 0$$

Poiché si sta supponendo che il processo avvenga a volume costante possiamo ritenere che sia solamente $S = S(U)$ e che quindi:

$$dS = dS_A + dS_B = \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B} dU_B = 0$$

Avendo anche (per il 1° principio) $dU_A = -dU_B$ si ottiene:

$$dS = \left[\left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B} \right] dU_A = 0$$

Considerate le definizioni di temperature data dalla [67] si ottiene:

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A = 0$$

Cosicché per ottenere l'equilibrio termico occorre avere $T_A = T_B$ che è la condizione che ci aspettiamo.

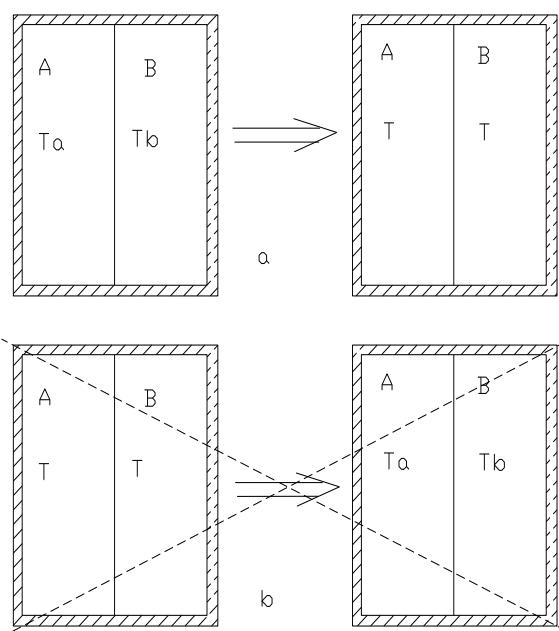


Figura 18: Verifica del concetto di temperatura

Quindi la definizione della temperatura data dalla [67] soddisfa il concetto di equilibrio termico.

Se consideriamo il sistema durante lo scambio termico che porta dallo stato 1 allo stato finale 2 allora si può scrivere che la variazione positiva di entropia vale:

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A \geq 0$$

Se il sistema non compie lavoro la [66] diviene $dU_A = \delta Q_A$ e sostituendo nella precedente si ha:

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dQ_A \geq 0$$

Poiché si suppone $T_A > T_B$ allora deve essere $\delta Q_A \leq 0$ cioè il calore è uscente dal sottosistema A e quindi la trasmissione avviene da temperatura maggiore verso temperatura minore, come ci aspettiamo che sia. Da quanto detto consegue che la definizione di temperatura [67] è congruente con i nostri concetti intuitivi.

La Pressione

Il secondo coefficiente dato dalla [68] ci dice che la pressione è definita dalla relazione

$$p \equiv - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Vogliamo ancora una volta verificare se questa definizione è congruente con i concetti già sviluppati in precedenza di equilibrio meccanico e di equivalenza della definizione con quella precedentemente data di forza per unità di superficie. Si consideri il sistema isolato di Figura 19 composto da due sottosistemi separati da un pistone mobile e che possono comunicare termicamente.

In figura sono indicati gli stati iniziale (1) e finale (2). Il Primo Principio ci dice:

$$dU = d(U_A + U_B) = 0 \quad \text{ossia} \quad dU_A = -dU_B$$

Poiché il volume totale è costante si ha anche:

$$dV = d(V_A + V_B) = 0 \quad \text{ossia} \quad dV_A = -dV_B$$

All'equilibrio la variazione di entropia del sistema isolato deve essere nulla e quindi:

$$dS = d(S_A + S_B) = 0$$

dal legame funzionale $S = S(U, V)$ si ha:

$$dS = \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{U_A} dV_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B} dU_B + \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{U_B} dV_B$$

e per quanto trovato prima si ha:

$$dS = \left[\left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B} \right] dU_A + \left[\left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{U_B} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{U_B} \right] dV_A$$

Per la [67] le prime due derivate sono le temperature T_A e T_B . Le altre due derivate sono nulle poiché risulta:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U} \right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = -1$$

e quindi:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = - \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial U} \right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}$$

ovvero:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S}{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}$$

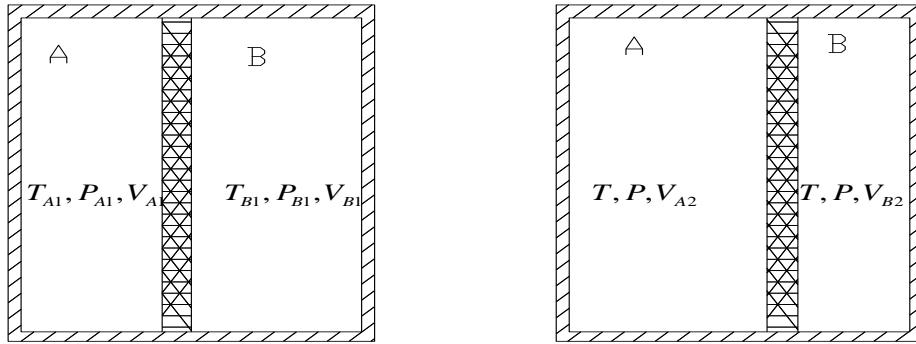


Figura 19: Verifica del concetto di pressione

Allora risulta, dalle definizioni di temperatura e pressione:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_V = \frac{P}{T}$$

per cui si ha:

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_B + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right) dV_A$$

Poiché all'equilibrio deve essere $dS=0$ e i differenziali dU_A e dV_A sono indipendenti ciascuna delle parentesi deve essere nulla e quindi si ottiene:

$$T_A = T_B \quad \text{e} \quad P_A = P_B$$

che rappresenta la condizione di equilibrio meccanico ricercata. Poiché vale la [66] e deve essere $dS=0$ all'equilibrio si ottiene:

$$dU = -pdV = -\delta L$$

Quindi la pressione come ora definita porta ancora ad correlazione con il lavoro termodinamico in accordo a concetto inizialmente espresso di forza per unità di superficie.

4.5 ESPRESSIONE DELL'ENTROPIA PER SISTEMI NON ISOLATI

Abbiamo sin qui visto varie espressioni per l'entropia ma ci siamo sempre riferiti a sistemi isolati ed abbiamo visto che le trasformazioni per essi evolvono sempre in modo **direzionale** dettato dalla necessità di avere sempre entropia crescente (2° principio della **Termodinamica**).

L'interesse tecnico va, però, ai sistemi aperti (detti anche *a controllo di volume*) e ai sistemi chiusi (detti anche *a controllo di massa*). Vediamo, quindi, come trasformare le equazioni dell'entropia sin qui viste per una loro immediata utilizzazione.

4.5.1 SISTEMI CHIUSI (*a controllo di massa*)

Quando negli esempi precedenti, vedi Figura 17, abbiamo suddiviso il sistema isolato in più sottosistemi fra di loro non isolati abbiamo detto, implicitamente, che questi sono sottosistemi *a controllo di massa* (cioè chiusi) e quindi capaci di scambiare energia con i sottosistemi circostanti.

Idealizziamo due tipologie di sottosistemi: i *serbatoi di lavoro reversibili* e i *serbatoi di calore reversibili*. Supponiamo, cioè, che ciascuno di questi serbatoi (sottosistemi esterni al sottosistema considerato) operi trasformazioni di scambio di lavoro e di calore, rispettivamente) in modo reversibile.

Serbatoi reversibili di calore

Questi scambiano energia termica solamente in modo reversibile e pertanto dalla $\delta Q = dU + \delta L$ ponendo $\delta L=0$ (stiamo supponendo che questi serbatoi scambiano solo calore) si ha $\delta Q = dU$ e quindi:

$$dS = \frac{dU}{T}$$

Serbatoi reversibili di lavoro

Questi serbatoi partecipano solamente agli scambi di lavoro attraverso espansione delle superfici di separazione con i sottosistemi circostanti. Risulta allora:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV$$

e poiché, in mancanza di scambi di calore, deve essere:

$$dU = -pdV$$

allora risulta:

$$dS = -\frac{p}{T} dV + \frac{p}{T} dV = 0$$

Pertanto i serbatoi di lavoro reversibili hanno variazione nulla di entropia. Ne segue che per ogni sottosistema del sistema isolato vale la relazione:

$$dS_{isolato} = dS_{sottosistema} - \sum \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{sottosistema} \geq 0$$

ove con δQ_i e T_i si sono indicate le quantità di calore e le relative temperature scambiate con i serbatoi reversibili costituiti dai sottosistemi vicini. La precedente relazione, essendo $dS_{isolato}=0$, porta ad avere:

$$dS_{sottosistema} \geq \sum \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{sottosistema} \quad [69]$$

Si osservi che la temperatura indicata in questa relazione è la temperatura dei serbatoi di calore per cui la seconda legge della *Termodinamica* può così essere espressa per i sistemi chiusi:

La variazione di entropia per i sistemi chiusi a controllo di massa è maggiore o eguale alla somma di tutti gli scambi di calore con i sottosistemi termici vicini divisi per le temperature assolute degli stessi serbatoi termici.

Vale ancora la pena di osservare come la [69] possa essere vista come la generalizzazione della relazione di *Potier e Pellat* trovata nel §4.3.1.

La variazione di entropia del sottosistema può essere positiva, negativa o nulla a seconda della direzione di scambio termico con i serbatoi circostanti. Uno scambio positivo incrementa il disordine microscopico e accresce l'entropia del sottosistema mentre uno scambio di calore negativo diminuisce il disordine del sottosistema e quindi diminuisce la sua entropia.

Gli scambi di lavoro non producono variazione di entropia essendo il lavoro una forma di **“energia organizzata”**.

La [69] è l'equazione del 2° principio per i *sistemi chiusi*; il segno di diseguaglianza vale, è ovvio, per i sistemi irreversibili. Poiché lo sviluppo sin qui seguito è in termini di ambiente esterno reversibile,

le irreversibilità sono da imputare solo al sistema chiuso considerato che, pertanto, è definito *internamente irreversibile*. Il segno di egualanza vale solamente per trasformazioni internamente reversibili. Possiamo eliminare le diseguaglianze utilizzando il concetto di *produzione di entropia per irreversibilità*. Le precedenti relazioni possono così essere modificate:

$$dS_{\text{sottosistema}} = \sum \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{\text{sottosistema}} + \delta S_{\text{irreversibile}} \quad [70]$$

ove $\delta S_{\text{irreversibile}}$ è sempre ≥ 0 ed è la produzione di entropia irreversibile del sistema isolato: il segno eguale si può immaginare solamente per trasformazioni *reversibili* ideali.

Se si desidera scrivere un'equazione relativa alla velocità di produzione di entropia per il sistema chiuso considerato si ha, dalla [69]:

$$\frac{dS_{\text{sottosistema}}}{d\tau} \geq \sum \left(\frac{\delta \dot{Q}_i}{T_i} \right)_{\text{sottosistema}} \quad [71]$$

ovvero anche, tenendo conto della sorgente di entropia:

$$\frac{dS_{\text{sottosistema}}}{d\tau} = \sum \left(\frac{\delta \dot{Q}_i}{T_i} \right)_{\text{sottosistema}} + \delta \dot{S}_{\text{irreversibile}} \quad [72]$$

In termini integrali, per l'intero sistema chiuso, si ha:

$$S_{\text{sottosistema}} = \int_V \rho s dV \quad dS_{\text{sottosistema}} = d \left(\int_V \rho s dV \right) = \sum \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{\text{sottosistema}} + \delta S_{\text{irreversibile}} \quad [73]$$

Valgono analoghe relazioni per le equazioni relative alla velocità di produzione dell'entropia:

$$\frac{dS_{\text{sottosistema}}}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \left(\int_V \rho s dV \right) = \sum \left(\frac{\delta \dot{Q}_i}{T_i} \right)_{\text{sottosistema}} + \delta \dot{S}_{\text{irreversibile}} \quad [74]$$

4.5.2 SISTEMI APERTI (*a controllo di volume*)

Se il sistema è aperto allora i flussi di massa trasportano con sé anche entropia (e quindi si hanno flussi di entropia).

Di conseguenza si ha anche una variazione di entropia interna del sistema per effetto dei flussi di entropia entranti ed uscenti.

Per i sistemi aperti possiamo dare la seguente definizione:

La variazione di entropia per i sistemi aperti a controllo di volume meno la variazione di entropia trasportata all'interno dei sistemi (dai flussi di massa) è maggiore o eguale alla somma di tutti gli scambi di calore divisi per le temperature assolute dei serbatoi termici con i quali sono scambiati.

Con il solito simbolismo possiamo scrivere la seguente equazione:

$$\frac{dS_{\text{sistema}}}{d\tau} - \dot{S}_{\text{scambio}} \geq \sum_i \left(\frac{\dot{Q}_i}{T_i} \right)_{\text{sistema}} \quad [75]$$

Se si tiene conto della produzione di entropia per irreversibilità si può ancora scrivere la precedente in termini di egualanza:

$$\frac{dS_{\text{sistema}}}{d\tau} - (\dot{S}_{\text{ingresso}} - \dot{S}_{\text{uscita}}) = \sum_i \left(\frac{\dot{Q}_i}{T_i} \right)_{\text{sistema}} + \Delta \dot{S}_{\text{irreversibile}} \quad [76]$$

I flussi di entropia entrante ed uscente possono essere espressi facilmente mediante le relazioni:

$$\dot{S}_{ingresso} = \int_{A_{ingresso}} \rho s |\vec{w} \cdot \vec{n}| dA = \int_{A_{ingresso}} s d\dot{m} = (\dot{m}s)_{ingresso}$$

$$\dot{S}_{uscita} = \int_{A_{uscita}} \rho s |\vec{w} \cdot \vec{n}| dA = \int_{A_{uscita}} s d\dot{m} = (\dot{m}s)_{uscita}$$

e quindi risulta:

$$\dot{S}_{scambio} = (\dot{m}s)_{ingresso} - (\dot{m}s)_{uscita}$$

ovvero anche si può scrivere la [76] nella forma:

$$\frac{dS_{sistema}}{d\tau} = (\dot{m}s)_{ingresso} - (\dot{m}s)_{uscita} + \sum_i \left(\frac{\dot{Q}_i}{T_i} \right)_{sistema} + \Delta \dot{S}_{irreversibile} \quad [77]$$

Nel caso di scambi volumetrici e non più limitati a tubi di flusso si hanno le seguenti equazioni, derivate dalle precedenti con ovvie considerazioni:

$$\frac{d}{d\tau} \int_{sistema} \rho s dV = \int_{A_{ingresso}} s d\dot{m} - \int_{A_{uscita}} s d\dot{m} + \sum_i \left(\frac{\dot{Q}_i}{T_i} \right)_{sistema} + \Delta \dot{S}_{irreversibile} \quad [78]$$

Applicheremo nel prosieguo (vedi §5.1) quanto sin qui descritto per trovare, per sistemi aperti in regime stazionario, un'equazione generale che tenga conto sia del 1° che del 2° principio della termodinamica.

4.6 PRODUZIONE DI ENTROPIA NEI PROCESSI NATURALI

Si è più volte ripetuto che i processi reali sono irreversibili e fra questi rientrano le trasformazioni naturali: vediamo adesso quanta entropia (e quindi anche *anergia* pari a $T_0 \Delta s$) si produce in alcuni di essi.

Si possono qui fare le seguenti osservazioni generali:

- *Ogni processo reale è irreversibile e quindi si ha sempre una produzione di entropia Δs_{irr} ,*
- *La produzione di irreversibilità Δs_{irr} produce sempre una perdita di lavoro utile pari a $T_0 \Delta s_{irr}$*
- *La produzione di entropia può essere calcolata sostituendo al processo reale irreversibile uno o più processi ideali reversibili che portino dallo stato iniziale allo stesso stato finale del sistema con eventuale sola somministrazione di calore esterno.*

Vediamo adesso due esempi tipici di processi naturali per i sistemi meccanici.

4.6.1 SCAMBIO DI CALORE FRA SORGENTE E SISTEMA CON DIFFERENZA DI TEMPERATURA FINITA

In occasione delle definizioni delle trasformazioni ideali del ciclo di *Carnot* (vedi §4.1.3) si è detto che una causa di perdita di lavoro dei cicli reali è dovuta alla necessità di trasmettere calore fra serbatoio caldo (*ad esempio una caldaia di un impianto a vapore*) e il fluido di lavoro del ciclo (*che si chiama Rankine*) mediante una differenza di temperatura necessariamente non nulla. Essendo presente una ΔT che rende irreversibile lo scambio termico si ha una produzione di irreversibilità Δs_{irr} che produce un'anergia $T_0 \Delta s$.

Calcoliamo subito la produzione di entropia. Con riferimento alla Figura 20, supposto di avere la migliore macchina di trasformazione, quella di *Carnot*, il serbatoio caldo cede calore $-\dot{Q}_1$ (*si ricordi che per la convenzione dei segni il calore ceduto dal serbatoio è, con riferimento al serbatoio, negativo*) e temperatura T_1 , e quindi la sua entropia varia della quantità:

$$\Delta s_1 = -\frac{|\dot{Q}_1|}{T_1}$$

La macchina di *Carnot* riceve il calore (*positivo per essa*) \dot{Q}_2 ma alla temperatura $T_2 = T_1 - \Delta T$ e quindi la sua entropia varia di:

$$\Delta s_2 = + \frac{|Q_1|}{T_2}$$

La variazione totale di entropia del serbatoio e della macchina (*che è la perdita di lavoro*) vale:

$$\Delta s_{irr} = \Delta s_1 + \Delta s_2 = -\frac{|Q_1|}{T_1} + \frac{|Q_1|}{T_2} = |Q_1| \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [79]$$

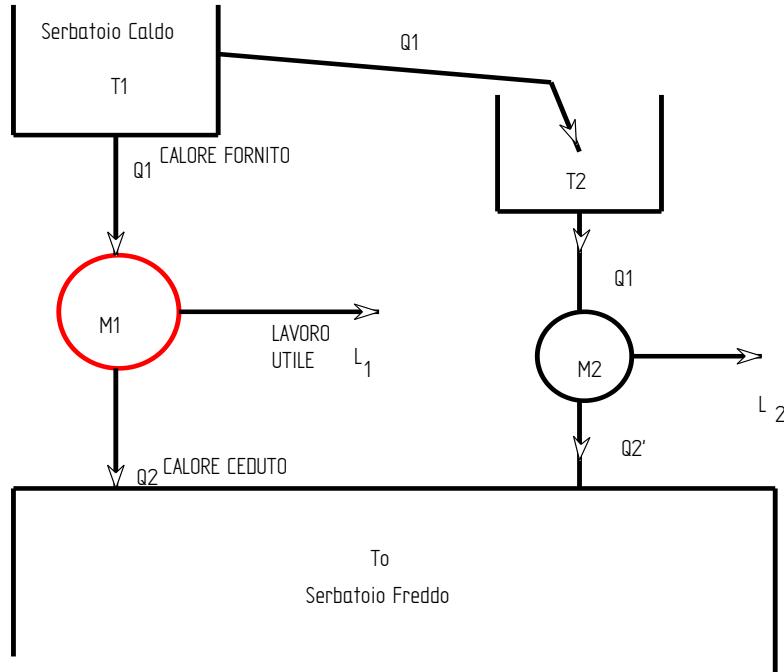


Figura 20: Produzione di entropia per differenza di temperatura

Possiamo facilmente dare un significato termofisico a questo risultato. Se consideriamo una seconda macchina di *Carnot* (*sempre con riferimento alla Figura 20*) assumiamo che la stessa quantità di calore Q_1 passi dal serbatoio a temperatura T_1 al serbatoio a temperatura T_2 e che la seconda macchina di *Carnot* operi fra T_2 e la temperatura T_0 comune alla prima macchina. I lavori che si ottengono con le due macchine sono:

$$L_1 = Q_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right)$$

e ancora:

$$L_2 = Q_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_2} \right)$$

Essendo $T_2 < T_1$ risulta $L_2 < L_1$ e pertanto si ha una perdita di lavoro (*e quindi produzione di anergia*) pari a:

$$\Delta L = L_1 - L_2 = Q_1 T_0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [80]$$

Confrontando la [79] e la [80] si può allora scrivere:

$$\Delta L = \Delta A = T_0 \Delta s_{irr} \quad [81]$$

Pertanto ogni volta che degradiamo l'energia termica mediante un salto di temperatura si ha una perdita di lavoro utile e la [81] ne quantifica l'ammontare.

4.6.2 FLUSSO ADIABATICO DI UN FLUIDO REALE (CON ATTRITO)

Un fluido reale è soggetto a fenomeni dissipativi generati dalla sua viscosità dinamica (vedi nel prosieguo il **Moto dei Fluidi**) che producono una perdita di pressione nel loro movimento all'interno dei condotti. Un fluido reale non si sposta se non si produce una differenza di pressione ai suoi capi che almeno bilanci le perdite per attrito. Questo comportamento è ben diverso da quello di un fluido ideale che può teoricamente spostarsi senza subire attrito e quindi senza perdite di pressione. Abbiamo per il moto dei fluidi reali una analogia con la trasmissione del calore: occorre sempre avere una differenza di potenziale per avere un flusso.

Si parlerà di potenziale termico per il flusso di calore e di potenziale di pressione per il flusso di massa di un fluido, così come occorre avere una differenza di potenziale elettrico per avere un flusso di cariche elettriche. Per semplificare il nostro studio ai soli aspetti che qui interessano supponiamo che il fluido si sposti all'interno di un condotto in condizioni di perfetta adiabacità (quindi senza scambi di calore con l'esterno). L'equazione dell'energia per i sistemi aperti [8] può scriversi in forma differenziale:

$$dq = dh + dL + wdw + gdz \quad [82]$$

Per l'ipotesi di adiabacità si ha $dq=0$ ed inoltre possiamo supporre che il moto avvenga senza variazione di quota ($dz=0$) e di energia cinetica ($w=\text{cost}$). Si ha, pertanto, l'equazione:

$$dh = 0 \quad [83]$$

Il moto di un fluido reale è, nelle ipotesi sopra considerate, *isoentalpico* ma ciò non significa affatto che sia reversibile. Possiamo calcolare la variazione di entropia utilizzando una trasformazione ideale reversibile fra gli stessi stati iniziale e finale del fluido e con sola somministrazione di calore dall'esterno: è possibile scrivere:

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

come già detto nel §4.3. Tenendo presente la [34] si ha:

$$ds = \frac{\delta q}{T} = \frac{dh}{T} - \frac{vdp}{T}$$

e poiché risulta $db=0$ si ha:

$$ds = -\frac{vdp}{T}$$

Fra gli stati 1 e 2 (iniziale e finale) si ha una variazione di entropia:

$$s_2 - s_1 = -\underbrace{\int_1^2 \frac{v}{T} dp}_{\text{isoentalpica}} \quad [84]$$

L'aumento di entropia sopra calcolata è avvenuta per l'irreversibilità del sistema e quindi essa rappresenta la produzione Δs_{irr} per il processo reale isoentalpico considerato. Con riferimento alla Figura 21 possiamo calcolare l'aumento di entropia sostituendo alla trasformazione isoentalpica reale $\overline{12}$ (*tratteggiata essendo irreversibile*) due trasformazioni reversibili che portino dallo stato 1 allo stato 2.

In particolare si ha l'isotermica $\overline{13}$ e l'isoentropica $\overline{32}$. Per l'isoterma $\overline{13}$ possiamo applicare la [34] e quindi otteniamo:

$$dq = dh - vdp$$

$$Q_{13} = h_3 - h_1 - \int_1^3 vdp$$

Poiché la trasformazione è reversibile è anche:

$$Q_{13} = T_a (s_3 - s_1) = h_3 - h_1 - \int_1^3 vdp$$

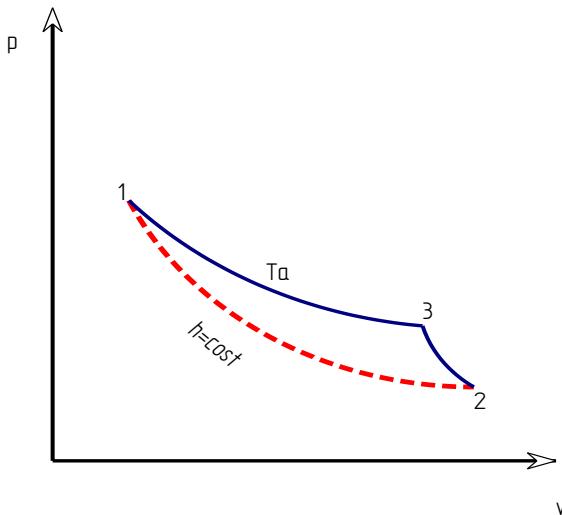


Figura 21: Produzione di entropia nel moto dei fluidi reali

Per l'isoentropica $\overline{32}$ procedendo analogamente con l'applicazione della [34] si ottiene:

$$0 = h_2 - h_3 - \int_3^2 vdp$$

Sommando membro a membro i due risultati e tenendo presente che è $s_2 = s_3$ si ottiene:

$$A_{\text{nergia}} = T_a (s_2 - s_1) = - \int_1^3 vdp - \int_3^2 vdp$$

da cui ricaviamo:

$$\Delta s_{\text{irr}} = s_2 - s_1 = \frac{1}{T_a} \left[- \underbrace{\int_1^3 vdp}_{\text{isotermica}} - \underbrace{\int_3^2 vdp}_{\text{isoentropica}} \right] \quad [85]$$

Il calcolo degli integrali è possibile una volta esplicitati i legami fra le variabili p e v per le trasformazioni considerate per il fluido in evoluzione. Se, ad esempio, ipotizziamo che il fluido sia il gas ideale per il quale vale l'equazione caratteristica:

$$pv = RT$$

allora per $T = T_a$ e tenendo conto che per esso l'isoentalpica coincide con l'isotermica ($dh = c_p dT$) e quindi i punti 3 e 2 coincidono si ottiene dalla [85]:

$$\Delta s_{\text{irr}} = s_2 - s_1 = \frac{1}{T_a} \left(- \underbrace{\int_1^2 vdp}_{\text{isotermica}} \right) = - \frac{RT_a}{T_a} \int_1^2 \frac{dp}{p} = R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

quindi la produzione di irreversibilità è proporzionale al rapporto fra le pressioni iniziale e finale.

Si osservi che negli sviluppi sopra considerati si è supposto di utilizzare un fluido *ideale* per effettuare una trasformazione *reale* e quindi irreversibile ottenendo una produzione di entropia per irreversibilità. In effetti è l'ipotesi di trasformazione isoentalpica che ha portato ad avere questa irreversibilità. Se, per coerenza, consideriamo il fluido ideale in moto senza perdite di pressione avremmo una trasformazione *isobara* che porta ad avere $\Delta s_{\text{irr}} = 0$.

Spesso si ricorre a queste apparenti confusioni: ci si riferisce a trasformazioni reali ma si continuano ad utilizzare le equazioni del gas ideali. In effetti ciò è possibile quando l'utilizzo delle equazioni caratteristiche del gas ideali (e principalmente l'equazione elasto-termometrica $pv = RT$) non portano ad errori inaccettabili nei calcoli.

Se il fluido reale può essere ragionevolmente descritto dalle equazioni caratteristiche del fluido ideale allora l'utilizzo di queste risulta certamente più agevole e pratico.

Si vedrà nel prosieguo come i fluidi reali siano più complessi da trattare rispetto ai fluidi ideali e le equazioni caratteristiche sono spesso molto più complesse e matematicamente più impegnative da trattare nei calcoli termodinamici.

Oggi, invero, si dispongono di strumenti di calcolo (CAD matematici quali *Mathematica®*, *Derive®*, *Maple®*, *Matlab®*, *Matcad®*, ...) che possono alleviare notevolmente l'onere di calcolo e quindi la necessità dell'uso di equazioni semplificate è solo didattica ed euristica.

4.6.3 SECONDO ASSIOMA DI KARATHEODORY

Consideriamo la trasformazione irreversibile (ma adiabatica, vedi Figura 22) che porta dal punto 1 al punto 2 e la trasformazione reversibile 1-2 (compressione reversibile) ed inoltre sia isovolumica la 3-1. Il secondo postulato di *Karatheodory* dice che la T_{2R} è sempre minore della T_2 ottenuta con la trasformazione reale.

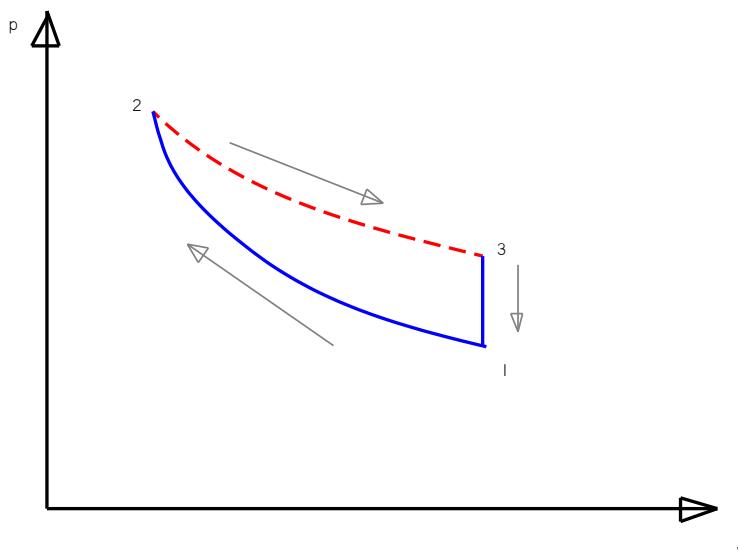


Figura 22: Rappresentazione nel piano (p,v) di una trasformazione irreversibile

Si dimostra infatti, anche alla luce di quanto detto nel paragrafo precedente e dell'egualanza di Clausius, che se non fosse valido l'assioma di Karatheodory si avrebbe una produzione di entropia negativa. Ciò risulta importante in quanto stabilisce che non si possono raggiungere alcuni stati attraverso processi solamente adiabatici quando è raggiunto il volume finale.

4.7 CONFRONTO FRA TERMODINAMICA CLASSICA E IRREVERSIBILE

Alla luce dell'egualanza di *Clausius* possiamo dire che il *Secondo Principio* della Termodinamica si può anche enunciare dicendo che esiste per un sistema termodinamico una funzione, detta *entropia*, che è somma di *due componenti*: quella proveniente dall'esterno e quella prodotta internamente. La produzione di entropia interna è sempre **positiva o nulla** (caso *ideale di trasformazioni reversibili*) e pertanto si conclude che **tutte le trasformazioni reali sono irreversibili**.

L'irreversibilità può quindi essere associata alla produzione interna di entropia e questa, alla luce delle considerazioni di *Boltzmann*, alle nozioni di **ordine interno del sistema**.

Occorre qui puntualizzare qualcosa sul concetto di disordine e ordine di un sistema termodinamico per non cadere in conclusioni affrettate ed errate. Se consideriamo due recipienti contenenti idrogeno ed azoto a temperatura uniforme si può immaginare che la distribuzione atomica e molecolare dei due componenti sia piuttosto uniforme nei due serbatoi. Se ora portiamo uno dei due serbatoi a temperatura diversa da quella del primo allora si può pensare che l'idrogeno, atomo molto più piccolo dell'azoto, oscillatorà maggiormente e pertanto nasceranno disomogeneità evidenti della distribuzione che troverà accumuli di idrogeno da una parte e di azoto dall'altra.

Il sistema appare, allora più ordinato nel senso che le due specie molecolari sono distribuite più disomogeneamente nei due serbatoi. Il fenomeno sopra descritto è detto di **antidiffusione**. Ordine e disordine appaiono contemporaneamente e sembrano contraddirsi il ragionamento di Boltzmann. In realtà occorre vedere le cose con un punto di vista diverso dal classico.

Per la *Termodinamica Classica* un *cristallo* rappresenta un esempio di ordine mentre un moto *turbolento* rappresenta il disordine, il non equilibrio. Eppure la *turbolenza* è altamente *strutturata* e *coerente* e, così come il *caos*, tende alla *simmetria* dei sistemi.

Alla luce di numerose osservazioni possiamo oggi dire che nel dominio dell'equilibrio si hanno considerazioni potenzialmente errate e spesso inconcludenti (*vedasi il passaggio di stato di un cristallo, ordinato, che fonde in un liquido, più disordinato, e che può ritornare cristallo reversibilmente!*).

Nel dominio del **non equilibrio** si stabiliscono nuove relazioni e interazioni di lunga portata: *P'universo non in equilibrio è coerente* e ciò contraddice tutto quanto stabilito dalla *Termodinamica Classica*. Le *Celle di Bénard*, ad esempio, sono strutture regolari a celle chiuse molto utilizzate nei sistemi di disperdimento del calore⁴⁶. In esse si ha la formazione di moti vorticosi quando si riscalda il fluido dal basso. Tali moti vorticosi trasmettono il calore più efficacemente della sola conduzione termica.

In praticaabbiamo l'istaurarsi di fenomeni coerenti che sembrano contraddirsi la visione dell'ordine boltzmaniano. Queste strutture di non equilibrio sono *dissipative* e possono rappresentare una *biforcazione termodinamica* del sistema di partenza: celle fredde e celle calde.

Strutture dissipative

Un sistema termodinamico può essere descritto⁴⁷ in forme diverse a seconda della **distanza** dall'equilibrio. Lontano dall'equilibrio si possono generare **strutture dissipative** molto sensibili alle condizioni al contorno del sistema (*massa, superfici, forze, ...*).

Le strutture dissipative possono, per certi condizionamenti esterni o con il superamento di alcuni valori limiti dei parametri condizionanti, esaltare l'instabilità in modo tale da generare altri tipi di instabilità. In questo modo l'evoluzione temporale del sistema determina anche le trasformazioni che questo può subire e pertanto il tempo non è più, in senso galileiano, un grandezza *omogenea* che non esercita alcun effetto sugli eventi fisici. Allo stesso modo lo spazio, in senso euclideo, non è più *isotropo* in quanto le rotazioni e le traslazioni⁴⁸ possono modificare la descrizione del mondo fisico legata all'evoluzione del sistema. In definitiva la concezione delle **strutture dissipative** infrange la concezione euclidea e galileiana di spazio e tempo incapaci di interagire con le trasformazioni del sistema.

Una **struttura dissipativa** può distruggere l'omogeneità del tempo e dello spazio poiché si hanno interazioni forti con il sistema che a sua volta può subire trasformazioni che chiameremo **biforazioni**.

Biforazioni

Una **biforcazione** è una nuova soluzione delle equazioni differenziali descrittive del fenomeno per effetto di alcuni valori critici delle condizioni al contorno⁴⁹.

⁴⁶ Si osservino, per avere un'idea delle celle di Bénard, i sistemi di raffreddamento delle lampade dei proiettori luminosi.

⁴⁷ Nel senso di definizione fisico-matematica.

⁴⁸ Atti di moto elementari con i quali comporre moti complessi nello spazio.

⁴⁹ Si vedranno nel corso della *Trasmissione del Calore* le equazioni di *Navier Stokes* e dell'energia per i fluidi. Ad esse si aggiungono anche le equazioni di equilibrio alla diffusione chimica (*Legge di Fick*) e di equilibrio chimico (reazione dei componenti che compongono il fluido, ad esempio durante una combustione). L'insieme di queste equazioni differenziali del secondo ordine, non omogenee e non lineari costituisce la *descrizione fisica* del sistema termodinamico *fluido* in movimento. La risoluzione di quest'insieme di equazioni differenziali non è semplice ed anzi rappresenta una dei problemi più ardui della Scienza e della Tecnica. La non linearità delle equazioni, ad esempio per i soli fenomeni meccanici:

Conservazione della Massa:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \nabla \cdot (\rho u) = 0$$

Conservazione della quantità di moto:

$$\rho \frac{D\bar{u}}{D\tau} = -\nabla P + \bar{F} + \mu \nabla^2 \bar{u}$$

La nascita di una *biforcazione* e di quindi di un nuovo sistema termodinamico rende il *tempo asimmetrico*⁵⁰ poiché esso testimonia della *storia evolutiva* del sistema stesso.

La successione delle trasformazioni dei sistemi termodinamici per effetto delle *biforcazioni* conseguente alla nascita delle *strutture dissipative* è segnata dal tempo che assume un significato di indicatore *biologico* della vita di un sistema termodinamico. In Figura 23 si ha un esempio di biforcazione successiva di un sistema termodinamico per effetto della variazione del parametro p : A e A' rappresentano punti di biforcazione primaria del sistema mentre B e B' rappresentano biforcazioni secondarie. Come si può osservare dalla Figura 23, l'interpretazione degli stati termodinamici non è possibile senza la conoscenza della *storia* della sua evoluzione. Si può dire che *un sistema termodinamico segue le regole deterministiche della Termodinamica Classica quando si evolve fra le biforcazioni A ed A'* mentre *segue un comportamento probabilistico quando si avvicina ai punti di possibile biforcazione* poiché in questi punti le fluttuazioni delle *strutture dissipative* giocano un ruolo fondamentale nella determinazione del ramo che il sistema dovrà seguire. Nella successiva Figura 24 si ha una schematizzazione di biforcazioni primarie, sulla base del solo parametri p , successive del ramo termodinamico. Quanto sopra accennato si collega direttamente alle *strutture caotiche* che oggi trovano grande interesse negli studi termodinamici ed applicativi.

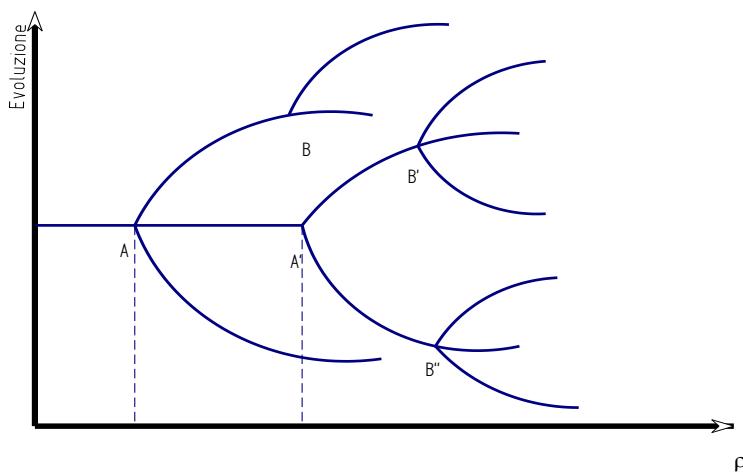


Figura 23: Esempio di biforcazioni successive

è la causa della complessità del fenomeno e della possibile biforcazione del sistema con la nascita di strutture dissipative, come nelle già citate celle di Bénard.

⁵⁰ Il termine **simmetria** risale ai greci, che con esso indicavano una nozione strettamente legata a quelle di proporzione ed armonia. L'accezione moderna è fondata invece sul concetto di relazione d'uguaglianza tra elementi in qualche modo opposti (si pensi all'uguaglianza tra le parti destre e sinistre di una figura). Nella scienza contemporanea la simmetria ha il senso ben preciso di "**invarianza rispetto ad un gruppo di trasformazioni**". Il tipo delle trasformazioni (riflessioni, rotazioni, traslazioni, permutazioni...) definisce il tipo di simmetria (simmetrie di riflessione, di rotazione, di traslazione, di scambio...) e la natura gruppale delle trasformazioni (cioè il fatto che esse costituiscano un gruppo in senso matematico) traduce sul piano formale il tipo di unità intrinseca al concetto di simmetria. Con una simile accezione la simmetria ha acquistato una posizione del tutto centrale nella descrizione, spiegazione e previsione dei fenomeni naturali.. Le simmetrie sono di diversi tipi ed hanno significato e funzioni diverse a seconda degli ambiti in cui sono applicate, ed in generale quali tra esse siano rilevanti per la descrizione della natura dipende da quale dominio fenomenico si considera. Nella *Fisica classica* ad ogni simmetria del sistema (o della sua lagrangiana) corrisponde una certa grandezza, a essa legata, che si conserva. Così, ad esempio, se la lagrangiana (che caratterizza una classe di sistemi dinamicamente equivalenti) non varia in

corrispondenza di una traslazione delle coordinate: $q_i \rightarrow q_i + \delta q_i$ si ha la conservazione dell'impulso p_i . Ogni qual volta si rompe una simmetria, o si ha una diminuzione del suo ordine, deve nascere un campo che la ricrei localmente o globalmente. Con il termine "*globale*" si intende che essa accade in tutti i punti dello spazio e nello stesso istante; mentre per una simmetria "*locale*" si può decidere una convenzione indipendentemente per ogni punto dello spazio e per ogni istante del tempo. Il termine "*locale*" può far pensare ad un dominio più modesto che non una simmetria globale, ma in realtà un tale requisito fissa un vincolo ben più rigoroso alla costruzione di una teoria. Una simmetria globale afferma che alcune leggi fisiche restano invarianti quando si applica contemporaneamente la stessa trasformazione in qualsiasi punto. Perché sia possibile osservare una simmetria locale le leggi fisiche devono mantenere la loro validità anche quando ha luogo una diversa trasformazione in ogni punto dello spazio e del tempo.

Ad esempio nella circolazione naturale di un fluido sottoposto a riscaldamento nel tratto BA mediante una resistenza elettrica, vedi Figura 25, e a raffreddamento nel tratto EF, si hanno andamento della temperatura variabile in funzione della potenza di riscaldamento. Alla potenza di 100 W si ha la situazione di Figura 26 a sinistra nella quale si sono riportati gli andamenti delle temperature T_5 , T_4 e T_2 , con uno sfasamento di 5τ con $\tau = 0.1$ s, in diagrammi di stato.

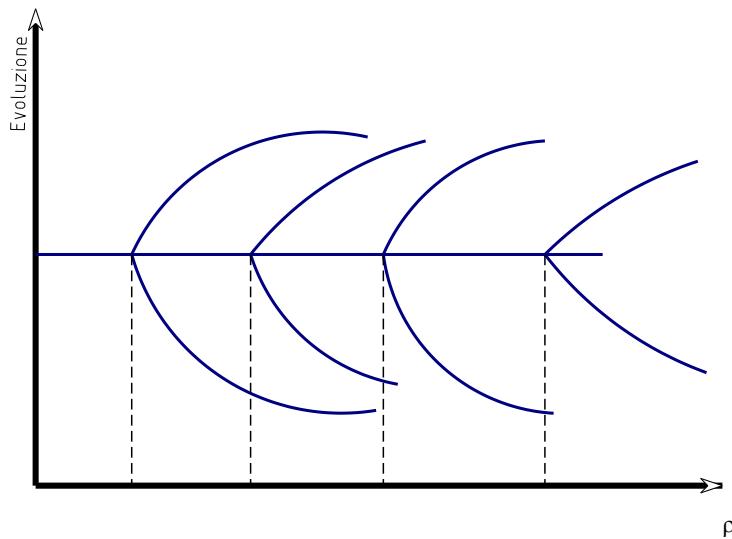


Figura 24: Esempio di biforcazioni primarie successive

Essendo queste condizioni stabili si ha la rappresentazione di un punto.

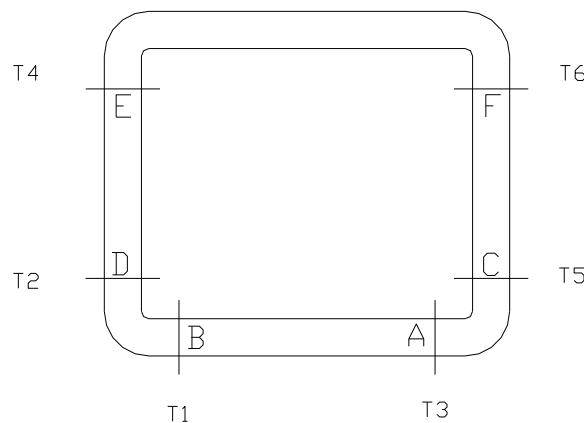


Figura 25: Schematizzazione di un circuito a circolazione naturale

Se forniamo 900 W di potenza al fluido allora si ha instabilità e i diagrammi degli attrattori divengono quelli di Figura 26 a destra. In questo caso le curve di stato mostrano percorsi chiusi che denotano *oscillazioni*⁵¹ termiche tipiche dell'instabilità del sistema.

In queste condizioni si sono attivate strutture dissipative che hanno generato un comportamento *instabile* e al tempo stesso *complesso* del sistema considerato.

⁵¹ Se si portano in assi cartesiani le ampiezze di due sinusoidi in fase si ha una circonferenza o, in generale, una ellisse (detti di *Lissajous*). Pertanto una oscillazione stabile è rappresentata da una *ellisse*. Se le curve descritte sono curve chiuse ma non coincidenti allora le oscillazioni sono di ampiezza variabile, tipiche dei fenomeni instabili.

Tale comportamento può essere studiato utilizzando le equazioni costitutive del fenomeno (*le equazioni di Navier Stokes e dell'energia*) le quali, proprio per la loro natura *non lineare* generano instabilità, quindi oscillazioni e quindi biforcazioni.

Lo studio analitico di quanto qui accennato esula dalla portata del presente corso di studi. Si rinvia alla letteratura scientifica per ulteriori dettagli.

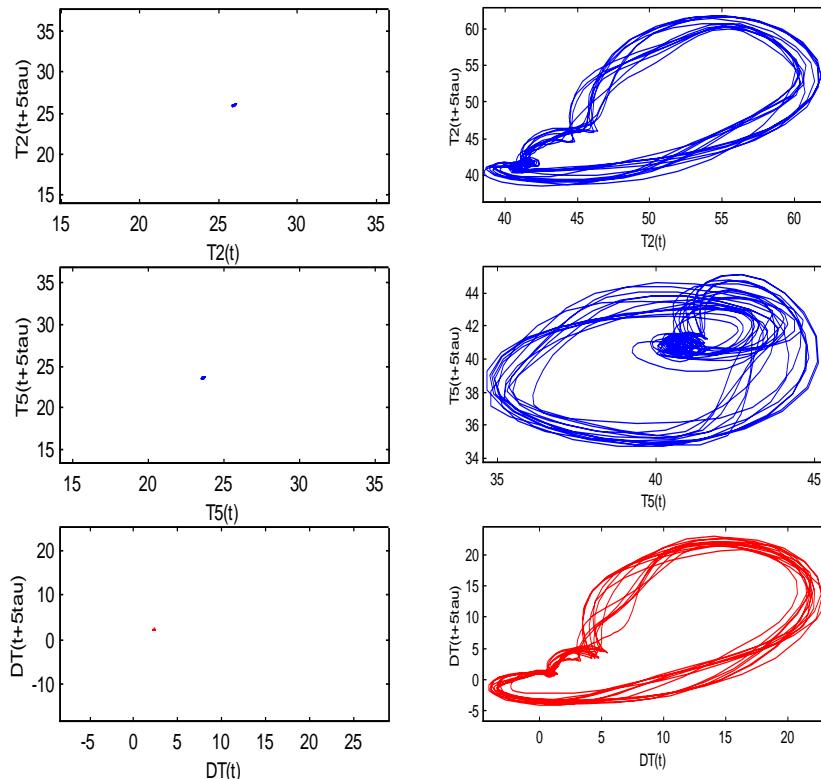


Figura 26: Andamento degli attrattori per protestabili (sinistra) e instabili (destra)

4.7.1 INFLUENZA DEL RUMORE AMBIENTALE

Le oscillazioni risentono anche del rumore esterno (cioè dei parametri controllati esternamente) e pertanto anche le biforcazioni possono essere influenzate dal rumore esterno. Si possono, cioè, avere nuove transizioni di non equilibrio (*biforcazioni*) generate da variazioni non previste dalle leggi fenomenologiche del sistema. Il rumore deve agire in modo *moltiplicatorio*⁵² e quindi non additivo. In pratica il rumore è rappresentato da una variabile accoppiata ad una variabile di stato⁵³ del sistema e si annulla quando questa variabile di annulla.

4.8 AUTO ORGANIZZAZIONE NEI SISTEMI COMPLESSI

Oggi si tende a classificare i sistemi termodinamici⁵⁴ in tre categorie:

- *sistemi semplici;*

⁵² Vedasi l'effetto *Larsen* di amplificazione a retroazione positiva tipica degli altoparlanti che fischianno quando si trovano in linea con i microfoni che riportano all'interno, amplificandoli, i rumori elettronici generati dalle stesse casse.

⁵³ Lo *stato* di un sistema è caratterizzato dall'energia totale del sistema e le variabili di stato sono quelle che caratterizzano questa energia. Ad esempio la temperatura è una variabile di stato, la tensione elettrica è una variabile di stato, ... Nella Teoria dei Sistemi si utilizzano diffusamente le variabili di stato e le equazioni descrittive dei sistemi sono dette *equazioni di stato*.

⁵⁴ Si tenga presente che un *sistema termodinamico* è definito come un volume contenente materia e quindi esso è un sistema di carattere generale che può descrivere qualunque struttura (animata o non animata) in natura.

- *sistemi complicati;*
- *sistemi complessi.*

I primi seguono per lo più le leggi deterministiche della Scienza, i secondi sono costituiti da un insieme di elementi interrelati a livello meccanico e con comportamento prevedibile (*deterministico*) ed organizzabile.

Questi due tipologie di sistemi seguono le leggi della *Termodinamica Classica* e il *Secondo Principio* in particolare. Per essi vale il principio dell'aumento di entropia.

I **sistemi complessi** sono caratterizzati da una dinamica non lineare, non sono prevedibili né organizzabili. Essi non possono essere scomposti in unità e ricostituiti nella struttura originaria e non se ne può garantire il funzionamento e sono caratterizzati da interazioni e interconnessioni fra gli elementi costituenti.

Per i sistemi complessi non si applica il principio dell'aumento di entropia poiché questi sono in grado di creare un ordine spontaneo e arginare determinati fattori di disturbo ed inoltre possono riprodursi in modo autonomo (*biforazioni*).

Autorganizzazione

In pratica i sistemi complessi sono in grado di *autorganizzarsi* e non si deve pensare che questa caratteristica sia appannaggio solamente degli organismi viventi ma anche della materia.

Pertanto si può pensare che nella materia vi sia la tendenza ad alimentare, sotto determinate condizioni al contorno, un *processo di autorganizzazione volto a raggiungere una forma superiore di ordine e/o di efficienza*. Si pensi, ad esempio, al fenomeno della formazione dei cristalli (più organizzati) da un liquido (più disorganizzato). Un altro esempio di autorganizzazione è dato dalle *rotonde* che regolano il traffico stradale non più con segnali semaforici (e quindi esterni) ma in base all'organizzazione che gli utenti della strada riescono a raggiungere autonomamente su semplici regole di precedenza.

La Natura ci offre numerosi esempi di autorganizzazione. Le api, ad esempio, costituiscono strutture sociali con alto livello di cooperazione e tali da surclassare le capacità dei singoli individui senza che ciascuno di essi abbia la coscienza di ciò che accade nel gruppo.

In pratica ogni insetto si muove deterministicamente per assolvere un suo specifico compito senza sapere di come si evolve il suo gruppo che si comporta, pertanto, come un *superorganismo*. Le api lavorano a livello locale secondo regole semplici e senza una visione d'insieme o un piano interiore del contesto generale.

I *superorganismi* sono in grado di immagazzinare, elaborare, memorizzare e trasporre in qualsiasi momento una quantità di informazioni sull'ambiente circostante con una capacità che va oltre le capacità dei singoli componenti. Le colonie di insetti, ad esempio, si comportano da *superorganismi* pur non avendo un sistema nervoso centrale o un connettivo cerebrale: esse si comportano come organismi superiori.

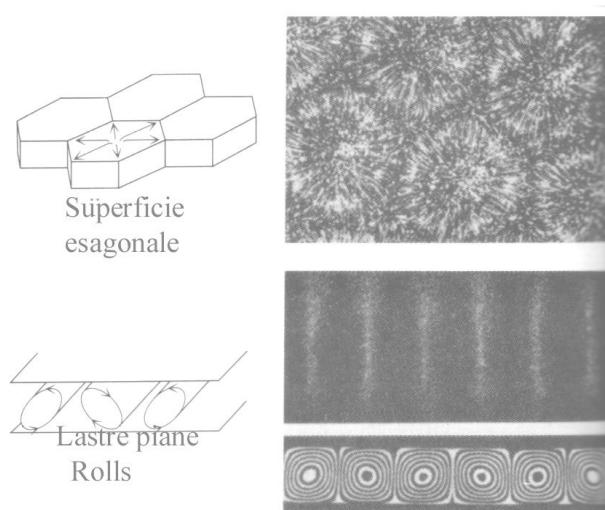


Figura 27: Celle di Bénard

Un altro esempio è dato dalle celle di Bénard nelle quali, per effetto del riscaldamento dal basso, il fluido passa da uno stato iniziale caotico (agitazione termica delle particelle) alla formazione di strutture dissipative organizzate di forma esagonale a forma di scacchiera (vedi Figura 27) capaci di resistere alle azioni esterne, di autoformarsi. Queste celle si formano con dimensioni e forme determinate dagli attrattori.

Questi fattori intrinseci definiscono le possibili forme che un sistema complesso può assumere mediante *autorganizzazione*. Le celle di Bénard sono caratterizzate da un'interazione bidirezionale alternata (*collaborazione*), dalla capacità di *autogerazione* e dalla capacità di *autoconservazione*. Se la struttura di Bénard viene destabilizzata da fattori esterni essa si adeguà alla nuova situazione (*forma flessibile*) ma ricostituisce la forma esagonale appena cessa la perturbazione.

4.8.1 ISOMORFISMO

I sistemi complessi sono caratterizzati dall'avere anche un comportamento simile (*isomorfismo*) caratterizzato da due ipotesi elementari:

1. Gli *isomorfismi* sono principi comunemente validi che si manifestano in Natura, sia nella materia vivente che in quella inerte. Queste forme pervasive si riscontrano anche nelle interazioni di gruppo e di sistema.
2. E' possibile ricorrere ed applicare consapevolmente questi principi per incrementare la capacità di autorganizzazione dei sistemi complessi.

E' possibile dare definizioni scientifiche (vedi *Teoria dei Sistemi*) per i concetti sopra indicati e che seguono. Tuttavia si preferisce utilizzare un linguaggio semplice ed intuitivo per definire alcune caratteristiche degli *isomorfismi*.

Attrattori

Un attrattore designa un possibile stato dinamico del sistema o una forma verso cui tende un sistema complesso. Ad esempio le celle di Bénard presentano forme e dimensioni analoghe all'attrattore. Si tenga presente che gli attrattori sono insiti nei sistemi complessi e quindi non è possibile osservarli direttamente.

Risonanza

Questo fenomeno si ha quando due o più elementi oscillano ad un ritmo comune. Questa forma di comunicazione è frequentemente riscontrabile in natura sia nella materia vivente che in quella inerte.

Membrane semipermeabile

Caratteristica dei sistemi complessi è di essere sempre *sistemi aperti* e quindi in grado di scambiare materia, energia ed informazioni in genere in modo bidirezionale. Il sistema complesso influenza il processo mediante una membrana semipermeabile.

Benessere delle parti e del tutto

Nei sistemi complessi i singoli elementi mirano al proprio benessere ma nel contempo promuovono quello generale. Il fenomeno è osservabile specificatamente in un biotipo.

Differenziazioni delle diversità interattive

Le cellule si sviluppano attraverso specializzazioni: ad esempio un ovulo fecondato si scinde inizialmente in cellule identiche che poi si specializzano e si differenziano per formare organi differenti (differenziazione delle disparità interattive).

Strutture frattali (*autosimilarità*)

Per frattale si intende la simmetria che possiamo riscontrare nella maggior parte delle forme presenti in natura. Le strutture di un albero, di un ramo o di un ramoscello sono simili.

Autonomia interattiva

La struttura delle celle di Bénard evidenzia (vedi Figura 27) una autonomia interattiva: i favi godono di una certa autonomia e infatti sono in grado di autoregolarsi. Ad un'analisi più attenta si osserva che le molecole passano da un favo all'altro in un movimento rotatorio continuo.

Collegamenti e forma flessibili

L'unione flessibile è riscontrabile negli esseri unicellulari: a seconda delle condizioni ambientali si muovono in modo solitario o si associano con altri accrescendo le probabilità di sopravvivenza.

Ad esempio gli uccelli si associano in volo, nei lunghi spostamenti, per ridurre l'energia spesa dal singolo componente.

Messaggeri, trasmettitori rappresentativi

Si tratta di sostanze chimiche che consentono la trasmissione di informazioni da un elemento del sistema ad un altro, generalmente appartenente alla stessa specie. Le farfalle, ad esempio, secernono feromoni per attrarre all'accoppiamento individui di sesso opposto.

Stabilità mediante fluttuazione

La stabilità nei sistemi complessi deriva da intensi processi di scambio energetico, di materia e di informazioni (*fluttuazioni*). I flussi in entrata vengono bilanciati dall'emissione di entropia (tra l'altro di calore) che permette al sistema di mantenersi in equilibrio.

Dissipazione di energia bloccata

Nei sistemi complessi discosti dallo stato di equilibrio la dissipazione va intesa come la capacità di autorganizzarsi, sotto determinate condizioni, in modo da raggiungere una forma superiore di ordine e sicurezza. In pratica *dissipazione* significa disperdere, frazionare e trasformare l'energia a disposizione che si ricostituisce in entropia (*energia termica*) e in nuove forme o nuovi ordini. Ad esempio il lancio di un sasso in un torrente causa mulinelli che stravolgono il flusso corrente.

Aumento della produzione di *entropic drift*

L'*entropic drift* è un termine che racchiude sia la produzione di energia termica (entropia) sia quella di nuove forme (*negentropia*). Nel processo evolutivo aumentano entrambe le forme.

Ritmi, cicli, vibrazioni

I processi presenti in natura seguendo andamenti ciclici, vibratori e oscillatori. Si pensi, ad esempio, al battito cardiaco, gli impulsi elettrici del cervello, le onde d'acqua. Si tratta di processi quasi mai perfettamente regolari ma variabili per dimensioni e forma (si veda ancora la formazione dei favi nelle celle di Bénard).

Balzi evolutivi improvvisi, emergenze

All'interno dei sistemi complessi si registrano spinte monodirezionali repentine ed inattese (*shift*) che fanno mutare contemporaneamente molti elementi dando luogo a forme del tutto nuove (*stato di emergenza*).

Dipendenza sensitiva

Differenze minime nelle condizioni esterne di un sistema complesso possono produrre effetti rilevanti su sistema stesso per effetto di controreazioni non lineari. Si veda, ad esempio, l'effetto *Lorenz* nelle equazioni Navier – Stokes (detto *effetto farfalla*) in meteorologia secondo il quale un semplice battito di farfalla nell'oceano può modificare il clima di un continente. In pratica si ha un'amplificazione notevole di fenomeni di disturbo apparentemente poco significativi. E' anche vero l'oppuesto: variazioni esterne giudicate importanti possono essere depresse in modo significativo in modo da attenuarne gli effetti.

Conferme delle novità

La natura immette continuamente nuove forme nell'ambiente. Alcune sopravvivono e altre soccombono. Sopravvivono solo le forme che si rivelano *utili* al sistema complesso.

Feedback autoriferito

Questa caratteristica è visibile soprattutto in Natura ove i vari organi di un essere vivente si scambiano continuamente informazioni. La stessa interazione avviene fra il singolo organismo e l'ambiente o il sistema complesso costituito dagli altri organismi.

Direzione della coevoluzione

Si è già detto che in base al *Secondo Principio* della *Termodinamica Classica* l'Universo, come sistema isolato, dovrebbe soccombere alla *morte termica* (massima entropia e impossibilità di ottenere lavoro dal calore) visto che l'effetto collaterale di tutti i processi presenti in natura è la produzione di irreversibilità (quindi calore). Si avrebbe, cioè, un riscaldamento generalizzato del sistema *Universo* tale da annullare ogni differenza di temperatura fra i vari sottosistemi e quindi annullando la formazione dei processi e di conseguenza della stessa vita.

Trattando l'Universo come sistema complesso, alla luce della *Termodinamica Irreversibile*, si può dire che quanto sopra detto è una *mezza verità* poiché l'evoluzione sembra muoversi lungo un asse definito, ossia verso una crescente complessità ed una autorganizzazione dovuta ad una collaborazione ancora più intensa fra i sistemi complessi. La produzione di entropia viene, pertanto, accelerata e prendono vita forme organizzative sempre più complesse.

Ipercicli

Caratteristica importante dei sistemi complessi è di potersi *autoriprodurre*. Inoltre sono in grado di generare forme di esistenza inedite grazie alla combinazione con altri sistemi. Queste nuove forme hanno caratteristiche del tutto nuove. Inoltre le forme originarie possono soccombere o coesistere a fianco delle nuove forme appena costituite.

Conclusioni

La *Termodinamica Classica* vede i sistemi come entità *statiche* (*Termodinamica dell'Essere*) che evolvono in modo indipendente dalle condizioni iniziali, nel senso che queste non possono cambiare la sua struttura. La *Termodinamica Irreversibile*, nata con Y. Prigogine negli anni 'settanta, si può considerare la *Termodinamica del Divenire*⁵⁵ poiché vede i sistemi come entità *dinamiche*, in successive trasformazioni (*biforazioni*). La *Termodinamica Classica* è *deterministica* e legata all'equilibrio mentre la *Termodinamica Irreversibile* è legata alle *fluttuazioni* che si generano lontano dall'equilibrio e quindi alla fluttuazioni che sono generate dalle strutture dissipative che nascono in lontananza dall'equilibrio. Pertanto prevale la natura statistica e probabilistica rispetto a quella deterministica. Se l'*ordine* è visto come un *bene* e il *disordine* come un *male* nella visione classica della *Termodinamica*, oggi possiamo dire che il *disordine* può essere visto addirittura come *vitale* nella generazione di trasformazioni (*biforazioni*) e quindi di *evoluzioni* che non trovano alcuna spiegazione nell'ambito della teoria classica. L'esempio della fusione del cristallo e della successiva cristallizzazione ne è la prova.

4.9 ENTROPIA PER I GAS IDEALI

Il calcolo dell'entropia per i gas ideali può immediatamente essere effettuato ricordando che si può scrivere:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dv = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad [86]$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \frac{v}{T} dp = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \quad [87]$$

Tenuto conto che $R = c_p - c_v$ e $k = c_p/c_v$ dalla [86] si ha:

$$s = c_v \ln T v^{k-1} + \cos t$$

Definendo la costante come il valore assunto a zero Celsius, cioè:

$$\cos t = -c_v \ln T_0 v_0^{k-1}$$

si ha, infine:

⁵⁵ In questo senso è da interpretare uno dei testi fondamentali di Y. Prigogine: "Dall'Essere al Divenire".

$$s = c_v \ln \frac{T}{T_0} \left(\frac{v}{v_0} \right)^{k-1} \quad [88]$$

Con analogo procedimento dalla [87] si ottiene:

$$s = c_p \ln \frac{T}{T_0} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{1-k}{k}} \quad [89]$$

L'ipotesi di validità per i gas ideali comporta anche ritenere costanti i calori specifici.

La costante di integrazione assume un significato rilevante in base al Principio di Nerst secondo il quale allo zero assoluto l'entropia di qualunque sistema termodinamico è nulla. Si potrebbero riscrivere le precedenti relazioni assumendo come stato di riferimento lo zero assoluto anziché quella a zero Celsius.

4.10 ENTROPIA NEL CAMBIAMENTO DI FASE

Durante i passaggi di stato (cambiamento di fase) la temperatura e la pressione rimangono costanti (come si vedrà nel prosieguo più dettagliatamente). Ne segue, ad esempio per un fluido che passi dallo stato liquido allo stato gassoso, che l'entropia di un fluido in cambiamento di fase è data dall'equazione:

$$ds = \frac{dh}{T} - \underbrace{\frac{vdp}{T}}_{dp=0} = \frac{dh}{T}$$

Integrando si ottiene l'espressione:

$$s_g - s_l = \frac{h_g - h_l}{T} = \frac{h_{lg}}{T}$$

Generalizzando l'espressione per il passaggio da un qualsiasi stato α ad uno stato β si ha:

$$s_\alpha - s_\beta = \frac{h_\alpha - h_\beta}{T} = \frac{h_{\alpha\beta}}{T}$$

4.11 PIANO TERMODINAMICO DI GIBBS

La [45], valida per trasformazioni reversibili, consente di avere $dQ = Tds$. In un piano aventi in ordinate la temperatura assoluta, T , e in ascisse l'entropia specifica, s , è allora possibile calcolare la quantità di calore scambiata in una trasformazione, vedi Figura 28, mediante l'integrale $Q = \int_{s_1}^{s_2} Tds$.

Il piano di *Gibbs*, detto piano *entropico* o piano *termodinamico*, rappresenta facilmente le isoterme (*parallele all'asse delle ascisse*) e le isoentropiche (*parallele all'asse delle ordinate*). Nella Figura 30 si ha la rappresentazione di un ciclo di *Carnot* costituito da due isoterme, a temperature T_1 e T_2 , e due isoentropiche, s_1 ed s_2 . L'area del ciclo rappresenta ancora, per quanto detto in precedenza, il lavoro netto del ciclo, così come nel piano di *Clapeyron* (*pv*). Le isocore e le isobare hanno andamenti esponenziali e sono rappresentate come in Figura 31. Le relazioni [88] e [89] dicono che le *isocore* e le *isobare* hanno andamenti dell'entropia di tipo esponenziale, come rappresentato nella figura seguente.

Per i fluidi reali lontani dal punto critico (quando, cioè, hanno comportamento vicino a quello ideale) si possono ritenere esponenziali le isobare e le isocore, come si vedrà nel prosieguo per i diagrammi di stato dei gas saturi.

4.11.1 SIGNIFICATO DELLA SOTTOTANGENTE NEL PIANO (T,S)

E' facile dimostrare che nel piano (T,s) la sottotangente assume il significato di *calore specifico* nel punto A lungo la trasformazione considerata. In Figura 32 si ha la rappresentazione grafica di quanto detto.

Dato il punto A si traccia la tangente geometrica alla curva della trasformazione in A fino ad incontrare l'asse delle ascisse in R .

La sottotangente RS è il calore specifico in A per la trasformazione considerata. Risulta, infatti:

$$RS = \frac{AS}{tag\alpha} = \frac{T}{\left(\frac{dT}{ds}\right)_A} = \left(\frac{Tds}{dT}\right)_A = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_A = c_p|_A \quad [90]$$

che dimostra quanto affermato. Ciò spiega anche perché le curve isobare sono più rivolte verso l'asse delle ascisse, vedi Figura 31, rispetto alle isocore.

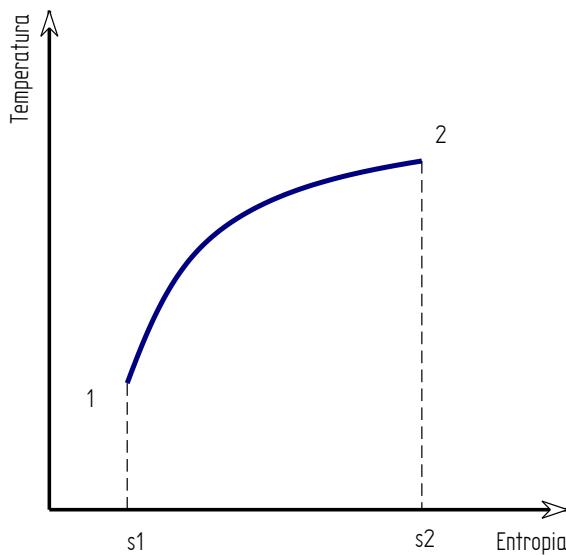


Figura 28: Piano di Gibbs

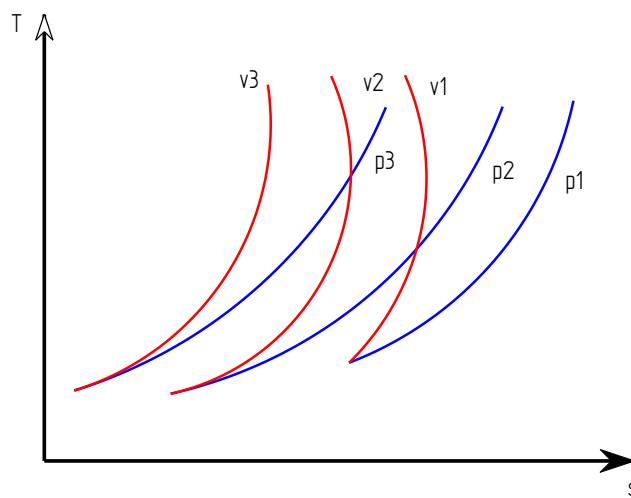


Figura 29: Andamento delle isocore e delle isobare nel piano (T,s)

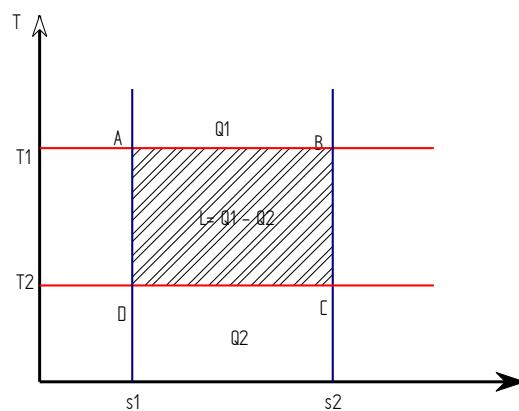
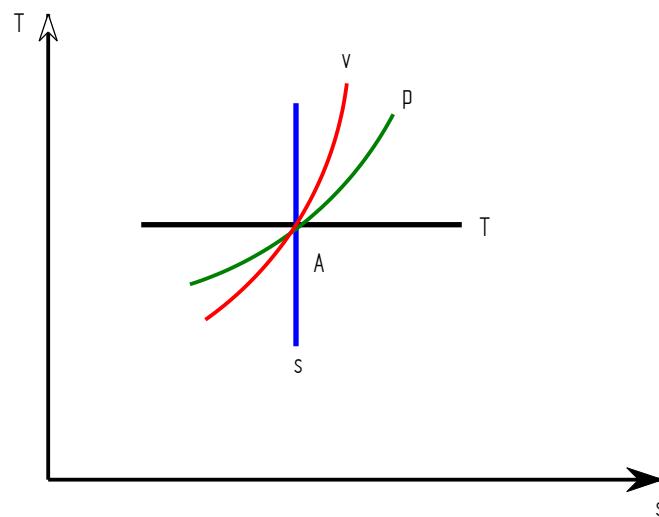
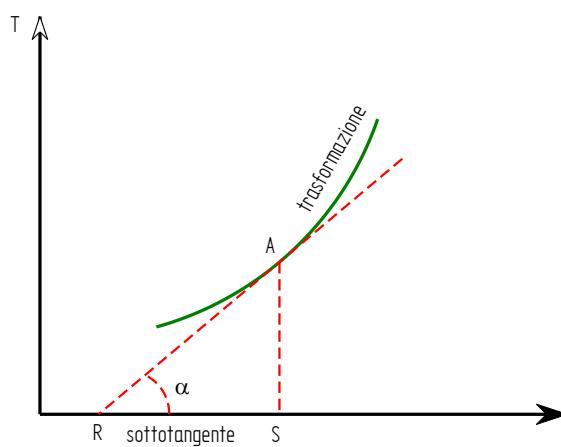
Figura 30: Rappresentazione di un ciclo di Carnot nel piano (Ts)

Figura 31: Andamento delle trasformazioni nel piano di Gibbs

Occorre ricordare, infatti, che per la legge di Mayer risulta essere:

$$c_p - c_v = R \quad [91]$$

per cui, essendo $R > 0$, deve essere $c_p > c_v$, ossia la sottotangente di c_p deve essere maggiore della sottotangente di c_v , come indicato in Figura 33.

Figura 32: Significato della sottotangente nel piano (Ts)

Il segmento RS, corrispondente a c_p , è maggiore del segmento RU (corrispondente a c_v).

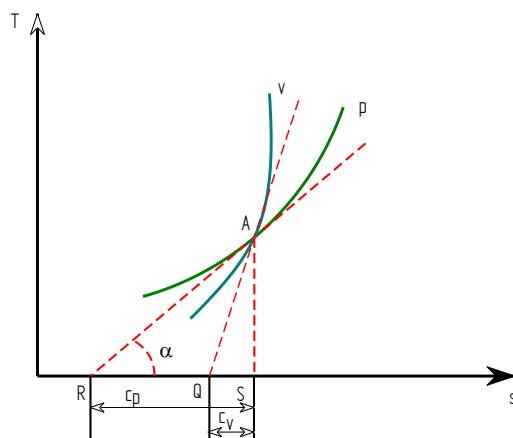


Figura 33: Rappresentazione della Legge di Mayer sul piano (Ts)

4.12 PIANO DI MOLLIER O ENTALPICO

Oltre al piano termodinamico di *Gibbs* è molto utilizzato nell'*Ingegneria Meccanica* il piano entalpico o di *Mollier*. In questo caso si ha in ascissa l'entropia specifica e in ordinata l'entalpia specifica, come indicato nella Figura 34. Questo piano termodinamico risulta molto comodo nelle applicazioni poiché, in base a quanto osservato nel §3.3, consente di calcolare il *lavoro tecnico* facilmente mediante una semplice differenza dei valori di entalpia lette nell'asse delle ordinate.

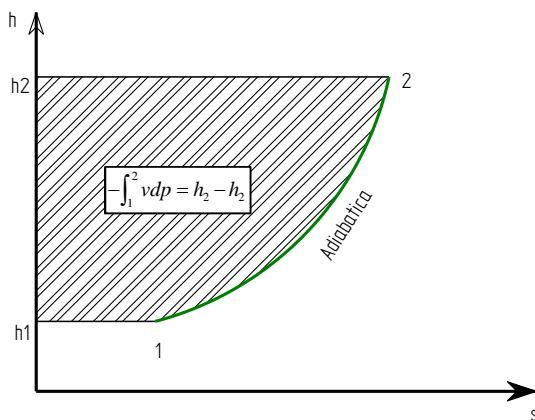


Figura 34: Piano entalpico di Mollier

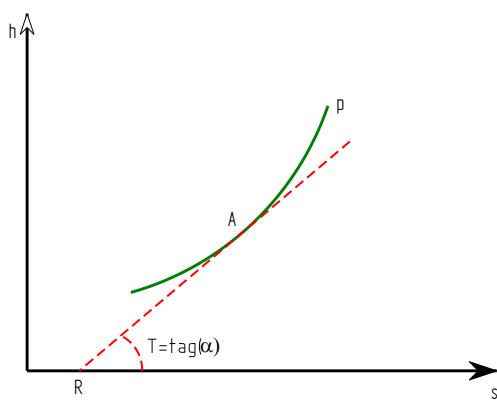


Figura 35: Calcolo della temperatura nel piano di Mollier

La temperatura non è rappresentata direttamente, come nel piano di *Gibbs*, ma è possibile ottenerla mediante una semplice costruzione geometrica. Essa, infatti, è la tangente trigonometrica della tangente geometrica in un punto lungo una isobare. Infatti risulta:

$$Tds = dh - vdp$$

e quindi:

$$T = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p \quad [92]$$

Nella Figura 35 si ha la rappresentazione grafica di quanto ottenuto analiticamente. In genere, però, le isoterme sono rappresentate mediante curve aventi andamenti tipici per il fluido esaminato e pertanto la lettura della temperatura può essere agevolmente effettuata interpolando fra le isoterme disponibili. Il piano di *Mollier* trova particolare applicazione nei cicli termodinamici (specialmente quello a vapore del quale di parlerà nel prosieguo) e nella progettazione delle macchine termiche.

4.13 PROCESSI ISOENTROPICI E ADIABATICI

I processi isoentropici sono ideali e reversibili, come dimostrato con la [46]. Possiamo, allora, rappresentare le trasformazioni ideali con isoentropiche e le trasformazioni reali con politropiche ad entropia sempre crescente. Studiamo i casi importantissimi di espansione e di compressione isoentropiche e reali.

Espansione isoentropica e reale

Per espansione isoentropica si intende un'espansione che porti un fluido da una pressione maggiore ad una minore, come rappresentato in Figura 36.

Il lavoro tecnico ideale di espansione vale, essendo $Tds = dh - vdp$:

$$L_i = - \int_1^2 vdp = h_1 - h_2$$

Nella stessa Figura 36 rappresentiamo una espansione reale (*politropica di indice n*) ad entropia crescente dallo stato 1 allo stato 2' per la quale si ha il lavoro tecnico reale, ancora calcolabile mediante la relazione:

$$L_r = - \int_1^{2'} vdp = h_1 - h_{2'}$$

Possiamo definire rendimento isoentropico di espansione il rapporto:

$$\eta_{is} = \frac{L_r}{L_i} = \frac{h_1 - h_{2'}}{h_1 - h_2} \quad [93]$$

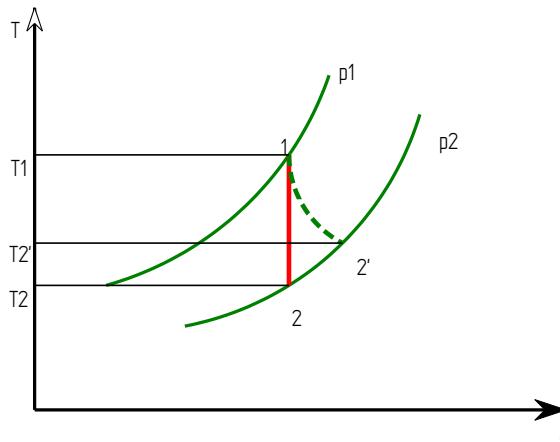


Figura 36: Espansione ideale e reale

Il rendimento isoentropico, quindi, fornisce direttamente una indicazione sull'irreversibilità della trasformazione considerata. Valori commerciali attuali delle turbine del rendimento isoentropico (a vapore e a gas) variano nell'intervallo 0.75-0.85 a seconda se sono di alta pressione (valori minori) o di bassa pressione (valori maggiori). Si osserva che le irreversibilità nell'espansione reale producono attriti fra fluido di lavoro e le palette delle turbine e pertanto si ha produzione di calore internamente al fluido che, a sua volta, ha più capacità di produrre lavoro tecnico. In definitiva allora, una parte del calore di attrito viene recuperato sotto forma di maggior lavoro rispetto a quello che il rendimento isoentropico ci propone. Questo risultato, invero dimostrato anche sperimentalmente, è perfettamente dimostrabile mediante l'utilizzo del *rendimento exergetico di espansione* definito come rapporto fra l'exergia ottenuta (vedi §5.4) nella trasformazione reale e l'exergia spesa.

Compressione isoentropica e reale

Si ha un'espansione quando il fluido di lavoro passa da pressione minore a pressione maggiore a spese di lavoro tecnico esterno di compressione.

Nella successiva Figura 37 si hanno le rappresentazioni delle compressioni ideali e reali nel piano (T,s). Il lavoro tecnico speso per la compressione ideale vale, per quanto già indicato per l'espansione:

$$L_i = \int_1^2 vdp = h_2 - h_1$$

mentre per la compressione reale da 1 a 2' si ha un lavoro di compressione dato da:

$$L_r = \int_1^{2'} vdp = h_{2'} - h_1$$

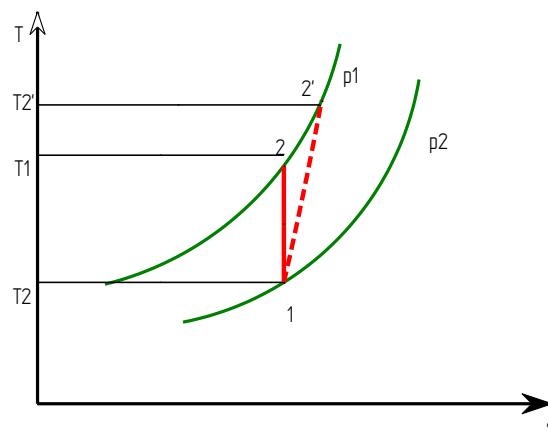


Figura 37: Compressione ideale e reale

Possiamo anche in questo caso definire un *rendimento isoentropico di compressione* come rapporto fra il lavoro ideale di compressione e quello reale, cioè:

$$\eta_{is} = \frac{L_i}{L_r} = \frac{h_2 - h_1}{h_{2'} - h_1} \quad [94]$$

Si osservi come una compressione reale porta il fluido a temperatura finale maggiore che nel caso ideale e sempre ad entropia crescente. Si vedrà nel prosieguo una conseguenza di questa osservazione sui cicli frigoriferi a compressione di vapori saturi. Anche per la compressione si può definire un *rendimento exergetico di compressione* come si vedrà nel prosieguo (vedi §5.5).

4.14 EQUAZIONI DI MAXWELL

Uno dei grandi successi (*anche culturali*) della Termodinamica è stato quello di avere saputo trovare relazioni valide per le trasformazioni reali dei sistemi partendo da considerazioni teoriche che utilizzano solo poche variabili *macroscopiche esterne*. Vedremo in questo capitolo le *equazioni di Maxwell* derivate mediante sole considerazioni teoriche (*si tratta di semplici applicazioni di teoremi di Analisi Matematica*) ma

che rivestono un'importanza fondamentale nella **Termodinamica** perché consentono di *legare* il mondo macroscopico esterno con il mondo microscopico interno che per noi è inaccessibile.

Abbiamo sin qui definito alcuni potenziali termodinamici quali l'energia interna u , l'entalpia h , l'entropia s . Possiamo scrivere i primi due in funzione dell'entropia mediante le equazioni già viste:

$$du = Tds - pdv \quad [95]$$

$$dh = Tds + vdp \quad [96]$$

Definiamo ora due nuovi potenziali termodinamici che trovano largo utilizzo nelle applicazioni di Fisica e Chimica: il *potenziale di Helmholtz*:

$$f = u - Ts \quad [97]$$

e il potenziale di *Gibbs*:

$$g = h - Ts \quad [98]$$

Differenziando la [97] ed otteniamo:

$$df = -pdv - sdT \quad [99]$$

e differenziando la [98] si ottiene:

$$dg = -sdT + vdp \quad [100]$$

Abbiamo allora quattro equazioni differenziali relative ai potenziali termodinamici du , dh , df e dg e pertanto possiamo applicare il noto teorema di *Swartz* dell'*Analisi Matematica* sui differenziali esatti e cioè che perché una forma lineare sia un differenziale esatto, supposte valide tutte le ipotesi di derivabilità e continuità delle funzioni (stiamo parlando di grandezze fisiche certamente mai discontinue) devono essere eguali le derivate incrociate dei coefficienti. Cioè dato il differenziale:

$$d\phi = A(x, y)dx + B(x, y)dy$$

perché esso sia esatto devono essere verificate le condizioni:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x} \right)_y$$

Allora da ciascuna delle quattro forme differenziali di stato sviluppando i calcoli si ottengono le seguenti equazioni:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v \quad [101]$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p \quad [102]$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \quad [103]$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \quad [104]$$

Sono queste le equazioni di *Maxwell*. Ciascuna di esse lega una derivata fra variabili esterne con una ove compare l'entropia (*variabile interna*). Pertanto queste equazioni consentono di sostituire alle variazioni di grandezze interne (nota l'entropia si possono calcolare le altre funzioni di stato mediante le forme differenziali sopra scritte) le variazioni di variabili esterne. Vedremo nel prosieguo alcune notevoli applicazioni delle equazioni di *Maxwell*. Possiamo qui indicare una semplice regola mnemonica per ricavare le equazioni suddette con poco sforzo. Basta scrivere in ordine alfabetico le quattro variabili:

$$p \ s \ T \ v$$

ed effettuare le derivate a coppie fra le quattro nello stesso ordine progressivo sopra indicato e con l'avvertenza di aggiungere un segno meno se le coppie di variabili sono contigue.

Ad esempio la [101] lega le seguenti coppie vicine (e quindi occorre aggiungere il segno meno):

$$\left(\underbrace{p}_{\rightarrow} \underbrace{s}_{\rightarrow} \right) - \left(\overrightarrow{T} \overleftarrow{v} \right)$$

Se invece si considera la [102] si hanno le seguenti coppie (senza il segno meno perché non contigue) :

$$\left(\underbrace{p}_{\leftarrow} \underbrace{T}_{\leftarrow} \right) \quad \left(\overleftarrow{s} \overleftarrow{v} \right)$$

La regola mnemonica, quindi, può essere applicata sia in senso diretto che inverso rispetto all'ordine di scrittura delle variabili. Si osservi ancora, come già fatto nel §4.4 per le definizioni di temperatura e di pressione, che dalle [95], [96], [99] e [100] si hanno, per identificazione dei coefficienti:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p = T \quad [105]$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = -p \quad [106]$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v \quad [107]$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s \quad [108]$$

Si osservi ancora dalla [100] che durante i passaggi di stato di un corpo, essendo invarianti la temperatura e la pressione e quindi $dP=dT=0$, deve essere $dg=0$ e pertanto durante i cambiamenti di stato l'energia di Gibbs deve mantenersi costante. Infine possiamo ancora scrivere i calori specifici a volume costante e a pressione costante utilizzando l'entropia nella forma:

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

e per la [105] si ha:

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \quad [109]$$

Analogamente possiamo procedere per c_p ottenendo:

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

ossia, per [105]:

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \quad [110]$$

Queste nuove definizioni risultano comode per derivare le forme generali dei differenziali dell'energia interna e dell'entalpia.

4.15 FORME DIFFERENZIALI DELL'ENTROPIA

Possiamo ora derivare due forme differenziali dell'entropia che risultano molto utili per esprimere in forma generalizzata il differenziale dell'energia interna e dell'entalpia. Esprimiamo dapprima l'entropia in funzione di temperatura e volume, cioè supponiamo che sia:

$$s = s(T, v)$$

Differenziando si ottiene:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$$

Moltiplichiamo ambo i membri per T e, tenendo conto della [109], otteniamo:

$$Tds = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv = c_v dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$$

Per la [103], eliminando la derivata della grandezza di stato interna del sistema, si può allora scrivere:

$$Tds = c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad [111]$$

Questa equazione è detta **1° equazione dell'entropia** e lega Tds ai differenziali della temperatura e del volume specifico. Allo stesso modo possiamo procedere supponendo che sia: $s = s(T, p)$ per cui differenziando si ottiene:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp$$

Moltiplicando ambo i membri per T e tenendo conto della [104] per eliminare la derivata della variabile interna si ha:

$$Tds = c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad [112]$$

detta **2° equazione dell'entropia** e lega il differenziale Tds ai differenziali della temperatura e della pressione.

4.16 FORMA DIFFERENZIALE DELL'ENERGIA INTERNA

Vogliamo adesso trovare una forma generalizzata del differenziale dell'energia interna. Fino ad ora, infatti, abbiamo ritenuto du funzione della sola temperatura per i gas ideali (vedi esperienza di Joule). Abbiamo visto con la [95] che è:

$$du = Tds - pdv$$

Allora per la [111] si può scrivere:

$$du = c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv - pdv$$

Ossia ancora:

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad [113]$$

Questa equazione lega l'energia interna alla temperatura ($c_v dT$) e al volume specifico. Per un fluido ideale, utilizzando l'equazione di stato $pv = RT$, si ottiene:

$$\left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] = T \frac{R}{v} - p = p - p = 0$$

e quindi si ritorna nella sola dipendenza dell'energia interna dalla temperatura. In genere, però, il termine:

$$\left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] = p_i \quad [114]$$

è diverso da zero e si identifica con la *pressione interna* del fluido detta anche *pressione di Amagat*.

Si vedrà più avanti (§6) l'equazione di *Van der Waals* per i fluidi reali che qui si trascrive per un kg di fluido:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad [115]$$

Le costanti a , b ed R sono caratteristiche del fluido considerato. Possiamo vedere facilmente il significato del termine a/v^2 . Infatti applicando la [114] alla [115] si ottiene:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$p_i = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] = T \frac{R}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2}$$

Quindi si tratta di una *pressione interna* del gas reale.

4.17 FORMA DIFFERENZIALE DELL'ENTALPIA

Analogamente a quanto fatto per l'energia interna possiamo ora derivare una forma generalizzata per il differenziale dell'entalpia. Infatti dalla [96] si ha. Per la [112]:

$$dh = Tds + vdp = c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp + vdp$$

ovvero, ordinando i termini:

$$dh = c_p dT - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp \quad [116]$$

che lega l'entalpia sia alla temperatura che al volume e alla pressione. Il termine in parentesi quadra è chiaramente nullo nel caso di gas ideali, come si può facilmente dimostrare mediante l'equazione caratteristica $pv = RT$.

Per un gas reale questo termine assume un valore diverso da zero, come si vedrà a proposito dell'effetto *Joule - Thompson* (vedi §6.1).

4.18 RELAZIONE DI MAYER GENERALIZZATA

Dalle due equazioni dell'entropia [111] e [112] possiamo derivare una forma generalizzata dell'equazione di Mayer che lega la differenza dei calori specifici dei fluidi. Eguagliando i secondi membri delle due relazioni si ha, infatti:

$$c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp = c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

Questa eguaglianza dovrà valere per qualunque trasformazione e quindi anche, ad esempio, per una isobara. Ponendo $dv=0$ nella precedente si ottiene:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad [117]$$

Questa equazione è già importante perché lega la differenza dei calori specifici in una forma più generale di quella già vista per i gas ideali ($c_p - c_v = R$).

A secondo membro compare la derivata $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ che è legata ad una caratteristica ben nota dei corpi, il *coefficiente di dilatazione cubica* $\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$. La derivata $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ è piuttosto difficile da calcolare o derivare sperimentalmente.

Si può ovviare all'inconveniente osservando che deve essere, come è noto dall'Analisi Matematica:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -1$$

e quindi è anche:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad [118]$$

Si definisce *modulo di comprimibilità isotermo* $\chi_T = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_p$. Tenendo conto di questi due coefficienti (*proprietà termofisiche dei corpi e quindi perfettamente note sperimentalmente*) si ottiene:

$$c_p - c_v = \frac{\beta^2}{\chi_T} T v \quad [119]$$

che è la relazione cercata. Ovviamente, se ne omette la dimostrazione, per il gas ideale il secondo membro è pari ad R .

4.19 STUDIO ELASTO-TERMOMETRICO E ENERGETICO-CALORIMETRICO DEI CORPI

Lo studio di un corpo passa attraverso la sperimentazione e la conoscenza delle sue proprietà termofisiche. La loro determinazione può impegnare notevoli risorse qualora non ben programmate a causa del grande numero di variabili da prendere in considerazione contemporaneamente.

La *Termodinamica* viene in aiuto in questo fornendo una metodologia corretta che non impegna notevolmente in sperimentazioni ripetitive e spesso superflue.

Lo studio di un corpo avviene in due fasi:

- **Lo studio elasto-termometrico** con il quale si determina il legame funzionale tra le variabili macroscopiche esterne e quindi la funzione caratteristica $f(p, v, T) = 0$.
- **Lo studio energetico-calorimetrico** con il quale si conosce l'andamento delle grandezze microscopiche interne del corpo (u, h, s, f, g). Quest'ultimo studio presenta maggiori difficoltà rispetto al precedente poiché le variabili interne non sono direttamente accessibili sperimentalmente ma debbono essere calcolate mediante relazioni matematiche che legano quest'ultime alle variabili macroscopiche esterne.

Vogliamo ora dimostrare che nota l'equazione caratteristica esterna $f(p, v, T) = 0$ e la conoscenza della funzione $c_p(T)$ per una data pressione allora si possono conoscere tutte le proprietà termofisiche.

Sappiamo che la funzione di *Gibbs* è $g = u + pv - Ts$ che in forma differenziale diviene:

$$dg = -sdT + vdp \quad [120]$$

e pertanto si ha:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v \quad [121]$$

e ancora

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s \quad [122]$$

Integrando la [121] si ottiene:

$$g(p, T) = \int_{p_0}^p v dp + \gamma(T) \quad [123]$$

ove $\gamma(T)$ è una funzione incognita, avendo integrato in p , della sola temperatura T .

In questa equazione $\int_{p_0}^p v dp$ si può calcolare una volta nota la funzione caratteristica elasto-termometrica $f(p, v, T) = 0$. La funzione $\gamma(T)$ può facilmente essere determinata osservando che ponendo $p = p_0$ la [123] fornisce:

$$\gamma(T) = g(p_0, T) \quad [124]$$

e quindi il significato di $\gamma(T)$ è perfettamente noto. Il calore specifico a pressione costante è definito come:

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \quad [125]$$

e pertanto, tenendo conto della [122], si ha:

$$c_p = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p \quad [126]$$

Ponendo $p = p_0$ e tenendo conto della [124] si ottiene:

$$c_{p_0}(T) = -T \left(\frac{\partial^2 \gamma(T)}{\partial T^2} \right)_{p_0} \quad [127]$$

Se allora potessimo conoscere, mediante misure termometriche, l'andamento della funzione $c_{p_0}(T)$ allora la precedente relazione potrebbe essere integrata due volte ottenendo:

$$\gamma(T) = - \int dT \int \frac{c_{p_0}(T)}{T} dT + AT + B \quad [128]$$

ove A e B sono due costanti di integrazione arbitrarie.

Nota $\gamma(T)$ si può risolvere pienamente la [123] e quindi conoscere l'andamento di $g(p, T)$ a meno di un termine lineare $AT + B$, come ci aspettava data la definizione di g come combinazione lineare di due funzioni di stato u (o anche h) ed s .

Una volta nota $g(p, T)$ applicando la [126] si può conoscere l'andamento di $c_p(p, T)$. Quindi, risolvendo la [125], si può conoscere $s(p, T)$ e da questa l'energia interna $u(p, T) = g(p, T) - pv - Ts$ e così via per tutti i potenziali termodinamici, mediante le equazioni di Maxwell.

Esempio di studio Energetico – Calorimetrico

Applichiamo quanto sopra sviluppato allo studio di un corpo di cui si conosca l'equazione caratteristica elasto-termometrica che è:

$$pv = RT \quad [129]$$

e si sappia, inoltre, che ad una data pressione p_0 il calore specifico sia costante con la temperatura:

$$c_{p_0}(T) = c_{p_0} \quad [130]$$

Applicando la [128] si ottiene:

$$\gamma(T) = -c_{p_0} \int dT \int \frac{dT}{T} + AT + B = -c_{p_0} \int \log T dT + AT + B$$

Pertanto risolvendo l'integrale si ha:

$$\gamma(T) = -c_{p_0} T (\log T - 1) + AT + B \quad [131]$$

Nota $\gamma(T)$ applicando la [123] si ottiene:

$$g(p, T) = \int_{p_0}^p v dp + \gamma(T) = RT \log\left(\frac{p}{p_0}\right) - c_{p_0} T (\log T - 1) + AT + B$$

ossia, riordinando i termini:

$$g(p, T) = RT \log p - c_{p_0} T \log T + A'T + B'$$

ove A' e B' sono sempre costanti arbitrarie di integrazione.

Adesso possiamo conoscere l'andamento del calore specifico $c_p(p, T)$ applicando la [126]. Si ottiene:

$$c_p(p, T) = -T \left(\frac{\partial^2 g(p, T)}{\partial T^2} \right)_p = -T \left(\frac{\partial(R \log p) - c_{p_0} \log T - c_{p_0} - A'}{\partial T} \right)_p = c_{p_0}$$

Pertanto il corpo in esame ha calore specifico costante non solo alla pressione p_0 ma a tutte le pressioni. Applicando la [121] si ha:

$$\left(\frac{\partial g(p, T)}{\partial p} \right)_T = v = \left(\frac{\partial \left(RT \log\left(\frac{p}{p_0}\right) - c_{p_0} T (\log T - 1) + AT + B \right)}{\partial p} \right)_T = \frac{RT}{p}$$

e quindi si ritrova valida la relazione caratteristica $pv = RT$.

Se applichiamo la [122] si ottiene l'espressione dell'entropia:

$$s(p, T) = - \left(\frac{\partial g(p, T)}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial \left(RT \log\left(\frac{p}{p_0}\right) - c_{p_0} T (\log T - 1) + AT + B \right)}{\partial T} \right)_p$$

ossia:

$$s(p, T) = -R \log\left(\frac{p}{p_0}\right) + c_{p_0} (\log T - 1) + c_{p_0} = R \log \frac{p_0}{p} + c_{p_0} \log T + A$$

Nota la $s(p, T)$ si ha infine l'espressione dell'energia interna:

$$u = g(p, T) - pv - sT = RT \log p - c_{p_0} T \log T + A'T + B' - pv - \left(R \log \frac{p_0}{p} + c_{p_0} \log T \right) T$$

che, tenuto conto della relazione di Mayer generalizzata [117] e dell'equazione caratteristica diviene:

$$u(p, T) = c_v T + B' \quad [132]$$

Pertanto la sostanza qui esaminata è il *gas perfetto* più volte studiato nei capitoli precedenti.

Questo esempio vuole confermare quanto già noto in precedenza e cioè che le ipotesi di conoscenza delle due equazioni caratteristiche [129] e [130] portano alla [132] e quindi alla piena definizione del comportamento termodinamico della sostanza.

Quanto sopra dimostrato ci dice anche che *un fluido ideale ha calore specifico costante a qualunque pressione* e che le due definizioni sono biunivoche: *fluido ideale \Rightarrow calore specifico a pressione costante invariante con la pressione e viceversa.*

5 EXERGIA

Si introduce ora il concetto di **exergia** di una trasformazione termodinamica: essa é **il lavoro massimo ottenibile nella trasformazione**. Nel caso di una macchina termica l'**exergia** é data dalla relazione del **lavoro massimo** già vista in quanto il lavoro massimo lo si può ottenere solo con la macchina di *Carnot*. Se consideriamo una massa termica a temperatura iniziale T_1 si dimostra che l'**exergia** é data dalla seguente relazione:

$$\Delta e = h_2 - h_1 - T_o(s_2 - s_1) \quad [133]$$

ove con e si é indicata l'**exergia specifica** (misurata in J/kg), con s l'entropia specifica (misurata in $J/K\cdot kg$) e con T_o si é indicata la temperatura dell'ambiente (detta anche *stato di riferimento*).

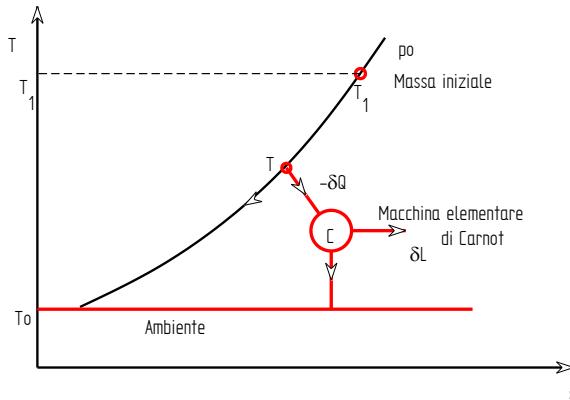


Figura 38: Exergia di una massa a temperatura T_1

Infatti supponendo che la massa abbia temperatura iniziale T_1 e che si trovi alla pressione p_0 dell'ambiente, il massimo lavoro che possiamo ottenere dall'energia termica posseduta da questa è dato da una macchina elementare di Carnot che, istante per istante e quindi a temperatura variabile da T_1 a T_0 , trasformi il calore ceduto dalla massa δQ (*negativo perché uscente*) in lavoro δL . Abbiamo, allora, per una trasformazione che porti la massa da T_1 a T_0 il lavoro massimo:

$$L_{\max} = \Delta e = \int_{T_1}^{T_0} -\delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$$

Sviluppando l'integrale a secondo membro si ha:

$$\Delta e = \underbrace{\int_{T_1}^{T_0} -\delta Q}_{\text{Lungo l'isobara } p_0} + T_0 \int_{T_1}^{T_0} \frac{\delta Q}{T}$$

Poiché lungo l'isobara p_0 si ha $\delta Q = dh$ allora, ricordando la definizione di entropia⁵⁶ si ha:

$$\Delta e = h_1 - h_0 - T_0(s_1 - s_0)$$

che è la [133]. Analogo risultato⁵⁷ si ottiene se la pressione iniziale è diversa da quella ambiente p_0 e pertanto se la variazione Δe non dipende dal percorso seguito essa è una *grandezza di stato*. L'exergia della massa viene detta **exergia di sistema**. Anche l'**exergia**, per quanto appena dimostrato, é un **potenziale termodinamico** e dipende solo dagli stati iniziali (1) e finali (2) della trasformazione. Si definisce **rendimento exergetico** il rapporto fra l'**exergia ottenuta** e l'**exergia spesa** in una trasformazione termodinamica. Lo studio in chiave **exergetica** delle trasformazioni termodinamiche é relativamente recente (*circa trenta anni*) e rappresenta il nuovo modo di vedere le cose non più legate ai rendimenti energetici. Un esempio può chiarire quanto sopra detto.

⁵⁶ Stiamo qui supponendo il processo reversibile.

⁵⁷ Si lascia all'Allievo la semplice dimostrazione di questa affermazione.

Si consideri il processo di combustione che avviene in una caldaia domestica per produrre acqua calda per il riscaldamento: viene bruciato gasolio ad una temperatura di circa 1600 °C per ottenere acqua calda a circa 80 °C. In termini energetici si definisce il rendimento di caldaia come il rapporto fra il calore prodotto e quello trasferito all'acqua.

In questo modo si ottengono valori assai elevati e oggi vicini al 94-96%, nel senso che il 94-96% dell'energia ottenuta dalla combustione viene ceduta all'acqua mentre il 6-4% viene perduta con i fumi. Ben diverso è il discorso dal punto di vista *exergetico*. Noi bruciamo gasolio ad una temperatura di circa 1600 °C per riscaldare acqua ad una temperatura di 80°C.

L'*exergia* della fiamma a 1600 °C è molto elevata perché la sua temperatura è elevata rispetto all'ambiente (*assunto a 20°C*) mentre quella dell'acqua a 80°C è bassa perché la sua temperatura è prossima a quella ambiente. Considerando la caldaia uno scambiatore di calore isolato adiabaticamente il rendimento exergetico, rapporto fra il rendimento exergetico per una macchina di *Carnot* che opera fra 80°C e 20°C ed una macchina di *Carnot* che opera fra le temperature di 1600°C e 20°C, vale:

$$\eta_{\text{exergetico}} = \frac{1 - \frac{20 + 273}{80 + 273}}{1 - \frac{20 + 273}{1600 + 273}} = 0.201$$

Pertanto produrre l'acqua a 80°C mediante fiamma a 1600 °C significa utilizzare solo 20% di quello che, invece, potrebbe essere ottenuto se utilizzassimo il calore direttamente alla temperatura di 1600 °C. Con temperatura di fiamma di 2000 °C si avrebbe un rapporto di circa il 19.5%.

Dunque quotidianamente noi commettiamo un *assurdo termodinamico* bruciando un combustibile *nobile* (*che potrebbe essere più convenientemente utilizzato per produrre lavoro nei motori delle auto o nelle centrali elettriche*) ad alta temperatura per utilizzare l'acqua riscaldata ad una temperatura di 80 °C, ridicola rispetto a quella di fiamma.

Questi sprechi energetici che oggi tutti egoisticamente ed ipocritamente tolleriamo saranno rimpianti dai nostri figli che troveranno sempre meno risorse pregiate per ottenere energia meccanica in futuro!

5.1 EXERGIA DI UN SISTEMA APERTO STAZIONARIO

Abbiamo già trovato che per un sistema aperto in regime stazionario vale la [6]. Se osserviamo bene quanto essa vuole dirci ci accorgiamo subito che è possibile incorrere in errori gravi. Se annulliamo tutto il primo membro si ha:

$$q - l = 0 \quad [134]$$

ovvero che tutto il calore può trasformarsi in lavoro, cosa che contraddice l'enunciato di *Kelvin* e di *Carnot* del *Secondo Principio* della **Termodinamica**. In realtà la [134] pone in luce solamente quello che il *Primo Principio* ci ha sempre detto: l'*equivalenza metrologica* del calore e del lavoro. Essi sono entrambi forme di energia e quindi si equivalgono. Oggi con il S.I. utilizziamo la stessa unità di misura per l'energia termica e quella meccanica, il *Joule*.

Ben diversamente vanno le cose se teniamo conto non solo di un bilancio ma anche di una trasformazione (*mediante un ciclo termodinamico*) del calore in lavoro. Ciò può e deve essere fatto utilizzando il *Secondo Principio* della *Termodinamica*. Si consideri il generico sistema di Figura 39 che scambia con l'esterno N flussi di massa entranti ed M uscenti, scambia la potenza meccanica L (*Watt*) e i flussi termici (*Watt*) Q₀ con l'ambiente a temperatura T₀, Q₁ con il serbatoio a temperatura T₁, ..., Q_K con il serbatoio a temperatura T_K. Scriviamo l'equazione dell'energia [6] che ora diviene, indicando con il pedice 1 l'ingresso e con il pedice 2 l'uscita e supponendo (*per sola semplicità operativa poiché la sola condizione necessaria è la stazionarietà nel flusso di massa*) che il numero di flussi di massa in uscita sia pari a quello di ingresso:

$$\sum_i^N m_i \left[\left(\frac{w_{i2}^2 - w_{i1}^2}{2} \right) + g(z_{i2} - z_{i1}) + (h_{i2} - h_{i1}) \right] = \dot{Q}_0 + \dot{Q}_1 + \dots + \dot{Q}_K - \dot{L} \quad [135]$$

Per il Secondo Principio possiamo scrivere, integrando la [46], la seguente equazione di bilancio dei flussi di entropia ($W/kg.K$):

$$\sum_1^N \dot{m}_i (s_{i2} - s_{i1}) = \frac{\dot{Q}_0}{T_0} + \frac{\dot{Q}_1}{T_1} + \dots + \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \dots + \frac{\dot{Q}_K}{T_K} + \Delta s_{irr}$$

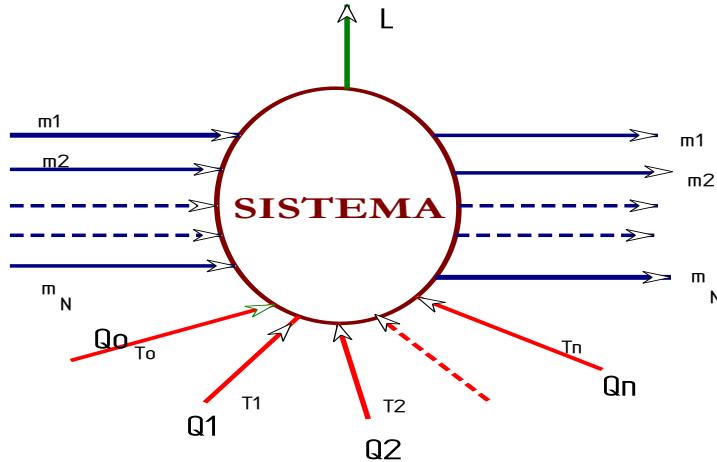


Figura 39: Sistema termodinamico stazionario

Se moltiplichiamo ambo i membri di quest'ultima equazione per T_0 si ottiene:

$$\sum_1^N \dot{m}_i (s_{i2} - s_{i1}) = \dot{Q}_0 + \frac{\dot{Q}_1}{T_1} T_0 + \dots + \frac{\dot{Q}_j}{T_j} T_0 + \dots + \frac{\dot{Q}_K}{T_K} T_0 + T_0 \Delta s_{irr} \quad [136]$$

Sottraendo membro a membro la [135] e la [136] si ottiene l'equazione (*combinazione lineare delle due precedenti*) nella quale, esplicitando la potenza L ottenuta dal sistema, si ha:

$$\dot{L} = \sum_1^N \left[\left(\frac{w_{il}^2 - w_{i2}^2}{2} \right) + g(z_{il} - z_{i2}) \right] + \sum_1^N [\dot{m}_i (h_{il} - h_{i2}) - T_0 (s_{i1} - s_{i2})] + \dot{Q}_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) + \dots + \dot{Q}_K \left(1 - \frac{T_0}{T_K} \right) - T_0 \Delta s_{irr} \quad [137]$$

Questa equazione contempla sia il *Primo* che il *Secondo Principio* della Termodinamica e quindi non porta agli errori discussi all'inizio del paragrafo. Si osserva, infatti, che la potenza ottenuta si compone (vedi il secondo membro) di tutti i termini meccanici (*variazioni energia cinetica e potenziale fra ingresso e uscita del fluido di lavoro*), dei termini entalpici modificati secondo la [133] (*exergia di sistema*) e delle potenze ottenute dalla trasformazione delle quantità di calore, Q_j , (*trasformate mediante macchine di Carnot operanti fra le temperature dei rispettivi serbatoi, T_j , e l'ambiente esterno a temperatura T_0*) e diminuito della quantità $T_0 \Delta s_{irr}$, cioè dal flusso di *anergia* prodotta dalle irreversibilità del sistema.

Qualora volessimo la massima potenza dovremmo annullare proprio l'anergia per irreversibilità e quindi dovremmo utilizzare trasformazioni *reversibili*. Si vede ancora dalla [137] che il flusso di calore Q_j pesano secondo i fattori $(1-T_0/T_j)$ detti anche *fattori di Carnot*. Quindi si è stabilita una scala di pesatura (*o di valore*) dell'energia termica tramite il fattore di *Carnot*: l'energia termica vale tanto di più quanto maggiore è la sua temperatura di utilizzo, come già accennato in precedenza. La [137] è ricca di applicazioni pratiche e consente di calcolare facilmente il *rendimento exergetico o di secondo ordine* di una qualunque trasformazione.

Caso dei sistemi chiusi

Se il sistema termodinamico considerato è chiuso e quindi non si hanno portate di massa entranti ed uscenti allora la [137] si riduce alla:

$$\dot{L} = \dot{Q}_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) + \dots + \dot{Q}_K \left(1 - \frac{T_0}{T_K} \right) - T_0 \Delta s_{irr}$$

che fornisce il lavoro utile nel caso di sorgenti multiple di energia termica. Se le sorgenti divengono solo due, T_1 e T_0 , allora si ha:

$$L = Q_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) - T_0 \Delta s_{irr} \quad [138]$$

Questo risultato era facilmente prevedibile: una macchina reale che opera fra le stesse temperature di una macchina di *Carnot* produce un lavoro utile L minore di quest'ultima. La differenza sta proprio nella produzione di anergia per irreversibilità, $T_0 \Delta s_{irr}$. Ciò significa che abbiamo due tipi di problemi con i cicli reali:

- non utilizzando le trasformazioni di *Carnot* (*due isoterme e due isoentropiche*) esse hanno sempre rendimenti termodinamici inferiori a quello del *Carnot* corrispondente;
- essendo i cicli reali attuati mediante trasformazioni *non reversibili* si hanno sempre produzioni di *irreversibilità* che producono anergia e quindi perdita del lavoro utile.

Caso di sistemi senza scambi di energia con l'esterno

Se annulliamo nella [137] gli scambi di calore con i serbatoi esterni e ci riferiamo all'unità di massa (*dividendo per la portata totale di massa*) si ottiene la relazione:

$$L = \frac{w_1^2 - w_2^2}{2} + g(z_1 - z_2) + h_1 - h_2 - T_0(s_1 - s_2) - T_0 \Delta s_{irr} \quad [139]$$

Se trascuriamo i termini meccanici (*soltamente piccoli rispetti a quelli termici tranne nei casi in cui si abbiano forti variazioni di quota o di velocità del fluido*) si ottiene la relazione:

$$L = h_1 - h_2 - T_0(s_1 - s_2) - T_0 \Delta s_{irr} \quad [140]$$

Questa equazione ci dice una massa di fluido che si evolve, lungo ***qualunque trasformazione termodinamica***, dallo stato 1 allo stato 2 produce un lavoro utile pari alla variazione di entalpia diminuita del prodotto $T_0(s_1 - s_2)$ e dell'energia di irreversibilità $T_0 \Delta s_{irr}$. Qualora la trasformazione sia reversibile si ha:

$$L = h_1 - h_2 - T_0(s_1 - s_2)$$

che coincide formalmente con la [133]. Si sottolinea il fatto che l'*exergia di sistema* Δe è indipendente dal tipo di trasformazione seguita per passare dallo stato 1 allo stato 2. Essendo la [133] una combinazione lineare di grandezze di stato è anch'essa una *grandezza di stato*.

Possiamo sempre calcolare la variazione di *exergia di sistema* mediante la [133] anche se la trasformazione è realmente irreversibile nel qual caso è, ovviamente:

$$L = \Delta e - T_0 \Delta s_{irr}$$

5.2 TEOREMA DI GOUY STODOLA

Per un sistema irreversibile l'equazione dell'exergia prima ricavata vale:

$$\dot{L} = \sum_i^N \left[\left(\frac{w_{i1}^2 - w_{i2}^2}{2} \right) + g(z_{i1} - z_{i2}) \right] + \sum_i^N [\dot{m}_i(h_{i1} - h_{i2}) - T_0(s_{i1} - s_{i2})] + \dot{Q}_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) + \dots + \dot{Q}_K \left(1 - \frac{T_0}{T_K} \right) - T_0 \Delta \dot{s}_{irr}$$

Per un sistema reversibile questa si trasforma, eliminando le irreversibilità, nella seguente:

$$\dot{L}_{rev} = \sum_i^N \left[\left(\frac{w_{i1}^2 - w_{i2}^2}{2} \right) + g(z_{i1} - z_{i2}) \right] + \sum_i^N [\dot{m}_i(h_{i1} - h_{i2}) - T_0(s_{i1} - s_{i2})] + \dot{Q}_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) + \dots + \dot{Q}_K \left(1 - \frac{T_0}{T_K} \right)$$

Sottraendo membro a membro queste due equazioni si trova l'importante relazione:

$$\dot{L}_{perso} = \dot{L}_{rev} - \dot{L} = T_0 \Delta \dot{s}_{irr} \geq 0 \quad [141]$$

Che costituisce l'espressione del *Teorema di Gouy Stodola*.

Si osservi subito che:

- Il Teorema di Gouy – Stodola è totalmente generale; non sono state fatte ipotesi di stazionarietà del processo.
- Tutte le equazioni scritte finora valgono sia per processi diretti (con produzione di lavoro), sia per processi inversi (con assorbimento di lavoro).
- I termini che compaiono nella [141] hanno il seguente significato:

L lavoro scambiato dal sistema con l'esterno nel corso del processo;

L_{rev} lavoro scambiabile dal sistema con l'esterno in assenza di irreversibilità;

L_{perso} exergia distrutta nel corso del processo.

- Le equazioni scritte fino ad ora valgono per un determinato volume di controllo: tutte le equazioni fin qui illustrate sono pertanto utilizzabili per valutare l'irreversibilità che si determina in una qualsivoglia porzione del sistema.
- Le equazioni di conservazione riguardano grandezze termodinamiche di tipo estensivo: consentono cioè di calcolare quantità additive; in altre parole, è possibile sommare le energie, le exergie, le entropie di sottovolumi di un volume di controllo per ottenere le corrispondenti grandezze riferite al volume complessivo. Questa proprietà risulta molto interessante, in quanto consente di suddividere, ad esempio, un impianto nei suoi componenti, per andare a valutare i singoli contributi alla perdita di lavoro complessiva del sistema.

Il lavoro perso (in termini di energia, in Joule) nel corso di un processo tra l'istante iniziale 0 e l'istante generico τ :

$$L_{perso} = \int_0^\tau \dot{L}_{perso} \cdot d\tau = L_{rev} - L = T_0 \Delta s_{irr}$$

5.3 COSTRUZIONE DI BOSNIAKOVIC PER L'EXERGIA

Data l'importanza pratica della [133] si fa qui cenno ad una costruzione grafica detta di *Bosniakovic*. Si ricordi che in base alla [34] si ha:

$$\delta q = dh - vdp \quad [34]$$

Potendo sostituire $\delta q = Tds$ si ottiene la relazione:

$$Tds = dh - vdp \quad [142]$$

valida sempre poiché lega valori di stato e quindi indipendenti dal tipo di trasformazione. Dalla [142] si deduce anche:

$$T = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p \quad [143]$$

Quindi il calcolo della temperatura nel piano entalpico di *Mollier* si effettua calcolando la tangente trigonometrica della tangente geometrica nel punto desiderato lungo l'isobara che passa per esso. Con riferimento alla Figura 40 si tracci la isobara ambiente, p_0 , e su di essa si determini il punto ambiente 0 (*indicato con la lettera A in figura*). Si voglia adesso calcolare l'exergia del punto 1: dimostriamo facilmente che il segmento $\overline{12}$ è proprio l'exergia $\Delta e = h_1 - h_0 - T_0(s_1 - s_0)$.

Si vede, infatti, che valgono le seguenti relazioni geometriche (punto A coincidente con il punto 0 di riferimento):

$$\overline{12} = \overline{13} - \overline{23} = (h_1 - h_0) - (h_2 - h_3) = (h_1 - h_0) - \overline{03} \cdot \operatorname{tag} \alpha = (h_1 - h_0) - T_0(s_1 - s_0)$$

Quindi il segmento $\overline{12}$ è l'*energia utilizzabile* di una massa di fluido nelle condizioni 1. Si intuisce come i punti al di sopra della retta ambiente hanno *exergia positiva* mentre quelli al di sotto di essa hanno *exergia negativa*. Gli anglosassoni, sempre caratteristici nella scelta delle definizioni, chiamano l'ambiente *dead state* cioè letteralmente *stato morto* proprio perché tanto più ci si avvicina ad esso tanto minore è il lavoro utile ottenibile da una massa di fluido.

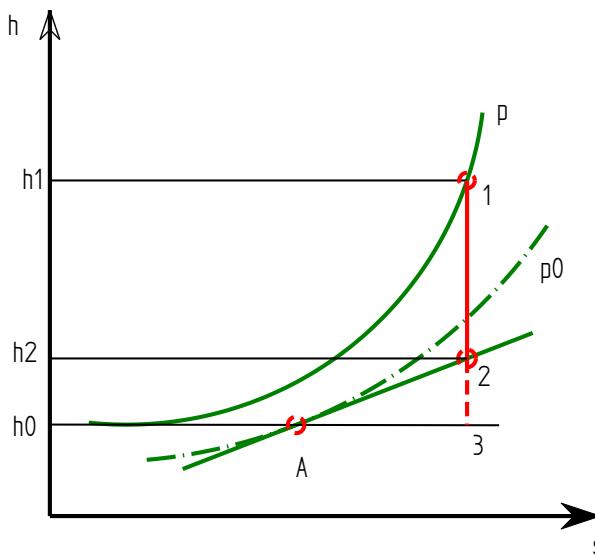


Figura 40: Costruzione di Bosniakovic

5.4 RENDIMENTO EXERGETICO DI ESPANSIONE

Nella Figura 41 si ha la rappresentazione di una espansione ideale e reale nel piano di *Mollier*. Abbiamo già definito, nel §4.13, il *rendimento isoentropico di espansione* e si è detto che nella realtà si ha un maggior lavoro utile per effetto di un recupero parziale di calore generato internamente per attrito.

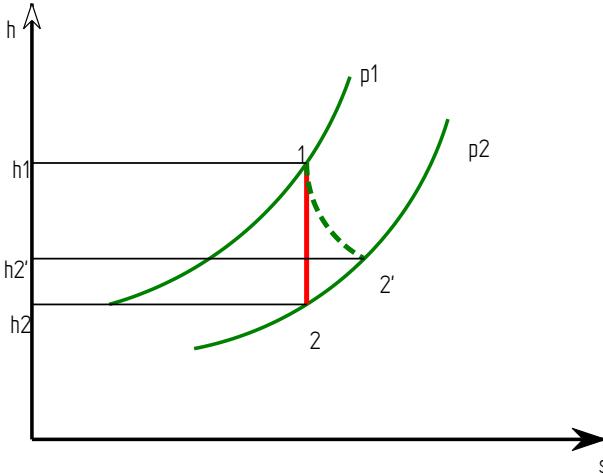


Figura 41: Espansione ideale e reale nel piano (h,s)

Possiamo adesso dimostrare facilmente quanto affermato mediante la definizione del *rendimento exergetico di espansione* definito dalla relazione:

$$\eta_{ex} = \frac{\text{Exergia Ottenuta}}{\text{Exergia Spesa}} = \frac{h_1 - h_{2'}}{e_1 - e_{2'}} \quad [144]$$

Ricordando la definizione [133] si può scrivere che la perdita di exergia vale (exergia spesa meno exergia ottenuta):

$$\Delta e = e_1 - e_{2'} - (h_1 - h_{2'}) = T_o (s_{2'} - s_1) \quad [145]$$

e pertanto la perdita di exergia è pari alla produzione di anergia, essendo T_0 la temperatura ambiente. Se utilizziamo la costruzione di *Bosniakovic* si può meglio vedere in quale rapporto è il rendimento exergetico rispetto al rendimento isoentropico dato dalla [93].

In Figura 42 si ha la rappresentazione della costruzione di *Bosniakovic* per il calcolo del rendimento exergetico di espansione. Il lavoro tecnico reale è pari al segmento AC, il lavoro ideale al segmento AB mentre la differenza di exergia spesa è pari al segmento AD. Pertanto si ha:

$$\eta_{ex} = \frac{AC}{AD} > \frac{AC}{AB}$$

e quindi il rendimento exergetico è maggiore del rendimento isoentropico AC/AB.

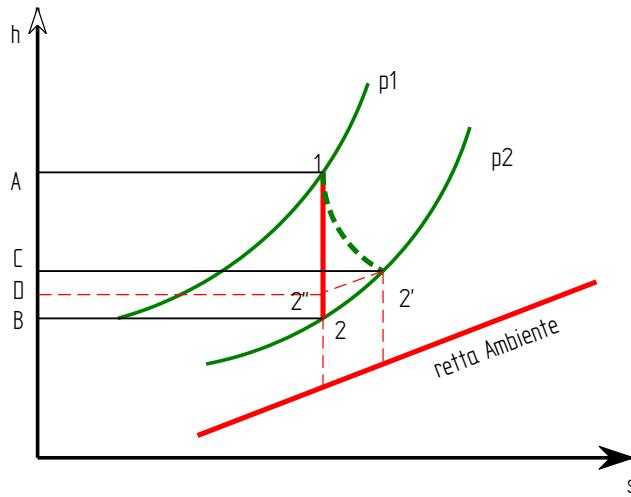


Figura 42: Costruzione di Bosniakovic per il rendimento exergetico

5.5 RENDIMENTO EXERGETICO DI COMPRESSIONE

Analogamente a quanto abbiamo fatto per l'espansione possiamo definire il *rendimento exergetico di compressione* dato dal rapporto:

$$\eta_{ex} = \frac{\text{Exergia - Ottenuta}}{\text{Exergia - Spesa}} = \frac{e_2 - e_1}{h_2 - h_1} \quad [146]$$

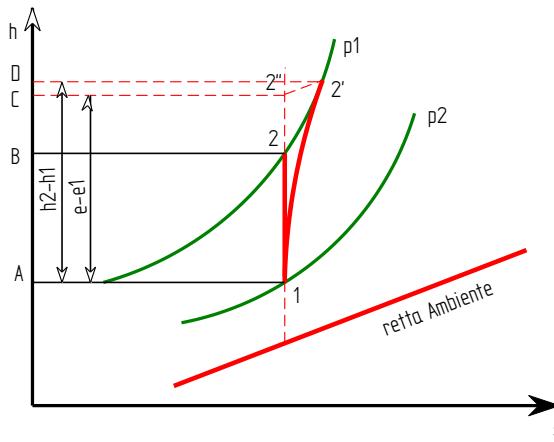


Figura 43: Costruzione di Bosniakovic per il rendimento exergetico di compressione

In Figura 43 si ha la rappresentazione sul piano di Mollier dell'espansione reale e della costruzione di *Bosniakovic* ad essa relativa. Con il simbolismo di figura si ha:

$$\eta_{ex} = \frac{e_2 - e_1}{h_2 - h_1} = \frac{AC}{AD} > \frac{AB}{AD}$$

Utilizzeremo i concetti sopra esposti parlando dei cicli termodinamici reali.

5.6 IL FATTORE DI QUALITÀ, FQ

Per caratterizzare una fonte di energia si utilizza il *fattore di qualità*, FQ , che misura la parte di exergia contenuta nella quantità totale di energia. Per l'energia elettrica e meccanica $FQ=1$ mentre per l'energia termica vale il *fattore di Carnot* ($1-T_0/T$) che esprime il grado di conversione ideale di una sorgente di calore in lavoro utile (*cioè la sua exergia*).

In Figura 44 si ha l'andamento del *Fattore di Carnot* in funzione della temperatura della sorgente calda rispetto ad un ambiente a 300 K. Si comprende bene, dall'osservazione di questa figura, come FQ tenda a zero quando ci si avvicina all'ambiente (*dead state*) mentre cresce molto quanto più alta è la temperatura della sorgente.

Noto il fattore di qualità FQ si può calcolare l'exergia ottenibile dalla semplice relazione:

$$e = FQ \cdot h \quad (147)$$

ove con h si è indicata l'entalpia specifica (kJ/kg) della fonte considerata.

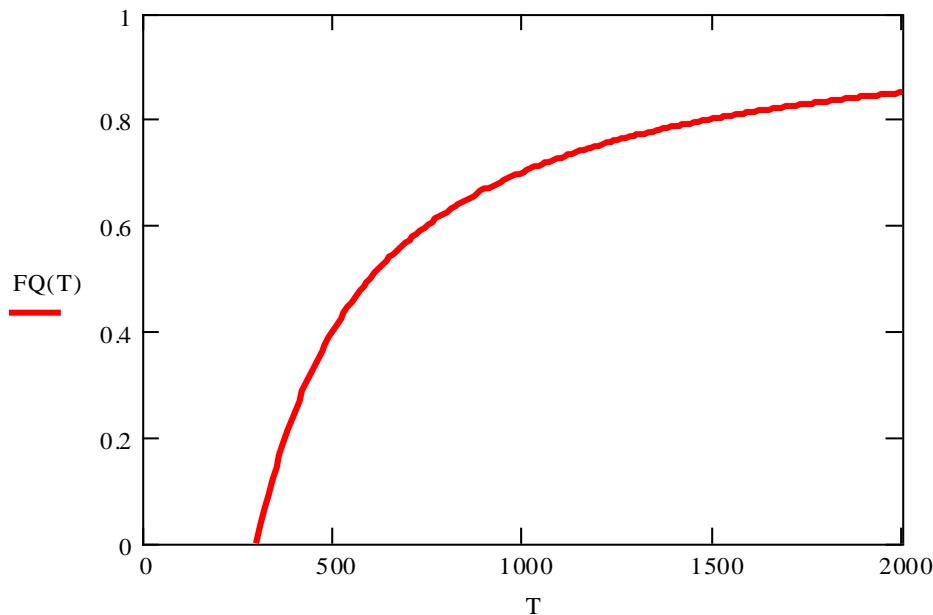


Figura 44: Andamento del Fattore di Carnot

5.7 ESPRESSIONI DEI RENDIMENTI ENERGETICI ED EXERGETICI

Se consideriamo una macchina che produrre una potenza elettrica E ed una termica Q utilizzando una fonte di energia primaria $C=m \cdot (p.c.i.)$, con m quantità di combustibile avente potere calorifico inferiore *p.c.i.*, si definisce rendimento *energetico* della cogenerazione:

$$\eta = \frac{E+Q}{m \cdot p.c.i} = \frac{E+Q}{C} = \eta_E + \eta_T \quad (148)$$

ove η_E ed η_T sono i rendimenti elettrici e termici ciascuno riferito alla stessa quantità di energia primaria C.

L'exergia del combustibile è definita come *il lavoro massimo ottenibile in un sistema termodinamico aperto in regime permanente con possibilità di scambio termico solo con l'ambiente esterno, sede di una reazione di ossidazione completa (mediante operazioni reversibili) dell'unità di massa del combustibile con aria comburente, i reagenti entrando nel sistema a temperatura e pressione ambiente ed i prodotti della combustione uscendo dal sistema ancora a temperatura e pressione ambiente, ed in equilibrio chimico con l'ambiente esterno*.

Ai fini pratici l'exergia del combustibile è quasi coincidente con il suo *p.c.i.*

Nella seguente tabella si ha il rapporto $e/p.c.i$ di alcuni combustibili.

Combustibile	e/pci
Monossido di Carbonio, CO	0,97
Idrogeno, H ₂	0.985
Metano, CH ₄	1.035
Etano, C ₂ H ₆	1.046
Etilene, C ₂ H ₄	1.028
Acetilene, C ₂ H ₂	1.007
Gas Naturale	1.04
Coke	1.05
Carbone	1.06
Torba	1.16
Oli combustibili	1.04

Tabella 13: Rapporto exergia-potere calorifico inferiore per alcuni combustibili

L'exergia totale di una massa m di combustibile può, in prima approssimazione, essere posta pari :

$$e_{combustibile} = m_{combustibile} \cdot pci \quad (149)$$

Il rendimento *exergetico* può essere posto nella forma:

$$\eta_{exergetico} = \frac{E \cdot FQ(E) + Q \cdot FQ(T)}{m_{combustibile} pci} = \eta_E + \eta_T FQ(T) \quad (150)$$

ove si è posto, come già osservato, $FQ(E)=1$. Si osservi che in questa espressione si suppone che l'exergia del vapore o dell'acqua calda sia riferita a quella ambiente (*che è nulla*).

Se ci si riferisce ad un circuito chiuso con acqua di ritorno a temperatura diversa da quella ambiente allora occorre valutare correttamente l'exergia del flusso di calore come differenza fra il flusso entrante e quello uscente dal sistema e cioè:

$$\eta_{exergetico} = \frac{E + m_{H_2O} [(h_{entrante} - h_{uscente}) - T_0 (s_{uscente} - s_{entrante})]}{m_{combustibile} pci} \quad (151)$$

Si vedrà nel prosieguo una applicazione di quanto sopra detto con lo studio del *Diagramma di Sunkey* per le centrali a vapore.

6 I FLUIDI REALI

Il fluido *ideale* studiato nei paragrafi precedenti fornisce uno strumento di analisi termodinamica facile perché consente di scrivere come *equazioni* le relazioni matematiche sin qui viste. Nella realtà i fluidi reali si comportano diversamente dai *fluidi reali* per effetto dell'attrito interno. Gli atomi (o le molecole) hanno dimensioni piccole ma finite e non più nulle come si ipotizza per il fluido ideale. Per sapere di quanto i fluidi reali si discostano da quelli idealì si possono esaminare le curve di *Amagat* realizzate a metà dell'ottocento e che sono state alla base di tutti gli sviluppi della *Termodinamica*. Se si esaminano le isoterme per un fluido reale si osserva che esse hanno un andamento regolare al diminuire della temperatura fino a quando viene raggiunto un valore, detta *temperatura critica*, per il quale l'isoterma presenta un flesso a tangente verticale. I valori delle grandezze di stato in corrispondenza del flesso sono detti *critici* e quindi si ha una *pressione critica* ed un *volume critico* per ciascun gas reale. Il rapporto fra i valori di p, v, T e i corrispondenti P_c, v_c, T_c sono detti *valori ridotti* e sono utilizzati per tracciare le curve di *Amagat* in modo indipendente dal fluido, come rappresentato in Figura 45.

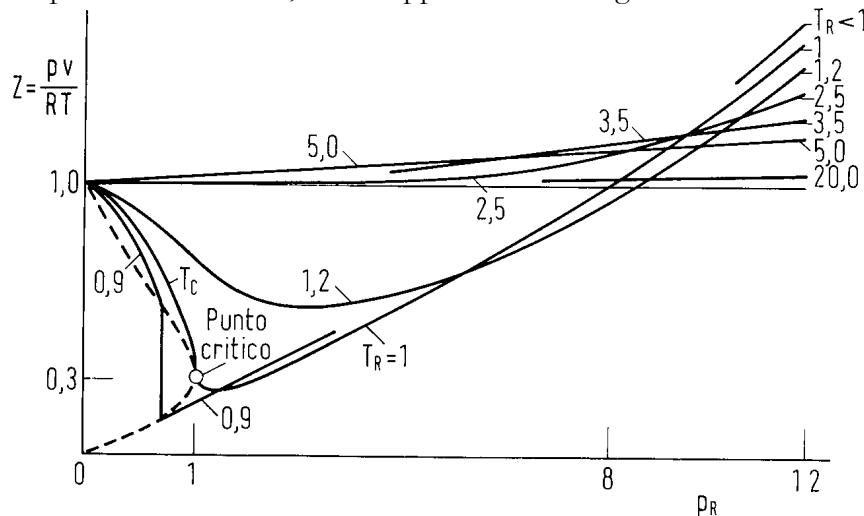


Figura 45: Curve di Amagat per i gas reali

In ordinate si ha il *fattore di comprimibilità* del gas ($z = \frac{pv}{RT}$) mentre in ascissa si ha la *pressione ridotta*.

Le curve sono parametrizzate in funzione della temperatura ridotta T/T_c . Si possono fare le seguenti osservazioni:

- Al tendere a zero della pressione ridotta ($p_r = p/p_0$) tutte le curve tendono ad 1 che è il valore del fattore di comprimibilità del gas ideale. Pertanto a bassa pressione i gas reali si comportano spesso in modo assai vicino ai gas ideali e quindi l'uso dell'equazione caratteristica $pv = RT$ può essere fatto con buona approssimazione;
- Si definisce *isoterma di Boyle* l'isoterma avente pendenza nulla per $p_r=0$. Si può osservare dalla Figura 45 che questa si ha per $T_r=2.5$. Al disopra di questa isoterma si hanno fattori di comprimibilità sempre maggiori di 1;
- Per $p_r>1$ si hanno ancora fattori di comprimibilità maggiori di 1 mentre per valori inferiori si hanno valori di $z<1$. Oltre $p_r=12$ si hanno valori di z ordinati, cioè tanto meno discosti dal valore $z=1$ quanto più è alta la temperatura ridotta. Pertanto per valori di $p_r>12$ il comportamento di un gas reale si avvicina a quello dei gas idealì quanto maggiore è la loro temperatura ridotta;
- Nella zona ove $z<1$ il gas reale ha volume specifico minore di quello ideale e ciò a causa delle attrazioni molecolari o comunque delle azioni interne al gas;
- Nella zona ove $z>1$ predominano le forze di repulsione e quindi il volume specifico dei gas reali è maggiore di quello dei gas idealì.

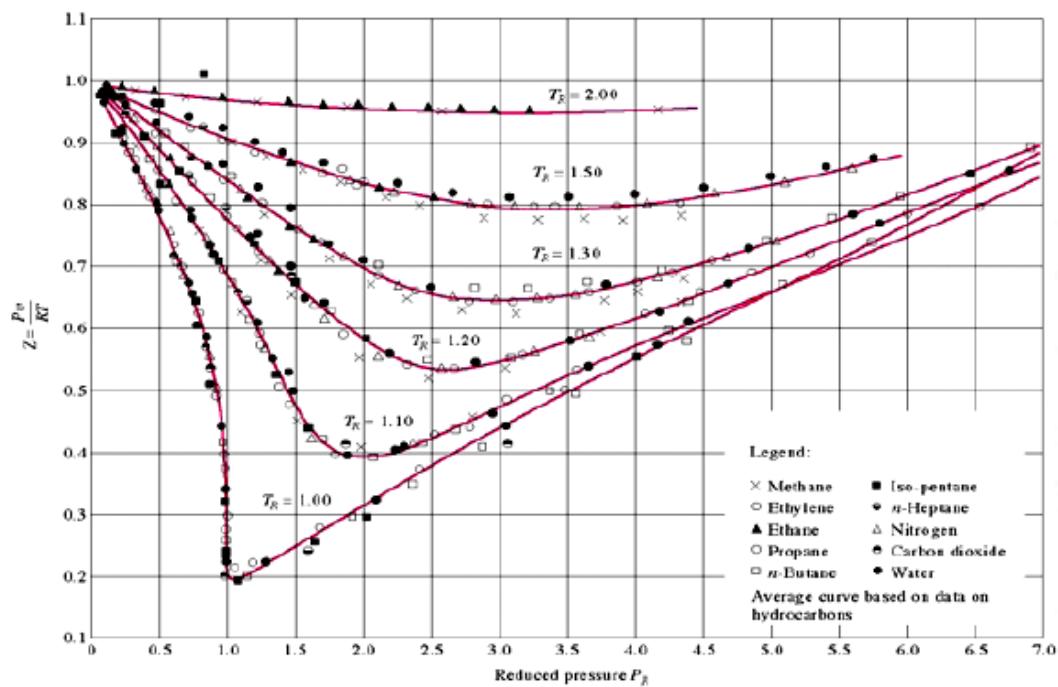


Figura 46: Curve di Amagat per alcuni gas reali

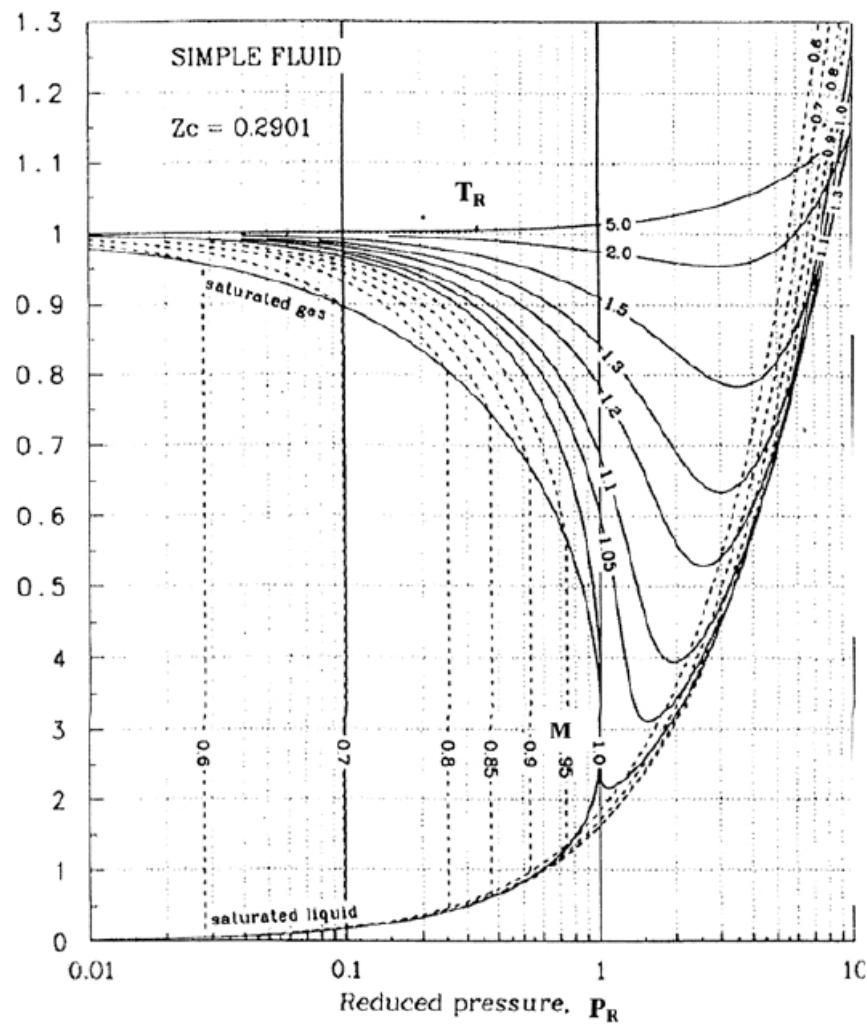


Figura 47: Curve di Amagat per valori delle grandezze ridotte

Per descrivere il comportamento esterno (*elasto-termometrico*) di un gas reale si può pensare di utilizzare un'*equazione caratteristica* così come si è fatto per gas ideale. Fin dall'inizio degli studi termodinamici ci si è sforzati di trovare un'equazione che potesse descrivere il gas reale su tutto il campo della sua esistenza.

Nella realtà questo sforzo contrasta con il comportamento dei fluidi reali. Essi, infatti, cambiano di fase e nessuna equazione di stato ne prevede il comportamento. I gas al di sotto della temperatura critica possono essere condensati per semplice compressione, come si vedrà nel capitolo dedicato ai vapori, e in vicinanza dei punti di cambiamento di stato nessuna equazione con pretese di validità generale risulta valida. Si indicheranno nel prosieguo alcune equazioni di stato più frequentemente utilizzate. Si osservi, però, che nella pratica si utilizzano equazioni di validità più ridotta, dette *equazioni a zone*, e capaci di descrivere il comportamento reale dei fluidi con una precisione maggiore. I manuali specializzati riportano queste equazioni a zone o i diagrammi di stato dei vari fluidi che sostituiscono in tutto le equazioni di stato.

Equazione di Van der Waals

Le particelle elementari esercitano una forza di attrazione reciproca o verso le particelle dei contenitori. In conseguenza di esse (*si trascurano in questa sede altre considerazioni fisiche, quali l'incremento dei gradi di libertà per oscillazioni sugli assi di collegamento per le molecole poliatomiche, per non complicare il quadro di riferimento*) il volume disponibile per il fluido non è più quello del recipiente ma occorre detrarre il *volume proprio* delle particelle elementari (detto anche *covolume*). Del resto anche se il volume proprio di ciascuna molecola è piccolo il prodotto di una quantità piccola per un numero molto grande quale è il numero di *Avogadro* ($N = 6.03 \cdot 10^{26}$) fornisce valori non più trascurabili.

Oltre al *covolume* occorre tenere presente che alla pressione del fluido va aggiunta anche la *pressione interna* derivante dall'attrazione molecolare fra le particelle. L'equazione di stato del gas ideale si modifica nella seguente, detta *equazione di Van der Waals*:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad [152]$$

La pressione interna $\frac{a}{v^2}$ (detta anche *pressione interna di Amagat*, vedi §4.16) è proporzionale sia al numero di particelle attraenti che attratte e ciascuno di questi è proporzionale alla densità, ovvero all'inverso del volume specifico.

Il coefficiente a dipende dal gas reale considerato ed è riportato nei manuali specializzati. Allo stesso modo il *covolume* b dipende dal tipo di gas. La determinazione delle costanti a e b oltre che di R (*costante del gas e non più costante universale*) viene solitamente effettuata osservando che l'isoterma critica presenta un flesso a tangente orizzontale nel punto critico (vedi Figura 48) e pertanto in questo punto si debbono annullare sia la derivata prima che la derivata seconda: Le condizioni matematiche sono quindi:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T=T_{critica}} = 0$$

e ancora:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T=T_{critica}} = 0$$

Sviluppando i calcoli si ottiene:

$$a = \frac{27 \cdot R^2 T_{cr}}{64 p_{cr}} ; \quad b = \frac{RT_c}{8p_{cr}}$$

Note le proprietà termodinamiche del fluido in corrispondenza del punto critico si possono così determinare i valori delle costanti a e b . Si dimostra che è possibile anche scrivere una equazione universale di *Van der Waals* nella forma:

$$\left(p + \frac{3}{v_R^2} \right) (3v_R - 1) = 8T_R$$

ove con v_R , t_R , p_R si intendono i valori ridotti delle tre grandezze ossia i rapporti di p , v , T con i rispettivi valori critici v_c , p_c , T_c .

La rappresentazione dell'equazione di *Van der Waals* è riportata in Figura 48 per un campo di esistenza in vicinanza del punto critico.

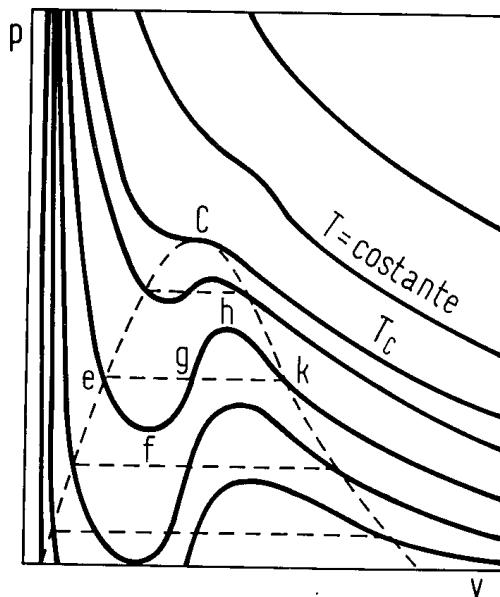


Figura 48: Isoterme di Van der Waals

La generica isotermica al di sotto dell'isoterma critica presenta una andamento oscillante (tratto *efghk*) che non ha riscontro con il comportamento reale dei fluidi. Essi, infatti, presentano lungo il segmento *ek* un cambiamento di stato ebollizione da *e* verso *k* e condensazione da *k* verso *e*). Il fluido di *Van der Waals*, pertanto, non cambia di stato ma presenta solamente delle oscillazioni di pressione e volume che non possono essere accettate termodinamicamente.

Infatti, mentre possiamo ancora riprodurre sperimentalmente i tratti *metastabili of* (*fluido sottoraffreddato*) ed *hk* (*fluido sovrassaturo*), il tratto *fgb* non risulta in alcun modo possibile ed anzi si dimostra che *non può esistere*. Quanto detto dimostra l'impossibilità di considerare in modo affidabile la [152] come *equazione di stato*. Essa può essere utilizzata in modo concreto solo per zone di esistenza lontane dal punto critico. Pertanto l'equazione [152] viene utilizzata solo nella zona di esistenza dei *gas* e non dei liquidi o dei vapori. Esistono altre equazioni per i fluidi reali. Vale la pena osservare che l'utilizzo della [152] per il calcolo delle grandezze di scambio (*lavoro e calore*) nelle trasformazioni reali porta ad avere complicazioni solo di tipo matematico. Il lavoro termodinamico, ad esempio, è sempre dato da $L = \int_1^2 pdv$ ma adesso esplicitare $p(v)$ con l'equazione di *Van der Waals* per la trasformazione termodinamica desiderata è più complesso.

Equazione di Beattie - Bridgeman

Più recentemente (1928) è stata proposta da *Beattie - Bridgeman* una equazione per i fluidi reali con ben cinque costanti sperimentali:

$$p = \frac{R^* T}{\bar{v}^2} \left(1 - \frac{c}{\bar{v} T^3} \right) (\bar{v} - B) - \frac{A}{\bar{v}^2} \quad [153]$$

con R^* costante universale dei gas ($R^* = 8.314 \text{ kPa/(kmol.K)}$). I valori di queste costanti sperimentali sono riportate nei manuali specializzati.

L'equazione [153] può essere utilizzata per fluidi reali non vicini al valore critico e quindi con densità inferiore all'80% di quella corrispondente al punto critico.

Equazione di Benedict – Webb - Rubin

Nel 1940 è stata proposta una nuova equazione con ben otto costanti sperimentali detta equazione di *Benedict – Webb - Rubin*:

$$p = \frac{R*T}{\bar{v}} + \left(B_0 R*T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{bR*T - a}{\bar{v}^3} + \frac{a\alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) e^{-\frac{\gamma}{\bar{v}^2}}$$

Quest'equazione può validamente essere utilizzata per fluidi reali con densità fino a 2.5 volte quella del punto critico ($\rho_c = 1/v_c$).

I valori delle costanti sono riportati in letteratura nei manuali specializzati.

Equazione del Viriale

L'equazione del viriale è la seguente:

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{a(T)}{v^2} + \frac{b(t)}{v^3} + \frac{c(T)}{v^4} + \dots [154]$$

ove i coefficienti $a(T)$, $b(T)$, $c(T)$,

Sono funzioni della sola temperatura e sono detti *coefficienti del viriale*. Essi sono determinati sperimentalmente o mediante calcoli teorici basati sulla meccanica statistica. Al tendere a zero della pressione i coefficienti del viriale si annullano e la [154] si riduce all'equazione di stato dei gas ideali. La precisione della [154] dipende dal numero di coefficienti determinati.

Equazione di Dietirici

L'equazione è nella forma:

$$p = \frac{RT}{v-b} e^{-\frac{a}{RTv}}$$

con a e b variabili per i fluidi. In forma ridotta questa equazione diviene:

$$p_R = \frac{RT_R}{v_R - \frac{1}{e^2}} e^{-\frac{4}{T_R v_R e^2}}$$

con:

$$v_R = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{p_c}$$

6.1 ESPERIENZA DI JOULE - THOMPSON

Si consideri il caso di due serbatoi contenenti un fluido (gas o liquido) e mantenuti a due pressioni diverse, p_1 e p_2 , come indicato in Figura 49.

I serbatoi e il condotto che li unisce siano coibentati in modo tale da non fare scambiare con l'esterno né lavoro né calore.

Si supponga che la sezione del condotto sia costante (e quindi anche la velocità del fluido si mantiene costante, essendo $m' = w\rho S$ ove ρ è la densità del fluido, w la velocità e S la sezione di passaggio) e che anche la quota del condotto sia costante ($z_2 = z_1$). Per effetto della differenza di pressione fra i due serbatoi il fluido passa verso il serbatoio a pressione inferiore.

Supponendo che il sistema non scambi calore o lavoro con l'esterno, indicato il sistema termodinamico e i punti di ingresso e di uscita, applicando l'equazione [7] si ha:

$$h_2 - h_1 = 0 \quad [155]$$

ovvero che l'entalpia iniziale e finale sono eguali. Si è supposto che le velocità e le quote siano uguali prima e dopo il setto poroso. Questo risultato è di grande importanza tecnica in quanto consente di calcolare le condizioni del punto 2 note che siano quelle del punto 1.

Se al posto di un setto poroso si utilizza un condotto con una strozzatura (presenza di una valvola semichiusa o un restringimento di sezione) si ha un fenomeno noto con il nome di **Iaminazione** che viene molto utilizzato nell'impiantistica tecnica, negli impianti frigoriferi,... Lo studio dell'effetto Joule-Thompson è più complesso di quanto sopra esposto.

Se si effettuano una serie di espansioni (passaggi da pressione maggiore a pressione minore) partendo con gas ad una data temperatura⁵⁸ si ha l'andamento di una curva punteggiata⁵⁹, come rappresentato in Figura 50.

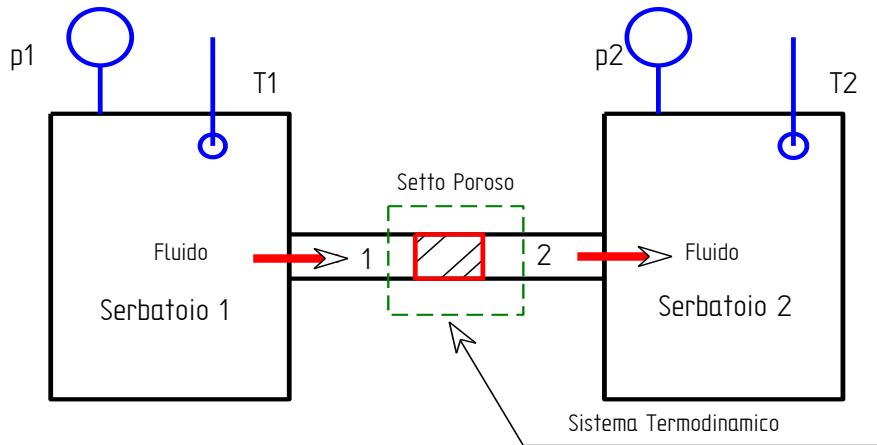


Figura 49: Esperienza di Joule - Thompson

Ripetendo lo stesso esperimento per varie entalpie iniziali (e quindi per varie temperature iniziali) si ha una famiglia di punteggiate che in figura sono state raccordate con linee per meglio coglierne la tendenza.

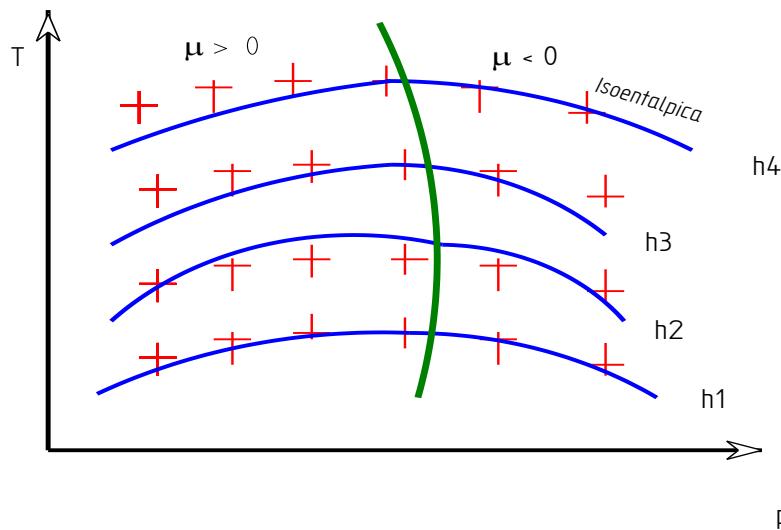


Figura 50: Andamento delle curve isoentalpiche

⁵⁸ Se γ_p è costante e si assume il comportamento del gas prossimo a quello ideale allora l'isoterma ha lo stesso andamento dell'isoentalpica.

⁵⁹ Si tratta di trasformazioni *irreversibili* per definizione e quindi non rappresentabili con linee continue che, invece, indicano trasformazioni reversibili.

Congiungendo i valori di massimo di ogni curva si ha una linea trasversale che divide il piano in due zone: nella prima, a sinistra, un decremento di pressione comporta un decremento di temperatura e quindi il rapporto $\mu = \Delta T / \Delta p$ è positivo (differenze di eguale segno), nella seconda, a destra della curva, ad un decremento di pressione corrisponde un incremento di temperatura e pertanto $\mu = \Delta T / \Delta p$ risulta <0 (differenze di segno discorde).

Poiché ogni differenza è calcolata su una curva isoentalpica, si definisce *Coefficiente di Joule-Thompson* il rapporto:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad [156]$$

E pertanto tale coefficiente può assumere valori positivi (a sinistra della curva), nulli (in corrispondenza della curva) e negativi (a destra della curva). La curva di separazione delle due zone è detta *curva limite*. Un gas reale, quindi, può avere comportamenti diversi a seconda della zona in cui l'espansione avviene. L'essere $\mu=0$ porta ad avere $\Delta T=0$ e quindi ad apparire esternamente (ma non lo è nella realtà) un gas *ideale*.

Utilizzando la [116] si dimostra che il *coefficiente di Joule-Thompson* è dato dalla seguente relazione⁶⁰:

$$\mu = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} = v \frac{\beta T - 1}{c_p} \quad [157]$$

avendo indicato con:

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

il *coefficiente di dilatazione cubica* (o anche isobaro) ed è caratteristico di ogni corpo. I gas ideali hanno $\beta = 1/T$ e quindi $\mu=0$. I gas reali hanno α che può assumere valori maggiori o minori di $1/T$ e pertanto possono avere coefficiente μ positivo o negativo. I liquidi hanno β molto piccolo e in ogni caso inferiore a quello dei gas: ne consegue che i liquidi hanno sempre $\mu<0$ e pertanto una espansione (laminazione nella pratica) isoentalpica porta ad avere un riscaldamento. Questo fenomeno viene molto utilizzato nelle applicazioni tecniche, ad esempio nell'industria frigorifera, nell'impiantistica, ... Con riferimento al gas di *Van der Waals* [152] si può calcolare il coefficiente di *Joule Thompson* applicando la [157]. Infatti esplicitando il volume specifico dalla [152] si ottiene:

$$v = \frac{RT}{p} \frac{1}{1 + \frac{a}{pv^2}} + b$$

Moltiplicando e dividendo il primo termine a secondo membro per $1 - \frac{a}{pv^2}$ si ottiene:

$$v = \frac{RT}{p} \frac{1 - \frac{a}{pv^2}}{1 - \frac{a^2}{p^2v^4}} + b$$

⁶⁰ Si è dimostrato che vale la relazione $dh = c_p dT - \left(T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right) dp$. Ponendo $db=0$, per avere $b=cost$, e risolvendo per $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h$ si ha la relazione cercata.

Poiché è lecito porre:

$$1 - \frac{a^2}{p^2 v^4} \approx 1$$

si deduce che:

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{aRT}{p^2 v^2} + b$$

Possiamo ancora porre, con buona approssimazione, $p^2 v^2 = R^2 T^2$ e quindi si ottiene:

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{a}{RT} + b$$

Applicando la [157] si ha:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}$$

e quindi:

$$\mu = \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$$

Il valore di μ è diverso da zero per i gas reali. Ad esempio per l'ossigeno è pari a $2.97 \cdot 10^{-6}$ per $T=300$ K.

7 I VAPORI SATURI

Fra i fluidi reali assumono particolare importanza i *vapori sati* cioè vapori in presenza del proprio liquido. Il loro studio ebbe inizio con *Andrews*. Partendo da una miscela di gas (ad esempio di acqua) e comprimendo isotermicamente si ha l'andamento indicato nella seguente Figura 51. Il piano qui rappresentato porta in ascissa il volume totale, V (e non il volume specifico ν), e al di sotto dell'asse V vi è la rappresentazione di un cilindro con un pistone che comprime inizialmente un gas. L'ascissa è pertanto proporzionale, a scala S sezione del cilindro, allo spostamento del pistone. Procediamo da destra verso sinistra comprimendo il gas alla temperatura T_0 ; la curva della pressione è segnata in figura con un tratto di isoterma fino al punto B nel quale si ha, sulla superficie interna del pistone, la formazione di piccolissime goccioline.

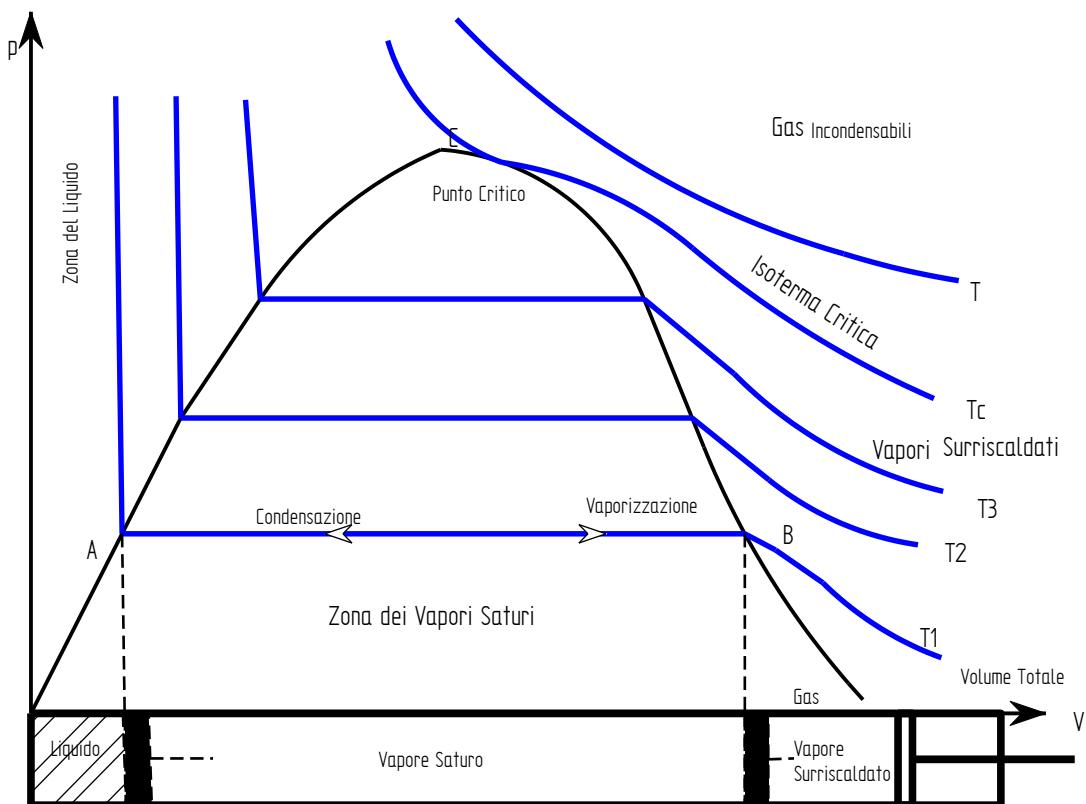


Figura 51: Vapori sati nel piano (pV)

In B si ha l'inizio di un cambiamento di stato: da aeriforme (vapore surriscaldato) a liquido. A questo punto si ha una varianza pari ad 1, come si desume dalla legge

$$\frac{F}{\text{Fasi}} + \frac{V}{\text{Varianza}} = \frac{C}{\text{Componenti}} + 2 \quad [158]$$

ove si ha:

- F Numero delle fasi pari a 2 (vapore e liquido);
- C Componenti pari ad 1 (ad esempio solo acqua).

Ne segue che $V = C - F + 2 = 1 - 2 - 2 = 1$: il sistema risulta *monovariante*. Pertanto se varia V non può variare nessun altro parametro e quindi temperatura e pressione debbono mantenersi costanti, come visualizzato in Figura 51.

A partire da B fino ad arrivare in A si ha una continua formazione di liquido oltre ad avere la presenza del vapore. In A non si ha più vapore e nel cilindro si ha solo liquido: è stata completata l'operazione di *condensazione*. Se comprimiamo ancora a sinistra di A allora la curva si impenna rapidamente poiché il liquido risulta pressoché incompressibile (vedi ad esempio l'acqua utilizzata, per questa sua caratteristica, nelle macchine idrauliche).

Se fossimo partiti con liquido all'interno del cilindro e lo avessimo espanso isotermicamente avremmo avuto la stessa curva (spezzata) percorsa in senso contrario e il passaggio di stato da A a B viene detto *vaporizzazione*.

Se uniamo i punti di inizio condensazione (a destra) e quelli di fine condensazione (a sinistra) si ha una curva a forma di campana svasata che prende il nome di *curva di saturazione di Andrews*. Nel piano di Figura 51 si hanno quattro zone distinte:

- **Zona del liquido:** compresa fra l'isoterma critica⁶¹ e la parte a sinistra della curva di Andrews;
- **Zona dei vapori surriscaldati:** a destra della curva di Andrews e al di sotto dell'isoterma critica;
- **Zona dei gas:** al di sopra dell'isoterma critica;
- **Zona del vapore saturo:** all'interno della curva di Andrews.

7.1.1 EQUAZIONI DI MAXWELL APPLICATE AI CAMBIAMENTI DI STATO

Le equazioni di Maxwell hanno applicazione importante anche nei passaggi di stato con verifiche sperimentali notevoli di tutto l'impalcato teorico della Termodinamica.

Se, infatti, ricordiamo l'equazione:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \quad [159]$$

detta anche *equazione di Clapeyron*, in corrispondenza di un passaggio di stato diviene:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{l}{T \Delta v}$$

ove l è il calore latente necessario al passaggio di stato e Δv è la variazione di volume corrispondente. La precedente equazione può essere scritta nella forma:

$$l = T \Delta v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad [160]$$

Questa equazione lega il calore latente alla derivata $(\partial p / \partial T)_v$. Si conclude che se l è positivo e Δv è positivo allora anche la derivata $(\partial p / \partial T)_v$ è positiva e quindi al crescere della pressione cresce la temperatura corrispondente al passaggio di stato. Se l è positivo ma Δv è negativo allora la derivata $(\partial p / \partial T)_v$ è negativa e i due differenziali sono discordi. Ebbene queste osservazioni sono sempre state confermate dalla sperimentazione.

Il secondo caso è tipico del passaggio di stato ghiaccio-acqua che comporta una riduzione di volume: al crescere della pressione decresce la temperatura di passaggio di stato. Questo fatto ha implicazioni notevoli per la vita biologica nel mare poiché rende possibile la vita in fondo al mare dove si hanno elevate pressioni e quindi temperature di formazione del ghiaccio inferiori. Ancora dall'equazione [159] si può derivare un'altra equazione che conferma le osservazioni sperimentali. Infatti, nel caso di vaporizzazione (cioè passaggio dalla fase liquida a quella di vapore) si può scrivere, osservando che $\Delta v \approx v$ del vapore⁶²:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \approx \frac{r}{Tv} = \frac{rp}{RT^2}$$

⁶¹ E' l'isoterma che risulta tangente al punto C nel quale gli stati liquido e gassoso appaiono indifferenziati. In C si ha un flesso dell'isoterma critica.

⁶² Si ricordi che il volume specifico del liquido, a meno che non ci si trovi in vicinanza del punto critico, è sempre notevolmente inferiore a quello del vapore.

ove con r si è indicato il calore latente di vaporizzazione, secondo il simbolismo corrente. Questa equazione differenziale a variabili separabili porta ad avere:

$$\ln p = \frac{A}{T} + B \quad [161]$$

detta ancora *equazione di Clapeyron* e che lega la pressione di saturazione alla temperatura. In letteratura si hanno numerose relazioni di questo tipo o anche, in forma equivalente:

$$p = e^{f(T)} \quad [162]$$

e queste confermano la bontà delle equazioni di Maxwell dalla quali sono state derivate. Per il vapore d'acqua per pressioni variabili fra 0.25 e 20 bar si ha la seguente legge empirica che lega la pressione alla temperatura di saturazione:

$$p = \left(\frac{t}{100} \right)^4 \quad [163]$$

con t in °C e p in atmosfere tecniche ($1 \text{ atm} = 98 \text{ kPa} \approx 1 \text{ bar}$). Per altri intervalli di pressione occorre ricorrere a relazioni sperimentali più complesse della forma data dalla [161] o dalla [162].

Un'altra relazione utilizzata per il vapore d'acqua è la seguente:

$$pv_v^{16/15} = 1.786$$

in unità del S.I. Questa relazione è valida fra 0.07 e 22 bar.

In condizioni di saturazione la varianza termodinamica del vapore è pari ad 1 e pertanto la pressione di saturazione è funzione solamente della temperatura (legge di *Clapeyron*):

$$p_{si} = f(t_{si})$$

Ad esempio si può utilizzare la relazione, suggerita dall'ASHRAE:

$$p_{si} = e^{\left[65.81 - \frac{7066.27}{(t_{si} + 273.15)} - 5.976 \ln(t_{si} + 273.15) \right]}$$

7.1.2 CALORE LATENTE

Il passaggio di stato da liquido a vapore è detto di vaporizzazione mentre quello da vapore a liquido è detto di condensazione.

Durante il passaggio di stato la varianza si riduce ad 1, come prima osservato, e quindi varia solo il volume specifico ma non la temperatura e la pressione. Durante il passaggio di stato il volume specifico varia da v_l (per il liquido) a v_v (per il vapore) e pertanto il calore fornito è pari a:

$$r = Q = \int_l^v du + \int_{v_l}^{v_v} pdv$$

ove si è indicato con r il *calore latente di vaporizzazione* (positivo perché fornito al fluido mentre il *calore latente di condensazione* è negativo, seppur di pari valore, poiché viene ceduto dal fluido). In definitiva si ha:

$$r = \underbrace{\Delta u}_{\text{Energia interna}} + \underbrace{p(v_v - v_l)}_{\text{Lavoro esterno}}$$

Quindi il *calore latente di vaporizzazione* è speso per vincere i legami interni fra le molecole (energia interna) e per compensare il lavoro esterno di espansione da v_l a v_v . Il valore di r varia a seconda del fluido considerato.

Per l'acqua si ha:

$$r = 2539.2 - 2.909t$$

nel S.I. (in kJ/kg) e :

$$r = 606.5 - 0.695t$$

nel S.T. (in kcal/kg).

7.1.3 CALORE TOTALE DI VAPORIZZAZIONE E SURRISCALDAMENTO

Nel caso in cui il fluido venga prima vaporizzato completamente e poi surriscaldato ad una temperatura t allora il calore totale vale:

$$q = r + \int_{t_s}^t c_{pl} dt$$

Per l'acqua si ha la relazione di *Regnault*:

$$r = 2539.2 + 1.276t$$

in kJ/kg nel S.I. mentre nel S.T., in kcal/kg, diviene:

$$r = 606.5 + 0.305t$$

7.1.4 TITOLO DEL VAPORE

Si definisce *titolo di vapore* il rapporto fra la massa del vapore e la massa totale (liquido più vapore) presente nella miscela: in definitiva si ha:

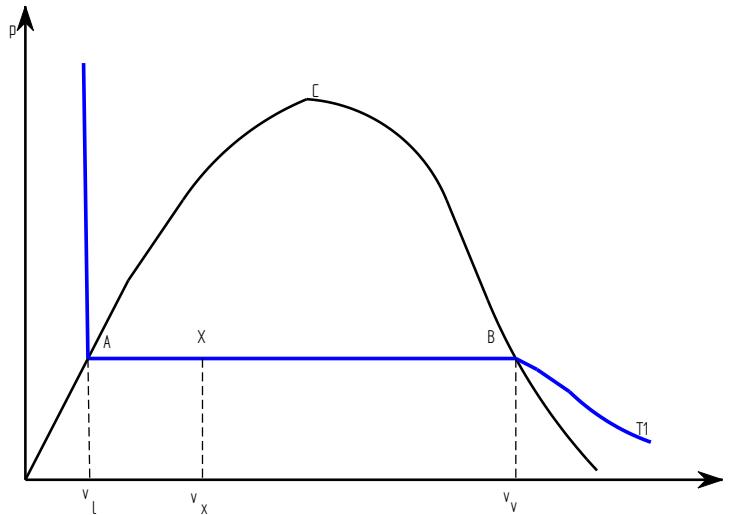


Figura 52: Calcolo del titolo del vapore

$$x = \frac{m_{vapore}}{m_{liquido} + m_{vapore}} \quad [164]$$

esso varia da 0 (tutto liquido) a 1 (tutto vapore) e pertanto i due rami della curva di Andrews sono detti *curva del liquido saturo secco* quella a sinistra del punto critico e *curva del vapore saturo secco* quella a destra del punto critico. Con riferimento alla Figura 52 si desidera calcolare il volume specifico di una miscela di vapore saturo avente titolo x .

Per la stessa definizione [164] si ha che il volume complessivo è la somma di due volumi (supposti immiscibili i due componenti liquido e vapore): quello del liquido in quantità $(1-x)$ e quello del vapore in quantità x . Risulta, quindi:

$$v_x = xv_v + (1-x)v_l$$

da cui si calcola:

$$v_x = v_l + x(v_v - v_l) \quad [165]$$

e quindi:

$$x = \frac{v_x - v_l}{v_v - v_l} = \frac{AX}{AB} \quad [166]$$

La [166] prende il nome di *regola della leva* per l'analogia con i momenti di una leva. E' allora possibile calcolare il titolo per ogni condizione e tracciare le curve *isotitolo*, come indicato in Figura 53.

Tutte le curve partono dal punto critico *C*. Si osserva che in alcuni testi (specialmente quelli anglosassoni) il titolo è espresso in percentuale e pertanto varia da 0% al 100%.

La rappresentazione fatta della curva di *Andrews* nel piano (*pν*) è poco utilizzata perché non pratica. Infatti è facile osservare che il volume specifico del liquido, v_l , è molto piccolo rispetto a quello del vapore, v_v .

Per l'acqua a temperatura di 30 °C, ad esempio, si ha $v_l=0,001 \text{ m}^3/\text{kg}$ e $v_v=60 \text{ m}^3/\text{kg}$. Se si desiderasse rappresentare alla stessa scala il volume specifico dell'acqua e quello del vapore occorrerebbe avere un foglio di circa un chilometro di larghezza.

Più conveniente risulta la rappresentazione della curva di *Andrews* e delle curve isotitolo nel piano entropico (*Ts*), come indicato in Figura 54. Adesso si ha una forma a campana con dimensioni reali compatti e tali da consentirne la rappresentazione in un foglio.

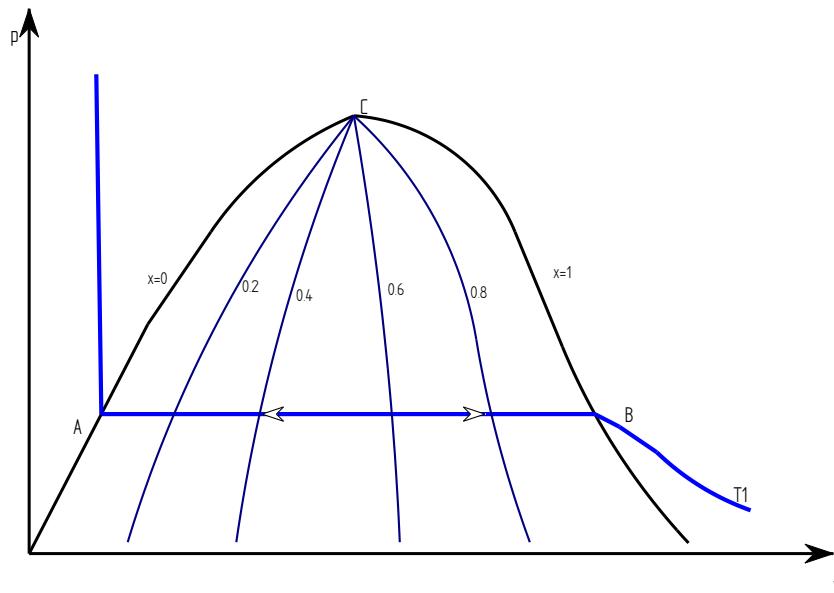


Figura 53: Curve isotitolo nel piano (*pν*)

Sullo stesso piano (*Ts*), considerata la corrispondenza biunivoca di ogni punto con il piano (*pν*), è possibile calcolare l'entropia di una miscela avente titolo x . Parafrasando quanto già detto per il piano (*pν*) si ha:

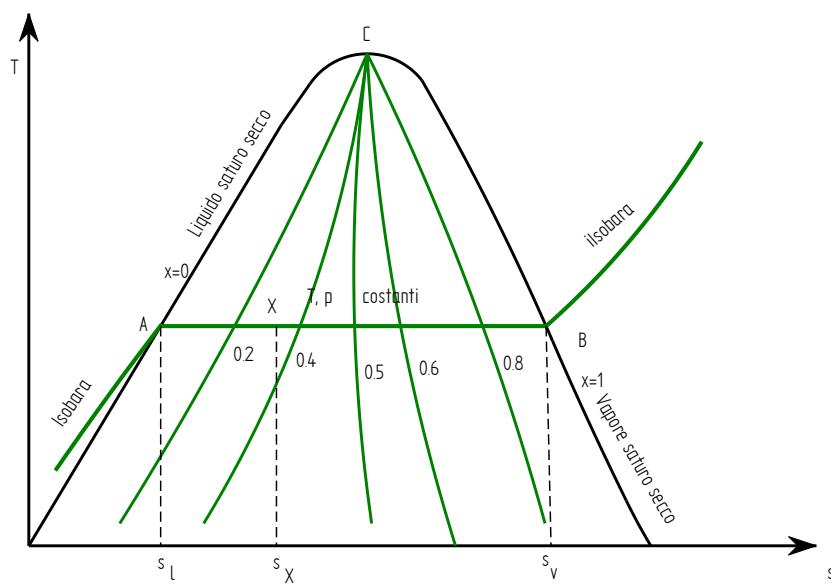
$$s_x = s_l + x(s_v - s_l)$$

da cui:

$$x = \frac{s_x - s_l}{s_v - s_l} = \frac{AX}{AB} \quad [167]$$

Vale, quindi, ancora la regola della leva applicata alle entropie. Con questo criterio si calcolano e si tracciano le curve isotitolo nel piano (*Ts*). In Figura 54 si ha anche la rappresentazione di una generica isobara nel piano di *Gibbs*: essa ha andamento esponenziale nella zona dei vapori surriscaldati (a destra della curva di *Andrews*), andamento esponenziale a sinistra (zona del liquido) e si mantiene orizzontale (per l'invarianza di pressione e temperatura) all'interno della campana di *Andrews*.

Si osserva ancora che l'andamento dell'isobara nella zona del liquido è stata esaltata per motivi didattici. In realtà essa si mantiene vicinissima alla curva $x=0$ detta *curva del liquido*.

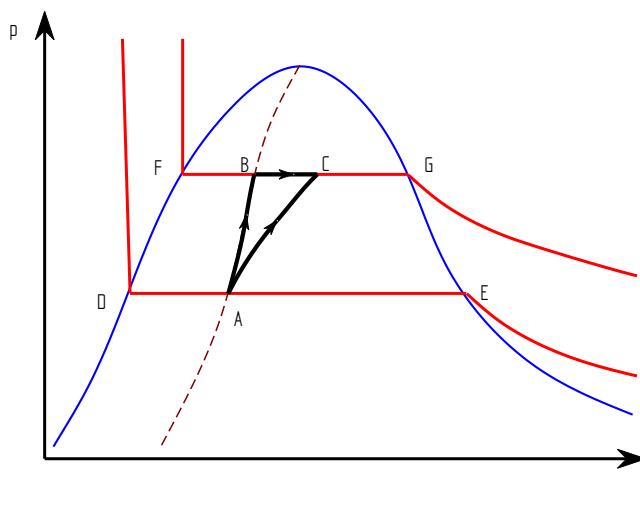
Figura 54: Curva di Andrews nel piano (Ts)

Spesso questo tratto di isobara non è rappresentato nel piano di *Gibbs*. I vapori saturi rivestono grande importanza nelle applicazioni tecnico-impiantistiche perché consentono di avere trasformazioni *isoterme* (e al tempo stesso *isobare*) negli scambi di calore con l'esterno. In nessun altro caso si può riscaldare o raffreddare un fluido reale di lavoro senza variarne la temperatura e quindi senza introdurre irreversibilità esterne. Si vedranno nel successivo capitolo alcune applicazioni alle macchine termiche a vapore a ciclo diretto e a ciclo inverso e si avrà modo di evidenziare quanto sopra detto.

7.1.5 ESPRESSIONE DI δQ PER UN VAPORE SATURO

Con riferimento alla Figura 55 si desidera esprimere δQ per un vapore saturo. Supponiamo di voler portare il vapore saturo dalle condizioni del punto A a quelle del punto C. Il calore fornito lungo una trasformazione termodinamica è di solito funzione della stessa trasformazione. Nel campo dei vapori saturi, anche tenendo conto della monovarianza del fluido, si può considerare che la quantità di calore fornita, almeno in forma differenziale, non dipenda dal cammino seguito. Pertanto possiamo pensare di seguire il percorso da A a B e da B a C e quindi si può scrivere:

$$\delta Q = rdx + c_x dT \quad [168]$$

Figura 55: Espressione di δQ per un vapore saturo

Avendo indicato con c_x il calore specifico del vapore saturo lungo la curva isotitolo che da A va a B. Analogamente a quanto visto per il volume specifico della miscela liquido e vapore, anche qui si può scrivere:

$$c_x dT = (1-x)c_l dT + x c_v dT$$

ovvero si può pensare che il calore specifico del vapore saturo sia:

$$c_x = c_l + (c_v - c_l)x$$

Ne segue che l'espressione differenziale di δQ diviene:

$$\delta Q = rdx + [c_l + (c_v - c_l)x]dT$$

Ricordando che il *calore specifico* lungo una trasformazione è pari a:

$$c_l = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_l$$

per una trasformazione di vaporizzazione (ad esempio da A a B) si può scrivere:

$$c_{AB} = \frac{r}{T}$$

Con questa approssimazione l'espressione di δQ diviene:

$$\delta Q = c_l dT + Td\left(\frac{rx}{T}\right)$$

dalla quale si deriva anche l'espressione dell'entropia:

$$ds = \frac{c_l dT}{T} + d\left(\frac{rx}{T}\right)$$

7.1.6 CURVA DI INVERSIONE

Se si considera una trasformazione di compressione all'interno della zona dei vapori saturi, come indicato in Figura 56, a seconda della posizione del punto di partenza si può avere un aumento del titolo finale (trasformazione PQ) o diminuzione (trasformazione RS). Analiticamente possiamo scrivere per il calore di una trasformazione interna alla zona dei vapori saturi che vale l'equazione [168].

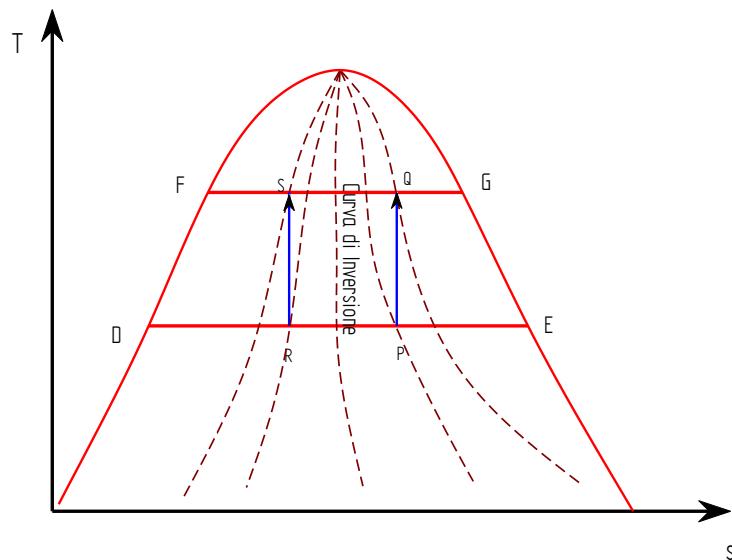


Figura 56: Curva di inversione dei vapori saturi

Per una trasformazione adiabatica è $\delta Q=0$ e quindi si ha:

$$c_x dT + rdx = 0$$

ovvero:

$$c_x dT = -rdx$$

da cui deriva:

$$\frac{dx}{dT} = -\frac{c_x}{r}$$

Ne segue che per una trasformazione adiabatica di compressione, e quindi con $dT>0$, si hanno i seguenti casi:

Se è $c_x > 0$ allora $dx<0$

Se è $c_x < 0$ allora $dx>0$

come anche graficamente illustrato. Per $c_x=0$ allora $dx=0$ e quindi non si ha variazione del titolo di vapore. La curva di inversione è il luogo dei punti per i quali si ha $dx=0$ per una trasformazione di compressione adiabatica. La generica equazione dell'adiabatica ($p v^k = \text{cost}$) per il vapore acqueo ha esponente dato dalla relazione:

$$k = 1.036 + 0.1x_A$$

ove x_A è il titolo del punto iniziale. Questa relazione vale fino a 12 bar.

7.2 CURVA DI ANDREWS NEL PIANO DI MOLLIER

Nel piano di Mollier, per le già citate corrispondenze con i punti del piano di Gibbs, si hanno le curve indicate in Figura 57. Le isobare e le isoterme coincidono (non i valori, ovviamente) all'interno della curva di Andrews.

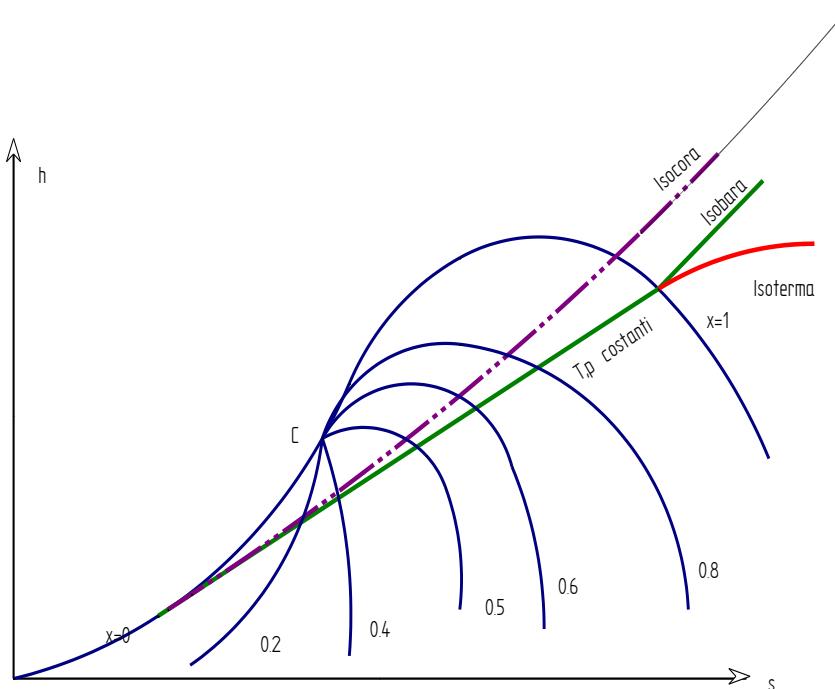


Figura 57: Piano di Mollier

All'esterno della curva $x=1$ queste curve si differenziano. Quella a $p = \text{cost}$ diverge verso l'alto mentre la $T = \text{cost}$ piega verso destra e tende asintoticamente a divenire orizzontale. Si possono fare le seguenti osservazioni.

- Nel campo dei vapori saturi, per le *isotermo-bariche*, si ha, nel piano (h,s):

$$\left. \frac{dh}{ds} \right|_{p,T} = \frac{r dx}{\frac{r}{T} dx} = T$$

e pertanto queste linee sono rette aventi coefficiente angolare pari alla temperatura T e quindi di valore crescente al crescere di quest'ultima.

- Poiché lungo la linea inferiore si ha:

$$\left. \frac{dh}{ds} \right|_{c.l.i} = \frac{c_l dT}{c_l \frac{dT}{T}} = T$$

nei limiti in cui si può considerare valida la relazione:

$$dh_l \approx c_l dT$$

è lecito considerare le linee di vaporizzazione tangenti alla curva limite inferiore ($x=0$).

- Nel campo dei vapori surriscaldati, lungo una trasformazione **a pressione costante** si ha:

$$\left. \frac{dh}{ds} \right|_p = \frac{c_p dT}{c_p \frac{dT}{T}} = T$$

per cui le linee corrispondenti sul diagramma (b,s) sono continue anche sulla tangente (cosa che non si verifica nel diagramma (T,s) di Gibbs). Inoltre tali linee sono ancora esponenziali con concavità rivolta verso l'alto.

- Sempre nel caso di vapori surriscaldati, lungo una trasformazione **a volume costante** si ha:

$$\left. \frac{dh}{ds} \right|_v = \frac{dq + vdp}{\frac{dq}{T}} = T + \frac{T v dp}{c_v dT}$$

ricordando l'equazione di Clausius – Clapeyron si ha, ancora:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T v_d}$$

ove è $v_d = v_v - v_l \approx v_v$. Ne segue che è:

$$\left. \frac{dh}{ds} \right|_v = T + \frac{r}{c_v}$$

Pertanto le *isocore* sono curve esponenziali con concavità verso l'alto e con pendenza pari a $T + r/c_v$ e quindi maggiore delle isobare (che hanno concavità pari a T).

- Sempre nella zona dei vapori surriscaldati si ha per le **isoterme**, ricordando che valgono le relazioni:

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \right] dp$$

e ancora:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p dp$$

allora il coefficiente angolare è dato da:

$$\left. \frac{dh}{ds} \right|_T = \frac{\left[v - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \right] dp}{-\left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p dp} = T - v \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_p$$

Lontano dalla curva limite superiore ($x=1$) si ha un comportamento quasi ideale del vapore e pertanto il coefficiente angolare diviene:

$$\left. \frac{dh}{ds} \right|_T = T - v \left. \frac{dT}{dv} \right|_p = T - \frac{pv}{R} = T - T = 0$$

quindi la isoterma tende a divenire orizzontale. Sulla curva limite superiore, ove per $p = \text{cost}$ si ha anche $T = \text{cost}$, il coefficiente angolare diviene (essendo $(dT/dv)p=0$):

$$\left. \frac{dh}{ds} \right|_T = T$$

e cioè lo stesso valore delle isobare.

Quindi le isoterme divergono, in modo continuo sulla $x=1$, con curvatura delle isoterme verso il basso e con asintoto orizzontale. La *isoterma* emerge dalla curva limite superiore con tangente positiva pari a T che, al crescere dell'entropia, tende a 0.

Si osservi che la curva di saturazione non sempre è della forma indicata nelle figure precedenti potendosi avere rientranze (di soliti per la curva limite superiore) di forma non regolare, come avviene per i fluidi frigorigeni pesanti.

8 MACCHINE TERMICHE

Vediamo brevemente, anche come applicazione immediata dei concetti appena visti sui vapori saturi, alcuni fondamenti di *macchine termiche* che risultano importanti per il prosieguo. Le ipotesi di base che qui sono considerate sono: ***trasformazioni reversibili, comportamento ideale dei fluidi***. I cicli così ottenuti si chiamano *cicli ideali* o *cicli limiti*.

I *cicli reali* sono sempre composti da trasformazioni *irreversibili* e per la [46] comportano perdite per irreversibilità che debbono essere esplicate di volta in volta.

Inoltre, sempre per la stessa [46], la loro rappresentazione grafica non può più essere fatta con linee ideali e *il calcolo delle aree non corrisponde più al calore scambiato o al lavoro netto ottenuto* poiché così facendo non si tiene conto delle irreversibilità.

I cicli studiati limiti⁶³ nell'ambito del corso di *Termodinamica Applicata* sono di riferimento per i cicli reali (affrontati di solito nel corso di *Macchine*). Pertanto gli aspetti che qui si desidera evidenziare sono solo termodinamici e non impiantistici e costruttivi.

8.1 RENDIMENTI IDEALI E REALI

Prima di procedere nell'esame di alcuni cicli termodinamici è opportuno fare alcune definizioni.

Definiamo L_i^+ il lavoro ideale positivo compiuto in una trasformazione e, analogamente con L_i^- il lavoro ideale negativo. Il *lavoro netto* è dato dalla somma algebrica:

$$L_{n,i} = L_i^+ + L_i^-$$

Indichiamo con Q_i^+ il calore ricevuto da una sorgente esterna dalla macchina (*calore positivo di ciclo*) e con Q_i^- quello negativo di ciclo (*cioè ceduto ad una sorgente esterna*). Il rendimento termodinamico ideale vale:

$$\eta_{t,i} = \frac{L_{n,i}}{Q_i^+} \quad [169]$$

Definiamo adesso le analoghe grandezze per trasformazioni reali per cui si ha che il lavoro positivo reale è L_r^+ ed è dato da:

$$L_r^+ = \eta L_i^+$$

Il lavoro negativo reale vale:

$$L_r^- = \frac{L_i^-}{\eta}$$

Il lavoro netto reale è dato dalla somma algebrica dei lavori reali positivi e negativi e pertanto:

$$L_{n,r} = L_r^+ + L_r^- = \eta L_i^+ + \frac{L_i^-}{\eta} \quad [170]$$

ove, si osservi, non è necessario avere lo stesso rendimento adiabatico di trasformazione per il lavoro positivo e per il lavoro negativo.

Il rendimento termodinamico reale, a pari calore positivo fornito alla macchina, è dato dalla relazione:

⁶³ Supporremo che le trasformazioni siano, nella quasi totalità dei casi, internamente reversibili e che quindi si possano applicare ad esse le considerazioni già viste per le trasformazioni ideali. In qualche caso si introduciranno le trasformazioni reali delle quali si terrà conto mediante i rendimenti isoentropici. I cicli formati da trasformazioni interamente reversibili sono detti *cicli limite* o anche *cicli ideali*. La loro importanza è fondamentale sia dal punto di vista concettuale che applicativo.

$$\eta_{t,r} = \frac{L_{n,r}}{Q_i^+} = \frac{L_r^+ + L_r^-}{Q_i^+} = \frac{\eta L_i^+ + \frac{L_i^-}{\eta}}{Q_i^+} \quad [171]$$

8.1.1 RAPPORTO DEI LAVORI

Definiamo adesso ***rapporto dei lavori*** il rapporto fra il lavoro netto ideale ed il lavoro positivo ideale di ciclo:

$$RL = \frac{L_{n,i}}{L_i^+} = \frac{L_i^+ + L_i^-}{L_i^+} \quad [172]$$

Possiamo ora calcolare il rapporto fra rendimento termodinamico reale e rendimento termodinamico ideale in funzione di RL:

$$\frac{\eta_{t,r}}{\eta_{t,i}} = \frac{\eta L_i^+ + \frac{L_i^-}{\eta}}{\frac{L_i^+ + L_i^-}{\eta}} = \frac{\eta + \frac{1}{\eta}(RL-1)}{RL} \quad [173]$$

Questo rapporto ci dice di *quanto il ciclo reale si allontana da ciclo ideale* e poiché questa divergenza è data dalle irreversibilità proprie dei cicli reali questo rapporto è anche indice della dipendenza del ciclo reale dalle irreversibilità stesse.

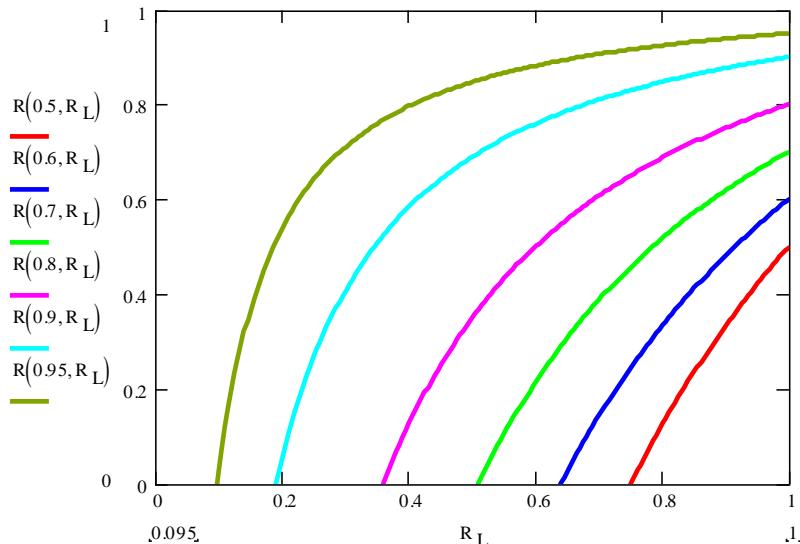


Figura 58: Rapporto dei rendimenti in funzione del Rapporto Lavori

In Figura 58 si ha l'andamento del rapporto dei rendimenti in funzione del rapporto dei lavori, RL, e del rendimento di trasformazione η . Si osservi come per RL elevato ($RL > 0.9$) il rapporto $\eta_{t,r}/\eta_{t,i}$ sia poco discosto dal valore dello stesso η . Per $\eta > 0.95$ si ha un rapporto > 0.95 e quindi poco sensibile alle irreversibilità.

Per contro, per RL bassi, ad esempio $RL=0.5$, allora anche con $\eta=0.95$ si ha un rapporto dei rendimenti pari a 0.85 e quindi le irreversibilità hanno peso. Per $\eta=0.8$, valore ricorrente nelle trasformazioni reali, si ha che il rapporto vale 0.8 per $RL=1$ mentre vale 0.4 per $RL=0.5$.

Vedremo più avanti che il ciclo a vapore (cicli *Rankine* e *Hirn*) ha $RL > 0.92$ mentre il ciclo a gas (*Joule-Bryton*) ha RL variabile fra 0.4 e 0.6 e pertanto il primo ciclo è meno sensibile alle irreversibilità del secondo.

Ciò significa che, in alcuni casi, può essere preferibile un ciclo con minor rendimento termodinamico ma con alto RL rispetto ad un altro con rendimento termodinamico più elevato ma basso RL.

8.2 LA MACCHINA A VAPORE (CICLO RANKINE)

La macchina a vapore utilizza il vapore come fluido di lavoro poiché esso gode della caratteristica di operare trasformazioni isotermiche ed isobariche all'interno della curva di *Andrews*, come indicato in Figura 59.

Si osservi, infatti, che per una generica isobara all'interno della curva si ha un andamento orizzontale (*coincidente con l'isoterra, anche se non di eguale valore, s'intende!*). Questo è giustificato dalla varianza ridotta ad 1 quando il vapore è saturo⁶⁴.

La caratteristica appena evidenziata risulta interessante per la realizzazione di un ciclo che si avvicini al ciclo ideale di *Carnot*. Si osservi, infatti, la Figura 60: in essa si ha all'interno della curva di *Andrews* un ciclo di *Carnot* a tratto intero. Non vi è dubbio che le trasformazioni BC di vaporizzazione e DA di condensazione sono contemporaneamente isotermiche ed isobare. Nella realtà si ha sempre un perdita di pressione nel movimento del vapore saturo nelle tubazioni della caldaia ma si può per il momento pensare che queste perdite siano piccole e trascurabili.

Le trasformazioni CD e AB sono isoentropiche ma non realizzabili nella realtà. L'espansione CD può essere politropica e quindi con una perdita di lavoro utile a causa della non isoentropicità. La trasformazione AB rappresenta una compressione di un vapore saturo (in A) che viene compresso fino al punto B in cui è liquido saturo secco.

Una tale trasformazione non è in alcun modo realizzabile nella pratica, neanche con produzione di irreversibilità, a causa della grande variazione del volume specifico del fluido (*grande quando c'è vapore e piccolo quando c'è liquido!*) e del pericolo di impuntamento del pistone di compressione. Pertanto la trasformazione AB viene sostituita, per il momento con riferimento al ciclo ideale reversibile, con la trasformazione di piena condensazione DA' e poi segue una compressione in fase liquida (*mediante una normale pompa*) da A' alla pressione in caldaia, punto A''. Dal punto A'' occorre ora riscaldare l'acqua fino al punto B di inizio vaporizzazione per poi proseguire con le fasi normali del ciclo di Carnot.

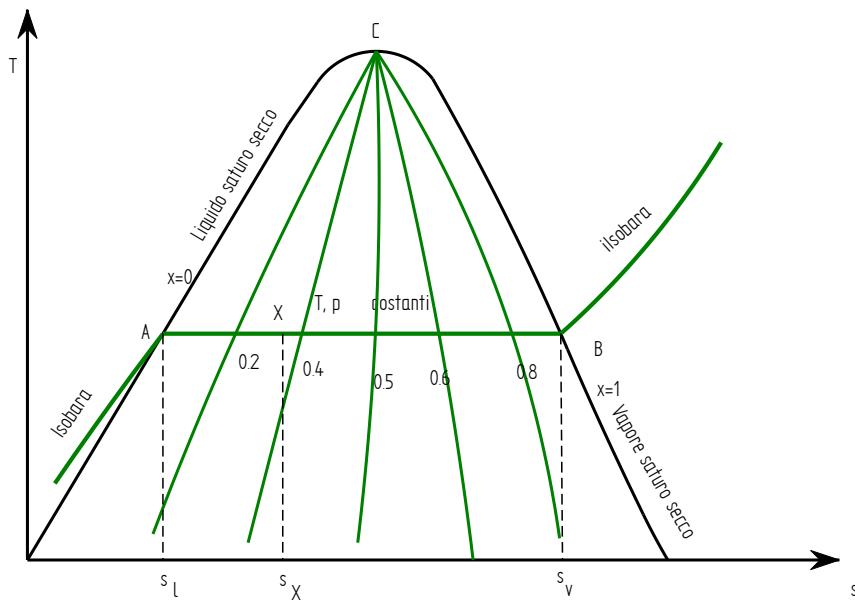


Figura 59: Curva di Andrews per il vapore d'acqua

Purtroppo la fase di riscaldamento A''B è **esternamente irreversibile** nel senso che in questa trasformazione si fornisce calore alla macchina ma *a temperatura variabile* e pertanto si ha una **irreversibilità termodinamica** che porta ad avere un ciclo ideale (*cioè internamente reversibile*) ma con un rendimento inferiore rispetto al ciclo di *Carnot*. Il ciclo di *Carnot* così modificato è il ciclo *Rankine* che è il ciclo noto fin dalla fine del settecento come ciclo delle macchine a vapore.

⁶⁴ Si ricordi che un vapore si dice *saturo* quando è in presenza del proprio liquido.

Le prime macchine a vapore furono costruite in Gran Bretagna per azionare i montacarichi nelle miniere del Galles. Esse avevano rendimenti bassissimi (2-4%) ma segnarono l'inizio della cosiddetta *era industriale*. Pian piano vennero perfezionate e divennero sempre più affidabili e potenti tanto da potere essere utilizzate anche per le locomotive a vapore e per i motori marini dei piroscafi.

Le macchine a vapore del novecento (*ma che sono utilizzate anche oggi in alcune applicazioni*) utilizzavano quale organo motore il *cassonetto con stantuffo*. L'esempio tipico è quello delle locomotive a vapore o dei motori marini vecchio tipo. Oggi tali organi motori sono stati soppiantati quasi del tutto dalle turbine a vapore.

8.2.1 IL CICLO TERMODINAMICO IDEALE

Il ciclo di *Rankine* o delle **macchine a vapore** è rappresentato in Figura 62 nel piano (T,s). Il calore viene ceduto in caldaia all'acqua che vaporizza (trasformazione ABC) e poi si invia il vapore in una turbina dove viene fatto espandere (trasformazione CD).

In uscita dalla turbina il vapore viene condensato (*cioè passa dallo stato di vapore a quello di liquido*) nel condensatore (trasformazione DA') e da questo mediante una pompa (*non è rappresentata in figura la corrispondente trasformazione perché troppo piccola alla scala considerata*) viene rimandato in caldaia e si ripete il ciclo.

Il rendimento termodinamico dipende dalle quantità di calore cedute nella vaporizzazione in caldaia e nella condensazione nel condensatore secondo la relazione

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad [174]$$

Ricordando che per trasformazioni isobare si può calcolare il calore scambiato mediante differenza di entalpia così come per trasformazioni adiabatiche il lavoro è ancora dato dalla differenza di entalpia, si può ancora scrivere:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{h_C - h_D}{h_C - h_{A''}} \quad [175]$$

Questo ciclo è utilizzato in tutte le centrali termiche per ottenere potenze elevate. Esso è utilizzato nelle centrali *termoelettriche* (*non nella versione di base ora vista ma con ulteriori miglioramenti impiantistici*) e negli impianti industriali.

Il ciclo *Rankine* produce, negli impianti di grande potenza (*oggi si hanno centrali da >1 GW*), inquinamento termico nel senso che il condensatore si hanno scarica nell'ambiente enormi quantità di calore a bassa temperatura che può, qualora non adeguatamente controllato, provocare mutazioni nell'equilibrio ecologico dell'ambiente circostante. In genere si limitano a due o tre i surriscaldamenti per problemi in caldaia.

In Figura 62 si ha la rappresentazione del ciclo *Rankine* normale sul piano entropico (T,s). Il tratto AE corrisponde alla compressione operata dalla pompa: esso è solitamente così piccolo da non essere rappresentato e pertanto il punto A coincide con E. Il tratto CE corrisponde all'espansione in turbina ed è supposta isoentropica (*ideale*).

La trasformazione più vicina all'espansione reale è una politropica con indice $n=1,3\div1,4$. In ogni caso sia la compressione della pompa che l'espansione in turbina sono ad entropia crescente.

In Figura 63 si ha il confronto (*supponendo trasformazioni internamente reversibili!*) fra il ciclo *Rankine* ed il ciclo di *Carnot*. L'area tratteggiata indica la perdita ideale⁶⁵ rispetto al ciclo di *Carnot* a pari temperature estreme. La stessa figura spiega anche perché è importante utilizzare i vapori saturi per le macchine termiche.

Si osserva, infatti, che la trasformazione BC è di vaporizzazione (da A verso B) e pertanto, per quanto detto per i cambiamenti di stato, la temperatura è costante.

⁶⁵ Si ricordi che le trasformazioni reali sono sempre irreversibili e che le aree nel piano di Gibbs non sono pari ai lavori reali poiché sono incluse anche le perdite per irreversibilità che il diagramma entropico non visualizza.

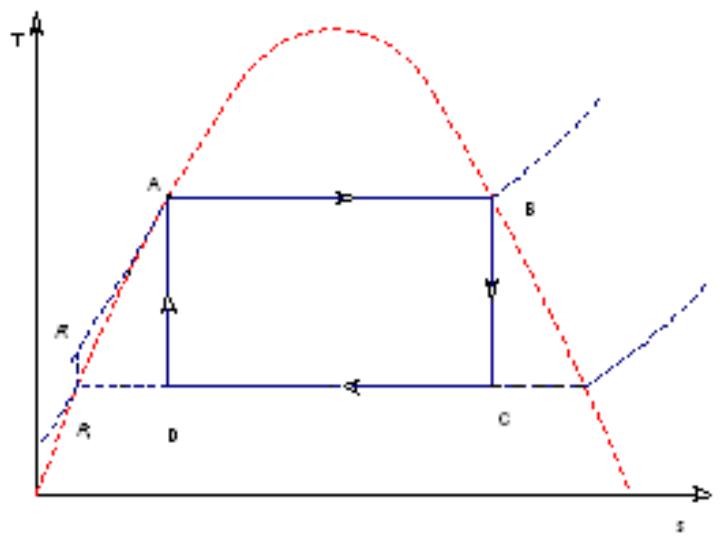


Figura 60: Ciclo di Carnot con vapore saturo

Analogo discorso, anche se parziale, può essere fatto per la trasformazione DE di parziale condensazione.

Quindi l'utilizzo di trasformazioni all'interno della curva di *Andrews* consente di avere scambi termici a temperatura costante e quindi, almeno idealmente, di essere confrontabili con le analoghe trasformazioni del ciclo di *Carnot*.

Si può ancora osservare dalla Figura 63 che la fase AB di preriscaldamento del liquido fino alle condizioni di saturazione (*corrispondenti al punto B*) non avviene a temperatura costante e pertanto la trasformazione, pur essendo *internamente reversibile*, è *esternamente irreversibile* con la conseguenza che il rendimento del ciclo *Rankine* è *ineluttabilmente inferiore* a quello del ciclo di *Carnot* corrispondente.

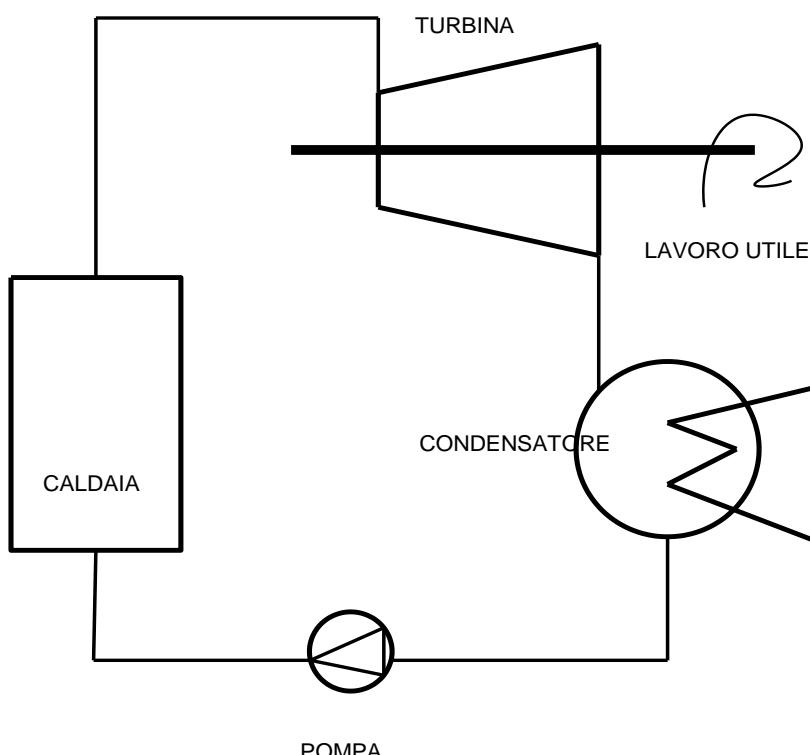


Figura 61: Ciclo delle macchine a vapore di Rankine

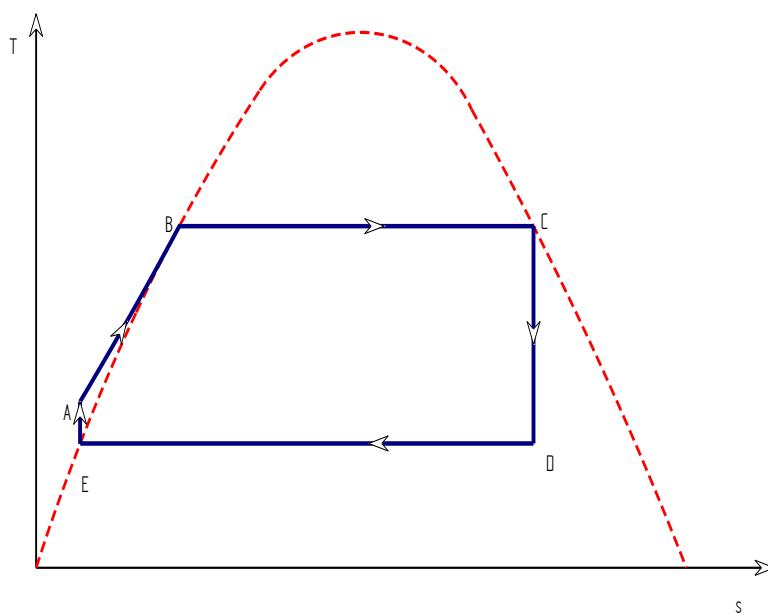
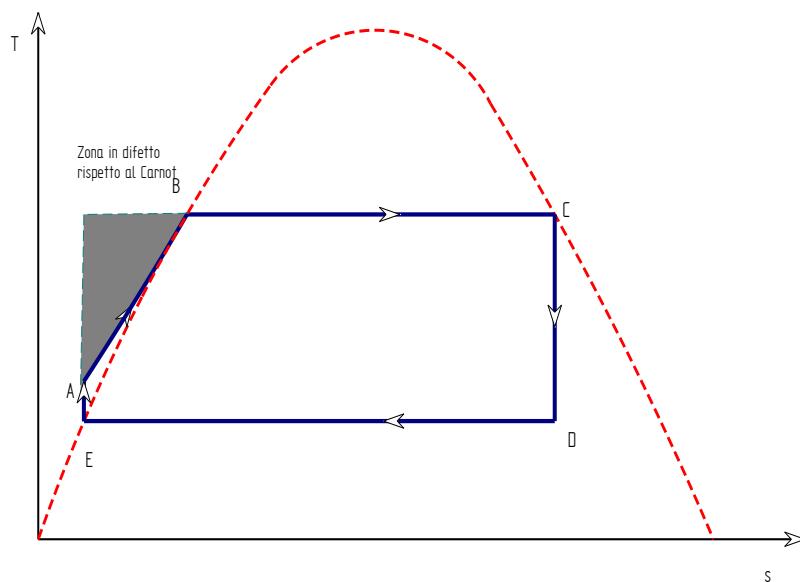
Figura 62: Ciclo Rankine nel piano (Ts)

Figura 63: Confronto fra il ciclo Rankine e il ciclo di Carnot

Oggi si cerca di ovviare a queste conseguenze mediante la *rigenerazione termica* con la quale si riduce al massimo la fase *esternamente irreversibile* di preriscaldamento. Il ciclo che ne deriva è più complesso di quello sopra schematizzato, come si vedrà più avanti.

8.2.2 CONSUMO SPECIFICO DI VAPORE

Un parametro importante per l'impiantistica è il *Consumo Specifico di Vapore* definito come *la portata di vapore (fluido motore) necessaria per ottenere l'unità di potenza netta*. Esso è espresso in [kg/kWh] ed è dato dalla relazione:

$$CSV = \frac{3600}{L_n} \quad [176]$$

ove L_n è il lavoro netto espresso in $[J/kg]$ ed ovviamente si ha: $1 kW \cdot h = 3600 \text{ kJ} = 3.6 \text{ MJ}$. Questo parametro è un indice importante delle dimensioni globali degli impianti e decresce quanto maggiore è il lavoro netto ottenuto dal ciclo reale.

8.2.3 COMPONENTI DELLE CENTRALI TERMICHE A VAPORE

Le trasformazioni indicate in Figura 62 sono realizzate mediante particolari dispositivi, schematizzati con simbolismo in Figura 61 a destra. Questi dispositivi sono fra loro collegati mediante tubazioni nelle quali scorre il vapore o l'acqua di condensa, a seconda delle trasformazioni.

La Caldaia

Le caldaie di potenza sono mastodontiche installazioni, vedi Figura 64, nelle quali si trasferisce la massima quantità di energia termica dalla fiamma, in basso nella sezione conica, all'acqua e al vapore che fluiscono lungo le pareti e nella zona laterale protetta, rispettivamente. La zona laterale (detta *naso*) è utilizzata per il surriscaldamento del vapore: essa riceve calore solo per convezione poiché l'irraggiamento termico della fiamma viene mascherato dalla struttura e in questo modo può limitare la temperatura massima del vapore.

Si ricordi, infatti, che il calore specifico del vapore è minore di quello dell'acqua e pertanto se si mantenesse lo stesso flusso termico di fiamma si avrebbe il rischio di bruciatura dei tubi. Queste caldaie sono assai ingombranti e pongono seri problemi anche dal punto di vista delle installazioni. Esse richiedono, infatti, strutture portanti di grandi dimensioni, solitamente in acciaio, e capaci di sopportare azioni deflagranti e sismiche.

Per impianti di modeste dimensioni si possono avere tipologie di caldaie più semplici a tubi d'acqua e a tubi di fumo. La fiamma proveniente dal bruciatore produce fumi che lambiscono i tubi all'interno dei quali scorre l'acqua che viene così riscaldata e/o vaporizzata.

Le caldaie *a tubi di fumo* (cioè con passaggio dei gas di combustione all'interno del fascio tubiero mentre l'acqua scorre all'esterno) hanno limiti di pressione e temperatura di 30 bar e 350 °C con una produzione di circa 2.8 kg/s (cioè 10 t/h). Le caldaie *a tubi d'acqua* possono produrre vapore in condizioni diverse. Nelle caldaie *a circolazione naturale* la circolazione avviene senza organi motori esterni. Nelle caldaie *a circolazione forzata* le pompe di alimentazione assicurano la circolazione attraverso l'intero generatore a vapore in modo da favorire lo scambio termico in condizioni di assoluta sicurezza.

I componenti di una caldaia sono, in genere:

- La *camera di combustione* in cui avviene la trasformazione dell'energia del combustibile in calore;
- Il *corpo cilindrico superiore* in cui la miscela acqua-vapore (funzione del titolo di uscita) si separa liberando in alto il vapore acqueo che prosegue il ciclo;
- Il *corpo cilindrico inferiore* che serve per distribuire l'acqua nel fascio tubiero;
- Il *fascio tubiero* costituito da tubi, investiti esternamente dai fumi caldi e percorsi internamente dall'acqua in riscaldamento e/o vaporizzazione;
- Il *surriscaldatore*, posto lateralmente alla caldaia (*naso*) costituito da una serpentina ove il vapore passa da saturo a surriscaldato;
- Il *desurriscaldatore* in cui il vapore viene raffreddato in caso di necessità;
- L'*economizzatore*, posto nella parte estrema della caldaia con la funzione di riscaldare l'acqua di alimentazione;
- Il *riscaldatore d'aria* che sfrutta il calore contenuto nei fumi all'entrata della caldaia;
- Le *pompe di circolazione*, presenti solo nelle caldaie a circolazione forzata o controllata;
- L'*impianto di pulizia della caldaia* per allontanare i depositi e/o le incrostazioni.

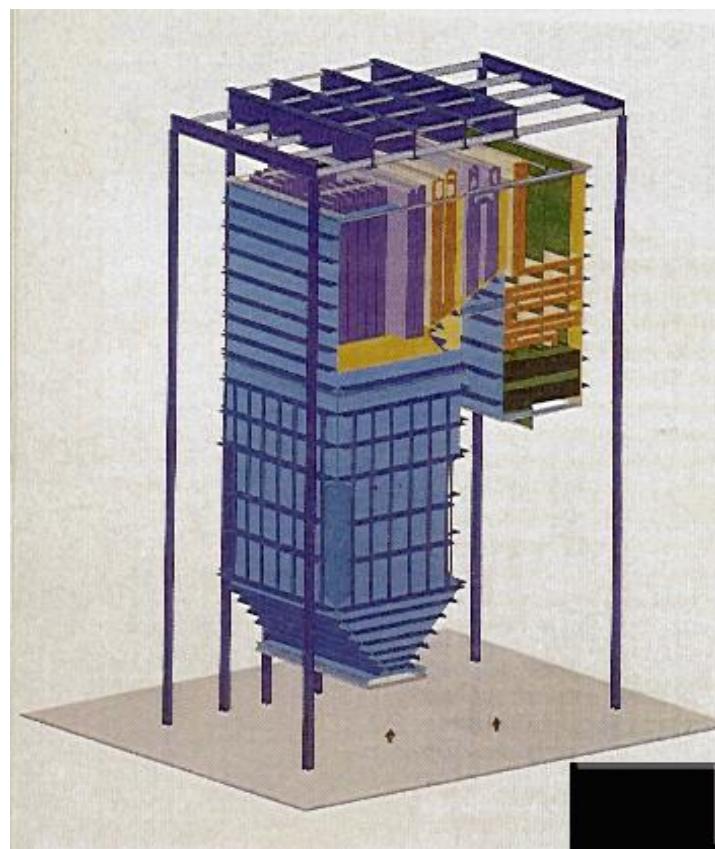


Figura 64: Layout di una caldaia di potenza per grandi centrali

La Turbina a vapore

L'organo che produce potenza attiva è la turbina a vapore il cui schema costruttivo è dato in Figura 65 nella quale sono visibili gli organi di distribuzione del vapore e gli anelli del rotore di diametro crescente verso l'uscita⁶⁶. Nella Figura 66 si può osservare una turbina a vapore di potenza aperta in stabilimento. Sono ben visibili gli anelli di palette e la sezione crescente verso il collettore di uscita (*coclea esterna*). Le dimensioni delle turbine a vapore sono crescenti man mano che la pressione di esercizio si abbassa rispetto a quella iniziale.

Pertanto le turbine ad *alta pressione* (oltre 50 bar) sono molto più piccole di quelle a bassa pressione (una decina di bar). Le turbine ad alta pressione sono spesso del tipo *contrapposto*, vedi Figura 67, per ridurre lo sforzo sui cuscinetti di supporto. In questo caso la distribuzione del vapore è centrale e il flusso viene poi suddiviso verso i due lati in modo da bilanciare la spinta laterale sui banchi di supporto. I parametri che caratterizzano una turbina a vapore sono i seguenti:

- condizioni del vapore all'ammissione e allo scarico;
- portata massica del vapore;
- rendimento adiabatico;
- potenza fornita.

Il rendimento adiabatico η_a dipende dal tipo di turbina e in particolare dalla taglia secondo la seguente tabella:

- per potenze sopra i 150 MW si ha $\eta_a = 0.82 \div 0.83$
- per potenze tra 5 e 50 MW si ha $\eta_a = 0.76 \div 0.82$
- per potenze fra 1 e 5 MW si ha $\eta_a = 0.70 \div 0.76$
- per potenze < 1 MW si ha $\eta_a < 0.72$

⁶⁶ Si ricordi che il vapore espandendosi aumenta considerevolmente il suo volume specifico e pertanto la turbina deve consentire questo incremento volumetrico mediante l'incremento della sezione di passaggio del vapore.

Quando la turbina a vapore è accoppiata ad un alternatore occorre tenere conto, ai fini del calcolo della potenza elettrica prodotta, del rendimento di quest'ultimo variabile, secondo la taglia, nell'intervallo 0.96÷0.99.

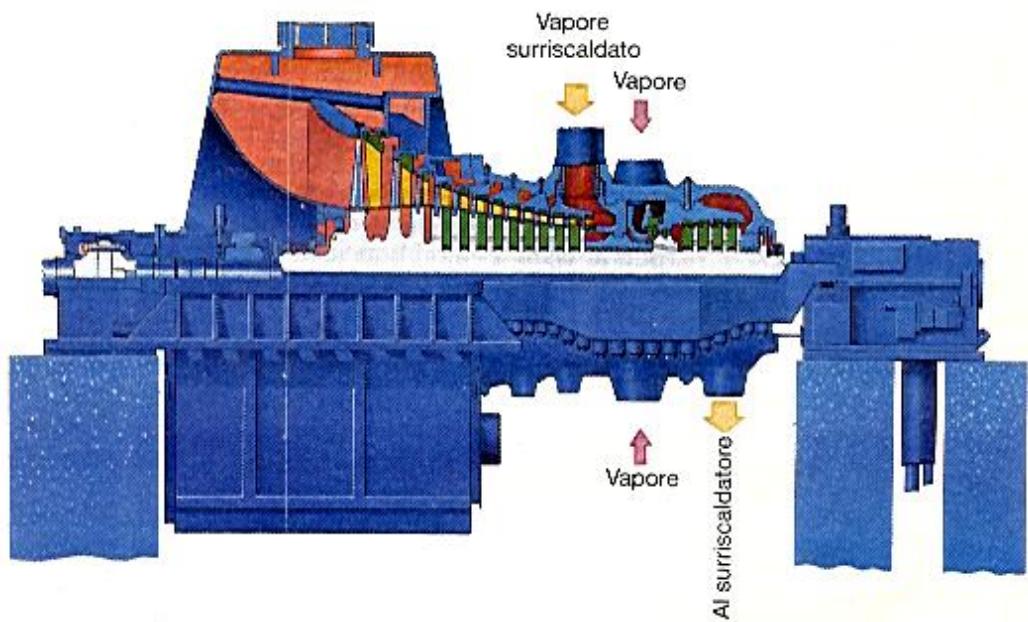


Figura 65: Schema di una turbina a vapore

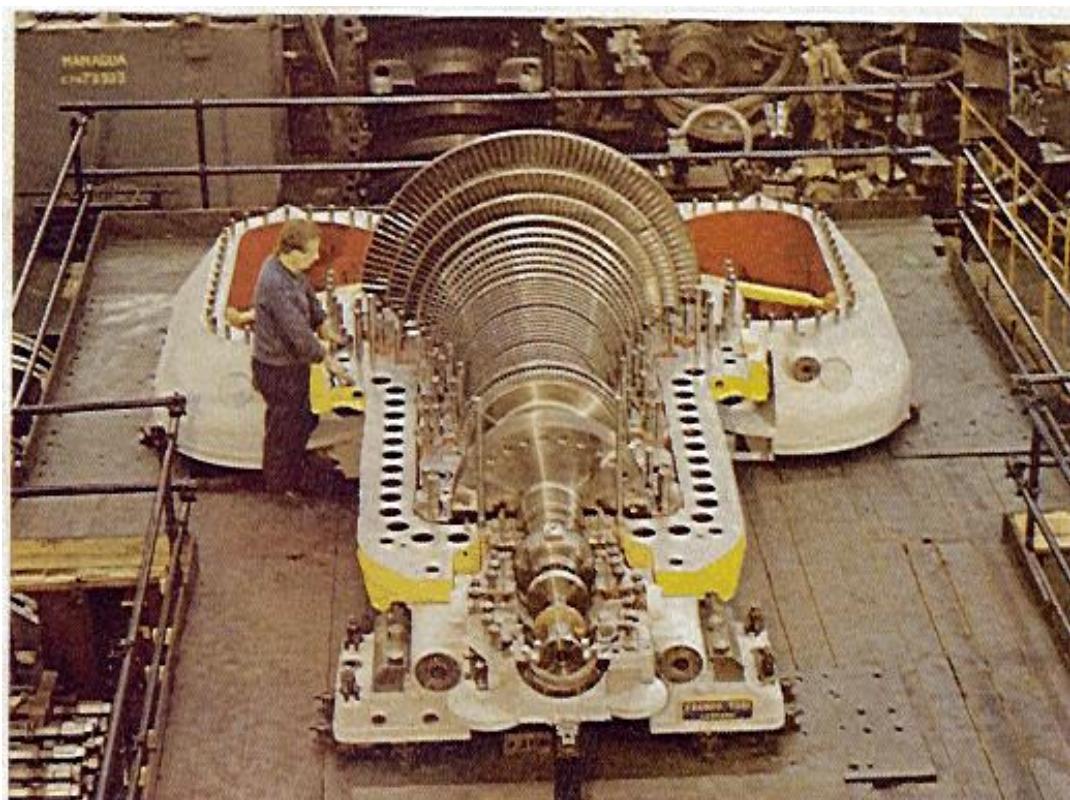


Figura 66: Turbina a vapore aperta

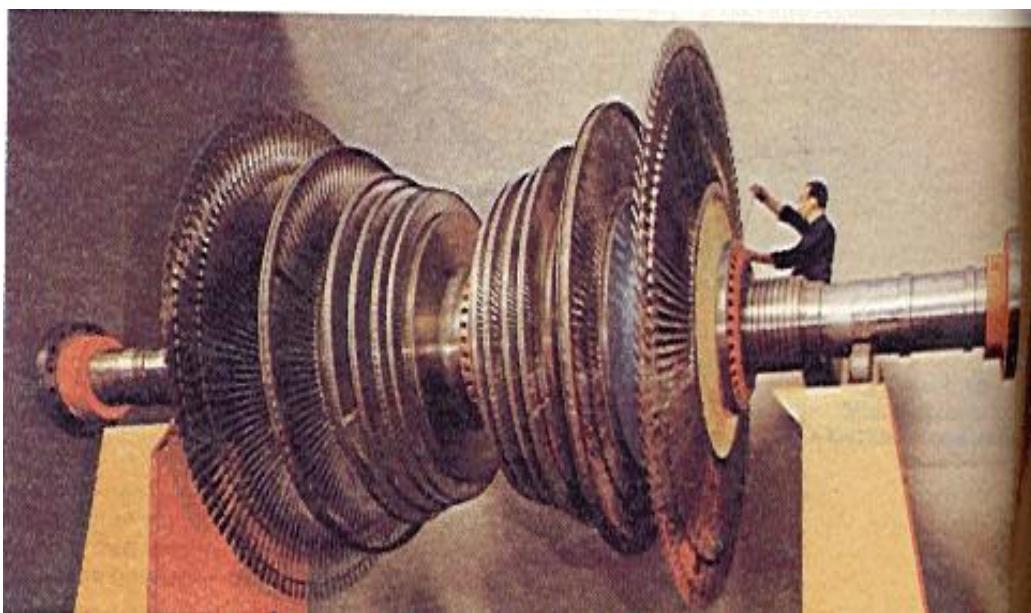


Figura 67: Turbina a vapore ad anelli contrapposti

Condensatore

Il condensatore è l'organo di maggiori dimensioni di tutto l'impianto. Esso è costituito da grandi banchi di tubi di rame nei quali si fa passare acqua fredda all'interno e vapore in uscita dalla turbina all'esterno. La condensazione avviene ad una temperatura di 32-40 °C e ad una pressione di 0,035-0,045 bar. Si utilizza, di norma, l'acqua di mare o l'acqua di fiumi di grandi portate (ad esempio il Po) per evitare l'*inquinamento termico* cioè l'innalzamento sensibile della temperatura dell'acqua e ciò per evitare conseguenze biologiche nella flora e nella fauna marina. La pressione di esercizio (0,02÷0,04 bar) dei condensatori viene inizialmente creata mediante pompe per vuoto e poi, una volta avviato il ciclo a vapore, mantenuta automaticamente (*termodinamicamente*) per effetto dell'equilibrio fra pressione e temperatura nei vapori saturi.

Pompe di alimentazione in caldaia

L'acqua uscente dal condensatore a bassa pressione (circa 0,04 bar) viene poi portata alla pressione di alimentazione in caldaia (circa 70 bar) mediante opportune pompe di alimentazione le cui dimensioni sono piccole rispetto a quelle degli altri organi sopra descritti. La potenza assorbita dalle pompe di alimentazione è di 1÷2 % di quella prodotta dalle turbine.

8.2.4 CICLO HIRN

Per aumentare il lavoro netto e quindi anche il rendimento termodinamico di un ciclo *Rankine* si possono seguire solamente due vie: diminuire la pressione minima al condensatore o aumentare la pressione massima in caldaia. La prima possibilità, che pure offre grandi guadagni energetici a causa della svasatura positiva della curva di *Andrews* verso il basso, ha un limite nella minima temperatura di condensazione raggiungibile con acqua (*marina o di fiume o di lago*) o con aria esterna (*torri evaporative*). Pertanto non si può andare oltre 0.02 bar per le condizioni ambientali italiane.

La seconda possibilità trova un limite nella forma a campana della curva di *Andrews* e in particolare nel fatto che questa tende al punto critico, vedi Figura 59, e quindi il calore latente di vaporizzazione tende a zero. Ne segue che al crescere della pressione si riduce il calore positivo di ciclo con effetto negativo sul rendimento fino ad annullarne il lavoro netto.

Per contro il crescere della pressione massima produce anche lo spostamento verso titolo decrescente del punto di uscita del vapore dalla turbina a fine fase di espansione, vedi Figura 68, con la possibilità di danneggiare le palette delle turbine. Di solito si impone che il titolo di vapore in uscita sia non inferiore a 0.85. L'evoluzione naturale del ciclo *Rankine* è allora il ciclo **Hirn** nel quale il vapore in uscita dalla caldaia non è in condizioni saturo bensì surriscaldato, vedi Figura 69.

La pressione massima può, quindi, ancora essere limitata ai valori compatibili con il valore finale del titolo di vapore in uscita dalla turbina ma a spese di un surriscaldamento che produce irreversibilità poiché si tratta di *cessione di calore a temperatura variabile*.

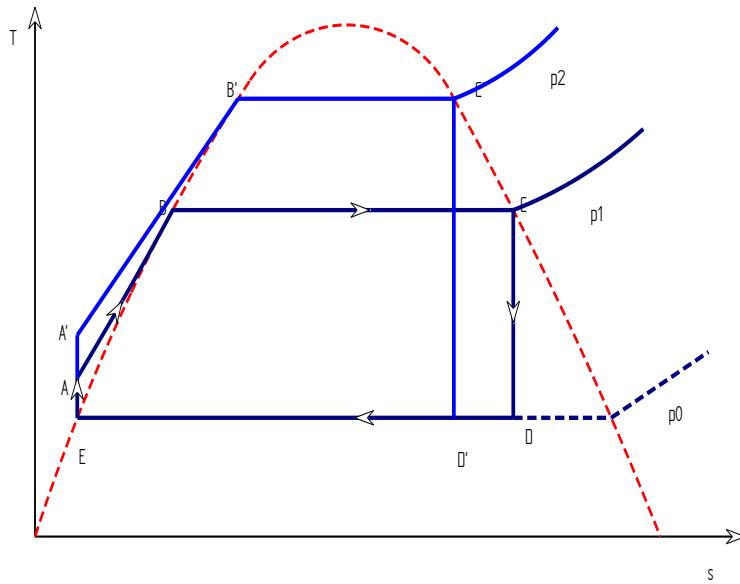


Figura 68: Spostamento del punto D verso sinistra al crescere della pressione in caldaia

Il rendimento di questo ciclo è ancora dato dalla [174] ma con calore Q_1 dato dalla differenza:

$$Q_1 = h_D - h_A \quad [177]$$

e pertanto il rendimento vale:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{h_D - h_E}{h_D - h_A} \quad [178]$$

Rispetto al ciclo *Rankine* il surriscaldamento del vapore da C a D porta ad avere rendimenti più elevati anche se le perdite per irreversibilità rispetto al ciclo di *Carnot* corrispondente sono ancora maggiori.

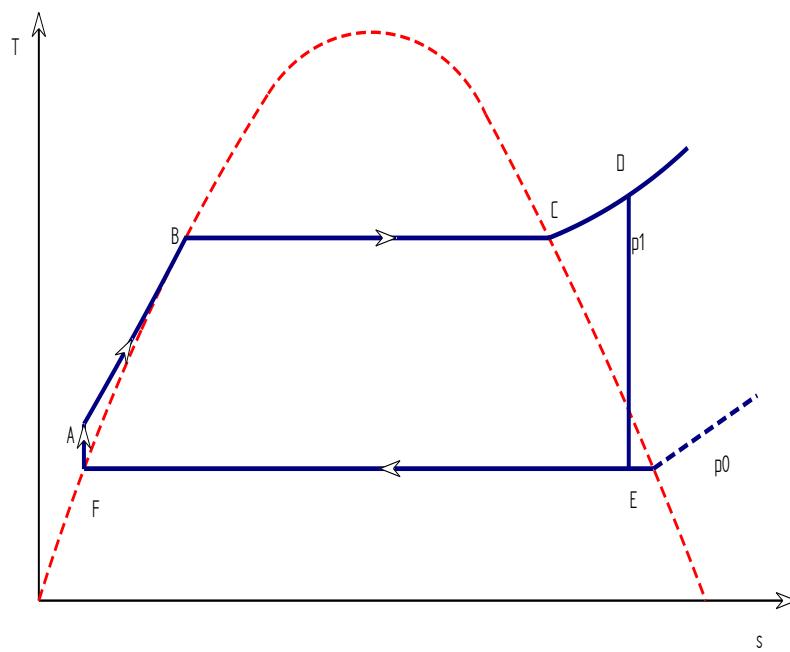
In definitiva il rapporto dei rendimenti reale/ideale è maggiore per il ciclo *Rankine* (*senza surriscaldamenti*) che per il ciclo *Hirn* pur avendo rendimenti reali termodinamici del ciclo *Hirn* maggiore di quello di *Carnot* per effetto del maggior lavoro netto ottenibile. La temperatura massima oggi raggiungibile in D è di circa 570 °C per le centrali italiane (ENEL) e di 760 °C per le centrali tedesche.

Il motivo di questa diversità è da ricercare nel tipo di acciaio utilizzato per le costruzioni impiantistiche. In Italia si usano acciai meno pregiati ma più economici mentre in Germania si utilizzano acciai austenitici più costosi ma che consentono di lavorare a temperature più elevate con conseguente maggior rendimento rispetto alle centrali italiane.

Oggi con il combustibile ad alto costo è preferibile avere rendimenti più elevati che costi iniziali di installazione più ridotti. Per aumentare ulteriormente il rendimento del ciclo *Hirn* si può anche avere più di un surriscaldamento, come riportato in Figura 70. In genere si limitano a due o tre i surriscaldamenti per problemi di sicurezza in caldaia.

Avviene, infatti, che il surriscaldamento del vapore comporterebbe, a pari calore ceduto in caldaia, elevati surriscaldamenti per effetto del minor calore specifico rispetto a quello dell'acqua.

Pertanto si pongono le batterie di scambio termico per i surriscaldatori in una zona protetta della caldaia in modo da essere interessata solo dal calore di convezione (*cioè dei fumi*) e non da quello di radiazione (*della fiamma*).

Figura 69: Ciclo Hirn nel piano (T,s)

Questa zona è detta *naso* della caldaia, vedi Figura 64, ed è solitamente posta lateralmente al corpo centrale.

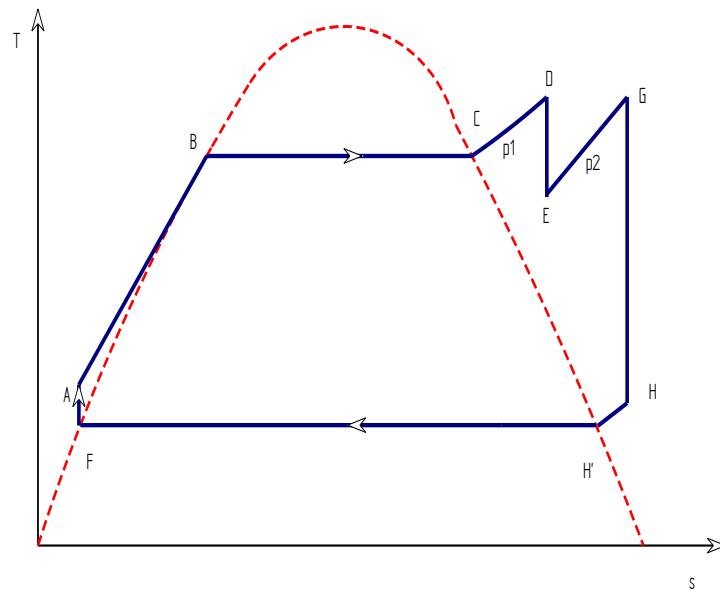


Figura 70: Ciclo Hirn con due surriscaldamenti

Il *naso* della caldaia ha un volume limitato e pertanto il numero di batterie di scambio termico che vi si può porre è limitato. A queste complicazioni in caldaia si aggiunga anche la complicazione impiantistica che si ha ogni volta che si deve riportare il vapore dalle turbine di espansione alla caldaia per effettuare il surriscaldamento.

Nel caso del ciclo di Figura 70 con due surriscaldamenti il rendimento termodinamico vale:

$$\eta = \frac{(h_D - h_E) + (h_G - h_H) - (h_A - h_F)}{(h_D - h_A) + (h_G - h_E)}$$

In modo analogo si procede nel caso di un numero maggiore di surriscaldamenti. L'effetto dei surriscaldamenti nel ciclo Hirn è benefico sulla riduzione del *consumo specifico di vapore*, CSV , che risulta dimezzato rispetto al normale ciclo Rankine con evidenti benefici impiantistici.

8.2.5 CICLI RIGENERATIVI

Per superare i limiti impiantistici dei cicli *Rankine* e *Hirn* sopra illustrati e quindi per accrescere il rendimento termodinamico degli impianti a vapore si ricorre ai *cicli rigenerativi* che basano il loro funzionamento sul concetto, assai importante, di **rigenerazione termica**. Questa consiste nel ridurre gli effetti di irreversibilità esterna nelle fasi di preriscaldamento e surriscaldamento, cioè nelle fasi nelle quali si ha scambio termico a temperatura variabile e quindi con produzione di *irreversibilità esterna* (*cioè dovuta alla sorgente e non al fluido di lavoro che qui si sta supponendo ideale*).

Se osserviamo la Figura 63 si conclude che la fase di preriscaldamento AB avviene a temperatura variabile ed è responsabile della produzione di irreversibilità esterna. La fase di vaporizzazione BC avviene, nella zona dei vapori saturi, a temperatura costante e quindi senza produzione di irreversibilità. Se allora potessimo in qualche modo compensare il preriscaldamento BC con uno scambio di calore interno che non interessi la sorgente termica esterna allora l'irreversibilità corrispondente sarebbe annullata.

In Figura 71 si ha lo schema di una possibile trasformazione **isodiabatica** alla AB che sottrae calore nella fase di espansione CD in modo che l'area sottesa dalla CF sia eguale all'area sottesa dalla AB. Mediante uno scambio termico ideale (*senza perdite*) fra il fluido in espansione lungo la CF e il fluido in preriscaldamento lungo la AB si potrebbe avere l'effetto desiderato e cioè di annullare la produzione di irreversibilità esterna perché il calore di preriscaldamento è ottenuto **internamente**.

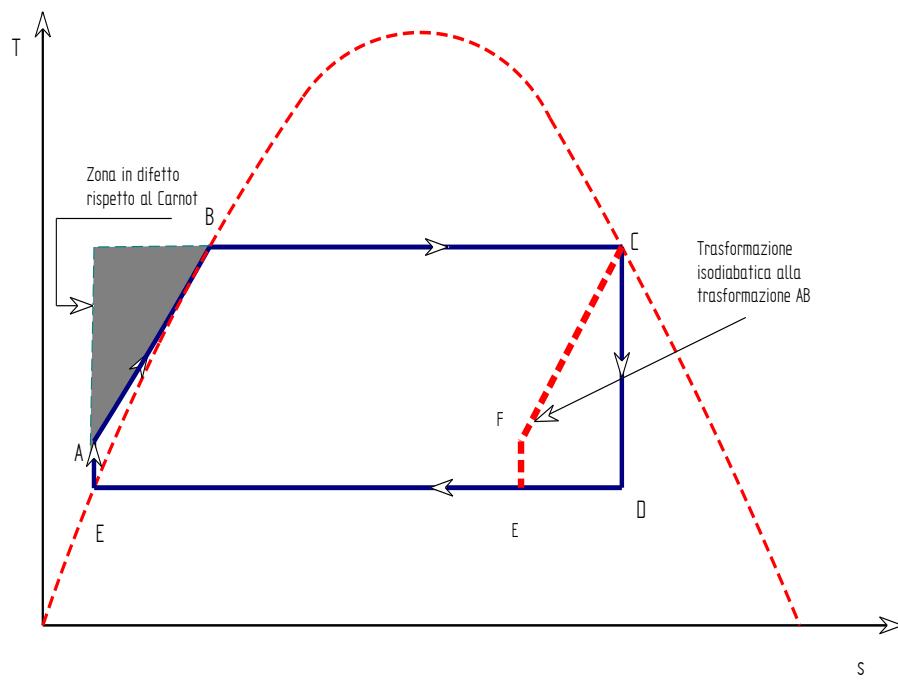


Figura 71: Ciclo Rankine con rigenerazione termica

Questo è il principio su cui si basa la **rigenerazione termica**. Naturalmente quanto sopra detto è sempre riferito a trasformazioni ideali.

Nella pratica risulta impossibile ottenere una espansione del tipo CF poiché è impensabile di fare espandere il vapore nella turbina e al tempo stesso fargli scambiare calore con l'acqua di preriscaldamento.

Pertanto si cerca di superare l'inconveniente mediante una soluzione tecnico impiantistica che può ritenersi una approssimazione, anche se efficace, della rigenerazione termica ideale.

8.2.6 CICLI A SPILLAMENTO

L'ultima tendenza nella direzione del miglioramento del rendimento del ciclo a vapore è quella dei **cicli a spillamento**. In questi cicli si cerca di riparare al guasto termodinamico provocato dal preriscaldamento in caldaia dell'acqua prima di vaporizzare.

Questa fase è, come già detto in precedenza, fortemente irreversibile e riduce molto il rendimento del ciclo *Hirn* (o anche di *Rankine*). Allora se si riesce a riscaldare il più possibile l'acqua di alimento in caldaia con calore sottratto allo stesso vapore durante l'espansione in turbina si può pensare di ridurre le perdite di irreversibilità anzidette. Questo è proprio quello che si fa nei cicli a spillamento. Si preleva vapore dalla turbina durante la fase di espansione e lo si fa condensare in uno scambiatore di calore (detto *recuperatore*) in modo da cedere il calore di condensazione all'acqua che alimenta la caldaia.

In Figura 73 si ha un esempio di ciclo *Hirn* con 4 spillamenti che portano l'acqua dalle condizioni del punto A (*uscita dalla pompa*) fino al punto B'. Occorrerà fornire solamente il calore di preriscaldamento da B' a B.

Questo è certamente inferiore al calore AB senza spillamenti e pertanto si riducono le perdite per irreversibilità. Aumentando il numero di spillamenti si può portare il punto B' molto vicino a B incrementando, così, il rendimento termodinamico. Per motivi di costo si limitano gli spillamenti a 10÷14 al massimo.

In Figura 72 si ha il layout dell'impianto corrispondente alla Figura 73. In esso si sono indicate con x , y , z , k le portate di spillamento (*razioni della portata totale che per un diagramma termodinamico è pari a 1 kg/s*). Queste portate sono determinate imponendo il bilancio entalpico per ciascuno degli scambiatori di calore (detti *recuperatori*) indicati con S1, S2, S3 ed S4 in Figura 72. Ad esempio, con riferimento alla Figura 74, si può scrivere che, a regime stazionario, la somma dell'entalpia entrante è pari a quella uscente e quindi.

$$m_v h_v + m_l h_l + m_{ls} h_{ls} = m_2 h_2 + m_{ld} h_{ld}$$

ove si ha $m_1 = m_2 = 1$ ed i punti indicati con 1, 2, 3, 4 e 5 sono quelli relativi alla posizione del recuperatore nel layout di Figura 72.

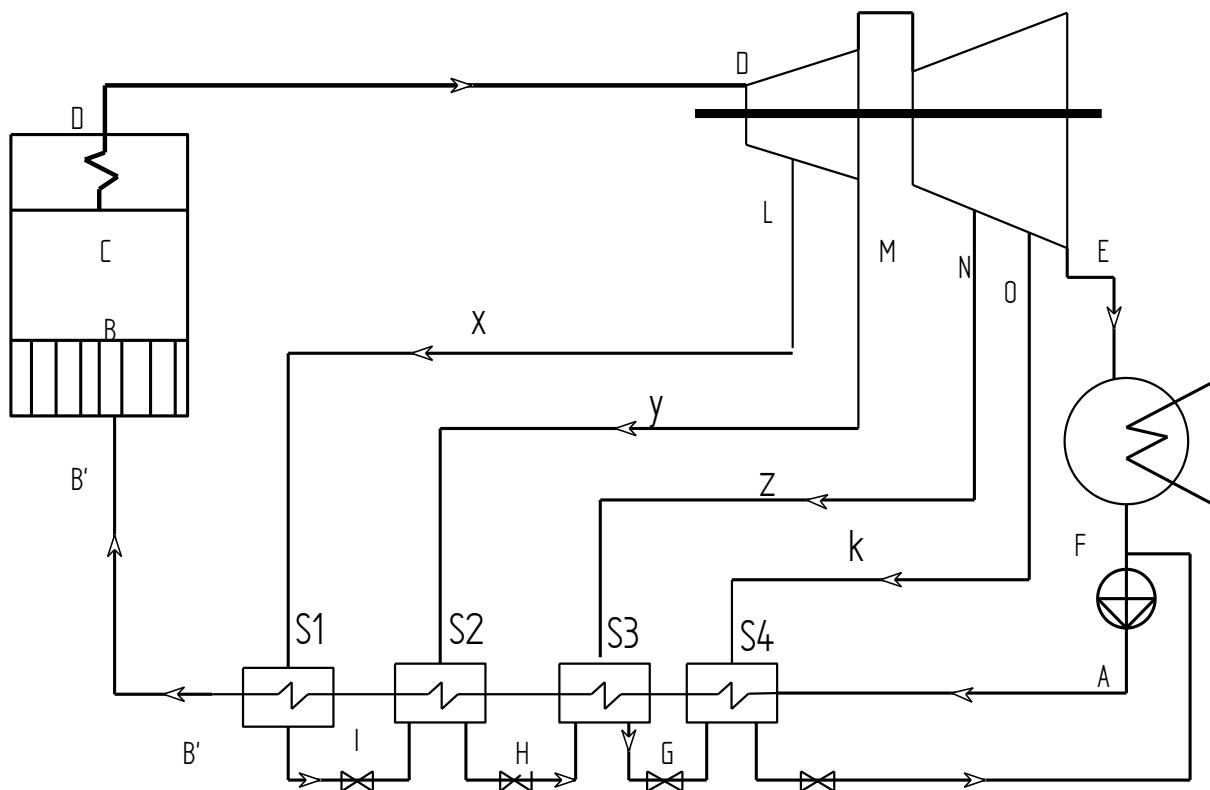


Figura 72: Layout di un ciclo Hirn con 4 spillamenti

I valori delle entalpie sono letti nel diagramma di *Gibbs* per temperature e pressioni corrispondenti ai punti nel layout. Scrivendo tante equazioni quanti sono i recuperatori di calore si ha un sistema in tante incognite quante sono le portate di spillamento⁶⁷ e quindi è possibile scrivere l'espressione del rendimento termodinamico di impianto:

$$\eta = \frac{1(h_d - h_L) + (1-x)(h_L - h_M) + (1-x-y)(h_M - h_N) + (1-x-y-z)(h_N - h_O) + (1-x-y-z-k)(h_O - h_E)}{1(h_D - h_{B'})}$$

A numeratore si ha la somma dei lavori ottenuti dalle effettive portate di vapore in espansione per i rispettivi salti entalpici. A denominatore si ha il calore effettivamente ceduto in caldaia.

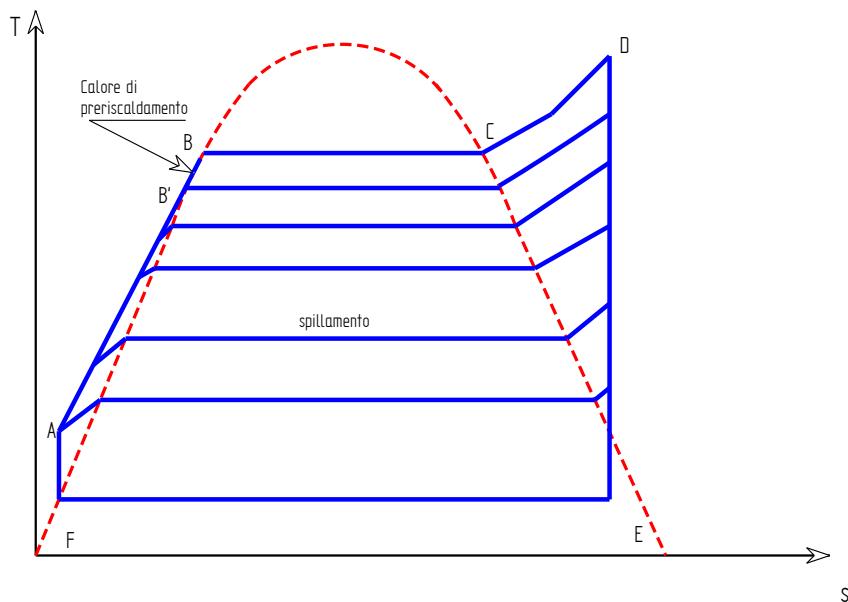


Figura 73: Cicli a spillamento

I cicli a spillamento risultano vantaggiosi, oltre che per l'aumento del rendimento termodinamico, anche perché **producono una sensibile riduzione delle dimensioni delle turbine e del condensatore**. In questi organi, infatti, viene a fluire una portata inferiore rispetto al caso di ciclo senza spillamento e pertanto sia la turbina (specialmente quella di bassa pressione) che il condensatore possono avere un volume (e quindi anche un costo) più ridotto.

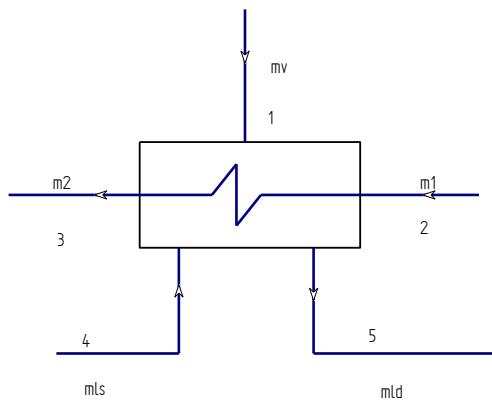


Figura 74: Bilancio energetico per un generico recuperatore di calore

⁶⁷ Si osservi che le portate di spillamento non sono in ordine regolare crescente o decrescente. Si possono avere valori apparentemente non congruenti con le aspettative ma questi dipendono dalle condizioni di prelievo e quindi di bilancio dei singoli recuperatori di calore.

Un criterio semplice, ma in buon accordo con la pratica, è quello di suddividere il salto termico DE in parti eguali al numero di spillamenti desiderati (come indicato nella Figura 73). In generale, però, si hanno metodi di ottimizzazione piuttosto complessi ed onerosi che portano ad una scelta ottimale dei punti di spillamento.

Il numero degli spillamenti viene limitato a 10÷14 per non complicare eccessivamente il layout dell'impianto. Si osserva, infatti, che al crescere del numero dei componenti cresce anche il costo complessivo dell'impianto e pertanto occorre sempre valutare che i benefici indotti dagli spillamenti non siano annullati dal loro costo di realizzazione.

Il consumo specifico di vapore, CSV, per gli impianti a spillamento è leggermente superiore a quelli senza gli spillamenti ma i vantaggi termodinamici e i benefici impiantistici fanno di questa tecnica un punto fermo nelle moderne centrali di potenza.

8.2.7 COMBUSTIBILI UTILIZZATI NEGLI IMPIANTI A VAPORE

Si è detto che nel ciclo a vapore si può, in generale, utilizzare qualunque tipologia di combustibile sia esso solido, liquido o gassoso. La scelta del combustibile si riflette sulle caratteristiche della caldaia, del ciclo di trattamento del combustibile e del sistema di depurazione dei fumi.

La combustione con combustibili gassosi e con polverino di carbone polverizzato viene realizzata tramite l'uso di bruciatori nei quali l'aria viene miscelata al combustibile mentre nel caso di combustibili solidi (non polverizzati) si ha un focolare dotato di griglie. Fra i combustibili principali si ricordano:

- *greggio;*
 - *olio combustibile*
 - *gas naturale*
 - *gas residuo (gas di cokeria, gas di raffineria, ...)*
 - *polverino di carbone;*
 - *coal-oil*
- Nelle caldaie a focolare si possono bruciare:*
- *carbone povero*
 - *combustibile da rifiuti (CDR)*
 - *legna.*

I combustibili gassosi non richiedono, in generale, alcun trattamento ed i bruciatori sono più semplici che in altri casi. I combustibili liquidi comportano una fase di filtraggio e riscaldamento al fine di raggiungere i valori necessari di pressione e viscosità (40÷60 bar e $\eta < 5 \text{ }^{\circ}\text{E}$) per la successiva operazione di polverizzazione al bruciatore.

I combustibili solidi (*carbone, scarti di lavorazione, Rifiuti Solidi Urbani RSU, ...*) possono subire trattamenti preliminari per raggiungere i valori di granulometria e contenuto d'acqua imposti dal tipo di bruciatore adottato o del tipo di forno (ad esempio a letto fluido).

8.3 FUNZIONAMENTO DEI GENERATORI DI CALORE

Il generatore di calore è, in ultima analisi, uno scambiatore di calore che consente di trasferire il calore dei prodotti di combustione (fumi) all'acqua (o al vapore) calda. L'elemento attivo che fornisce calore è il bruciatore che bruciando combustibile produce i fumi, come indicato in Figura 75. In base al principio di conservazione della massa possiamo scrivere il bilancio:

$$\dot{m}_c + \dot{m}_a = \dot{m}_f + \dot{m}_s \quad [179]$$

ove si ha:

- \dot{m}_c portata massica del combustibile
- \dot{m}_a portata massica di aria comburente
- \dot{m}_f portata massica dei fumi prodotti e che escono dal camino

- \dot{m}_s portata massica di scorie eventualmente prodotte.

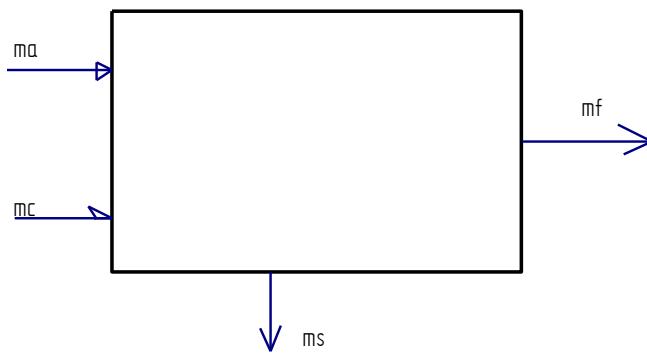


Figura 75: Sistema termodinamico di un generatore

Questa relazione si può scrivere opportunamente definendo l'indice d'aria come:

$$n = \frac{\dot{m}_a}{\dot{m}_{at}} \quad [180]$$

ove \dot{m}_{at} è il flusso di aria teorica necessaria per la combustione stechiometrica del combustibile. Pertanto la [179] diviene:

$$1 + n a_t = \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_c} + \frac{\dot{m}_s}{\dot{m}_c} \quad [181]$$

ove n_t è l'indice d'aria e a_t è l'aria teorica di combustione. Sempre con riferimento al sistema di Figura 75 si può scrivere il bilancio energetico:

$$\dot{E} + \dot{Q} - \dot{L} = \sum_{j=1}^u \left[\dot{m} \left(h + gz + \frac{w^2}{2} \right) \right]_j - \sum_{j=1}^i \left[\dot{m} \left(h + gz + \frac{w^2}{2} \right) \right]_j \quad [182]$$

dove a primo membro abbiamo, nell'ordine, la potenza elettrica, termica e meccanica che entrano nella superficie di controllo, \dot{m}_j la portata di massa e in parentesi tonda la *metalpia*⁶⁸ delle masse entranti ed uscenti dal sistema. Lo scambio di potenza attraverso la superficie di controllo (1° membro) produce una variazione di metalpia nelle portate di massa che attraversano la superficie di controllo.

Nel caso dei generatori termici poniamo a zero la potenza meccanica \dot{L} poiché non viene compiuto lavoro attraverso l'involucro. Inoltre si possono trascurare i termini gravimetrici (gz) e cinetici ($w^2/2$) rispetto alla variazione di entalpia h ottenendo:

$$\dot{E} + \dot{Q} = \sum_{j=1}^u (\dot{m}h)_j - \sum_{j=1}^i (\dot{m}h)_j \quad [183]$$

Con riferimento alla Figura 76 la precedente equazione diviene:

$$\dot{E} - \dot{Q}_d - \dot{Q}_t = \dot{m}_f h_f + \dot{m}_s h_s + \dot{m}_I H_I - (\dot{m}_a h_a + \dot{m}_c h_c + \dot{m}_c H) \quad [184]$$

ove si ha il simbolismo:

- \dot{E} potenza elettrica entrante per azionamento degli ausiliari
- \dot{Q}_d potenza termica dispersa dall'involucro del generatore
- \dot{Q}_t potenza termica utile e quindi ceduta al fluido termovettore
- h_f entalpia massica dei fumi
- h_s entalpia massica delle scorie (assunte come solido inerte)

⁶⁸ Si ricordi che si definisce *metalpia* la somma: $h + w^2/2 + gz$. Qualcuno chiama la metalpia *Entalpia Totale*.

- \dot{m}_I portata di massa degli incombusti (trascurabile rispetto ad \dot{m}_f)
 - H_I potere calorifico inferiore degli incombusti
 - h_a entalpia massica dell'aria comburente
 - h_c entalpia massica del combustibile (inteso come fluido inerte)
 - H potere calorifico inferiore (a pressione costante) del combustibile
- Le condizioni di riferimento (t_0, p_0) delle entalpie sono quelle del combustibile. La [184] si può ancora scrivere nella forma:

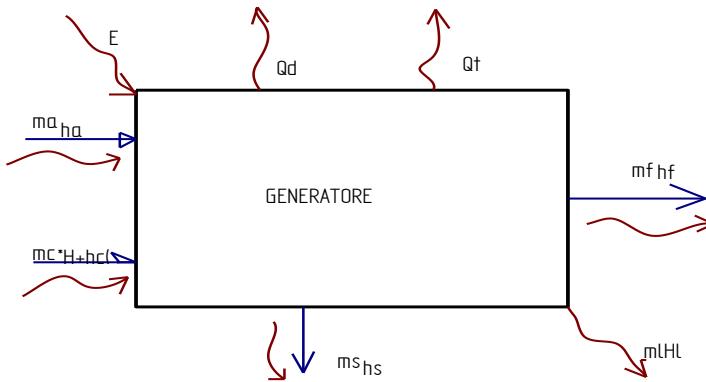


Figura 76: Bilancio energetico per un generatore

$$\dot{E} + \dot{m}_c H = \dot{Q}_t + \dot{Q}_d + [\dot{m}_f h_f - (\dot{m}_a h_a + \dot{m}_c h_c)] + \dot{m}_I H_I + \dot{m}_s h_s \quad [185]$$

Questa equazione ci dice che la potenza del combustibile e degli ausiliari elettrici viene convertita in parte in potenza utile (\dot{Q}_t) e la restante parte viene persa in disperdimenti vari. Si osservi che la potenza elettrica degli ausiliari (\dot{E}) è di solito trascurabile (qualche %) rispetto alla potenza del combustibile e alla potenza utile ma la si è esplicitamente indicata per tenere conto dell'alto valore exergetico rispetto alle energie termiche. Viene definita *potenza al focolaio* il prodotto:

$$\dot{Q}_f = \dot{m}_c H \quad [186]$$

cioè la potenza fornita al bruciatore e rappresenta l'energia primaria in ingresso (oltre quella elettrica per gli ausiliari) al generatore, fondamentale per tutte le analisi economiche. La grandezza principale di uscita è rappresentata dall'*energia utile* (\dot{Q}_t) che è anche lo scopo fondamentale del generatore termico. La potenza dispersa per dispersioni attraverso il mantello si calcola, tenendo conto della coibentazione termica normalmente presente e della bassa temperatura superficiale esterna, mediante la relazione:

$$\dot{Q}_d = hA(t_p - t_e)$$

avendo indicato con t_p la temperatura superficiale esterna del mantello, t_e la temperatura dell'aria esterna, h il coefficiente di convezione termica e con A la superficie disperdente del mantello. Il termine $\dot{m}_f h_f - (\dot{m}_a h_a + \dot{m}_c h_c)$ è la potenza termica dispersa con i fumi nel camino. Questa potenza può essere espressa nella forma:

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_f c_f (t_f - t_0) - [\dot{m}_c c_c (t_c - t_0) + \dot{m}_a c_a (t_a - t_0)] \quad [187]$$

avendo indicato con c i calori specifici e t_0 la temperatura di riferimento. Si osservi che b_a ed b_c sono trascurabili rispetto ad b_f e pertanto, trascurando anche il contributo delle scorie (oggi di poco conto con i combustibili liquidi e gassosi) si può ancora scrivere che le perdite al camino sono essenzialmente date da:

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_f c_f (t_f - t_a) \quad [188]$$

La potenza perduta per incombusti ($\dot{m}_t H_t$) dipende dalla qualità della combustione e quindi dalla maggiore o minore presenza di sostanze che non sono state completamente ossidate.

Temperatura teorica di combustione

Se assumiamo le ipotesi:

- assenza di scambio termico, $\dot{Q}_t = 0$
- assenza di disperdimenti $\dot{Q}_{ds} = 0$
- reazione di ossidazione completa (e quindi $\dot{m}_t H_t = 0$)
- assenza di scorie calde (e quindi $\dot{m}_s h_s = 0$)

possiamo scrivere l'equazione di bilancio:

$$\dot{m}_c H = \dot{m}_f c_f (t_{ad} - t_0) - \dot{m}_a c_a (t_a - t_0) - \dot{m}_c c_c (t_c - t_0) \quad [189]$$

La temperatura teorica viene anche detta *temperatura adiabatica di combustione*, indicata con t_{ad} e vale, dalla precedente equazione:

$$t_{ad} = t_0 + \frac{H + n a_t c_a (t_a - t_0) + c_c (t_c - t_0)}{(1 + n a_t) c_f} \quad [190]$$

Ne deriva che la temperatura adiabatica dipende dall'eccesso d'aria (attraverso n), dall'entalpia dei reagenti (attraverso t_a e t_0) e dal tipo di combustibile (attraverso H ed a_t).

Rendimenti e Perdite

Scriviamo la [185] in forma adimensionale dividendo ambo i membri per la potenza al focolaio $\dot{m}_c H$ per cui otteniamo:

$$\frac{\dot{E}}{\dot{m}_c H} + 1 = \eta + P_d + P_c + P_l + \frac{\dot{m}_s h_s}{\dot{m}_c H} \quad [191]$$

ove si sono indicati:

- η rendimento del generatore termico
- P_d perdite per dispersioni
- P_c perdite al camino
- P_l perdite per incombusti.

Questa equazione non dice nulla di nuovo rispetto alla [185] ma è espressa in forma più semplice. Il *rendimento energetico* del generatore è dato da:

$$\eta = \frac{\dot{Q}_t}{\dot{m}_c H} \quad [192]$$

e in pratica viene calcolato valutando separatamente sia il numeratore che il denominatore con metodi diretti (cioè valutando i singoli termini) che indiretti (cioè valutando quanto ceduto all'acqua sottraendo alla potenza al focolare le perdite di calore). La *perdita per dispersione* è definita dalla relazione:

$$P_d = \frac{\dot{Q}_d}{\dot{m}_c H} \quad [193]$$

e in genere è piccola (qualche %) rispetto alla potenza utile grazie all'isolamento del mantello. La perdita per dispersione cresce al diminuire del carico in quanto il denominatore della [193] diminuisce.

La *Potenza perduta al camino* vale:

$$P_c = \frac{\dot{Q}_c}{\dot{m}_c H} \quad [194]$$

che può ancora scriversi, per la [188] nella forma:

$$P_c = \frac{\dot{m}_f c_f (t_f - t_a)}{\dot{m}_c H} \quad [195]$$

Le perdite al camino dipendono molto dal sistema di regolazione del bruciatore. Questo può essere:

- *Modulante*: se la portata di combustibile viene variata con continuità fra un valore minimo e quello massimo (nominale);
- *Tutto o Niente*: quando la portata di combustibile è solo quella nominale e quindi si regola accendendo o spegnendo il bruciatore stesso. Questo tipo di bruciatori sono certamente più grossolani ma meno costosi di quelli modulanti e sono utilizzati per generatori di piccola potenza.

Con regolazione *tutto o niente* il generatore lavora sempre a regime nominale quando il bruciatore è in funzione e quindi le perdite al camino sono pressoché costanti.

Con la regolazione modulante se la portata di combustibile scende (a pari indice d'aria) si riduce la t_f e quindi le perdite al camino.

La *Perdita per incombusti* vale:

$$P_I = \frac{\dot{m}_I H_I}{\dot{m}_c H} \quad [196]$$

Nel caso di incombusti gassosi si può scrivere:

$$P_I = \frac{V_I}{V_f} \frac{\rho_I}{\rho_f} \frac{H_I (1+na_t)}{H} \quad [197]$$

ove ρ_I è la densità degli incombusti, ρ_f la densità dei fumi (in condizioni normali) e il rapporto V_I/V_f è il contenuto di incombusti in volume nei prodotti della combustione secchi.

8.3.1 CICLI COMBINATI E COGENERATIVI

Per un ciclo cogenerativo, cioè tale da produrre contemporaneamente sia potenza meccanica (o elettrica) che termica per usi di processo, nel quale si desideri avere la necessaria flessibilità nel soddisfacimento del carico elettrico e termico si utilizza, di solito, la turbina in *derivazione e condensazione* (detta anche *a prelievo regolato*).

Questo tipo di impianto può lavorare anche separatamente dalle reti esterne (parallelo elettrico e termico) come pure possono lavorare in parallelo con la rete ENEL e cedere energia in caso di sovrapproduzione.

Impianti a derivazione e condensazione

Il rapporto $C = E_T/E_E$ fra le potenze elettriche e termiche può variare fra 0 e 4 e anche oltre nel caso di contropressione. In Figura 77 si ha un esempio di impianto con turbina a vapore a derivazione e condensazione.

In questo caso la turbina è sostanzialmente divisa in due parti: un corpo ad alta pressione, ove si espande tutto il vapore prodotto, ed uno a bassa pressione dove avviene l'espansione del vapore che eccede quello richiesto dalla utenza.

Questo tipo di impianto consente di realizzare tutti i casi fra la turbina a condensazione pura e quella in contropressione pura. È quindi molto flessibile e segue perfettamente le esigenze del carico elettrico e termico dell'Utenza.

Si tenga presente che occorre avere almeno 6÷7% di vapore in espansione nella sezione a bassa pressione per avere un raffreddamento del corpo turbina.

Inoltre il corpo a bassa pressione non è dimensionato per ricevere tutta la portata di vapore e pertanto i due casi limiti sono solo teorici.

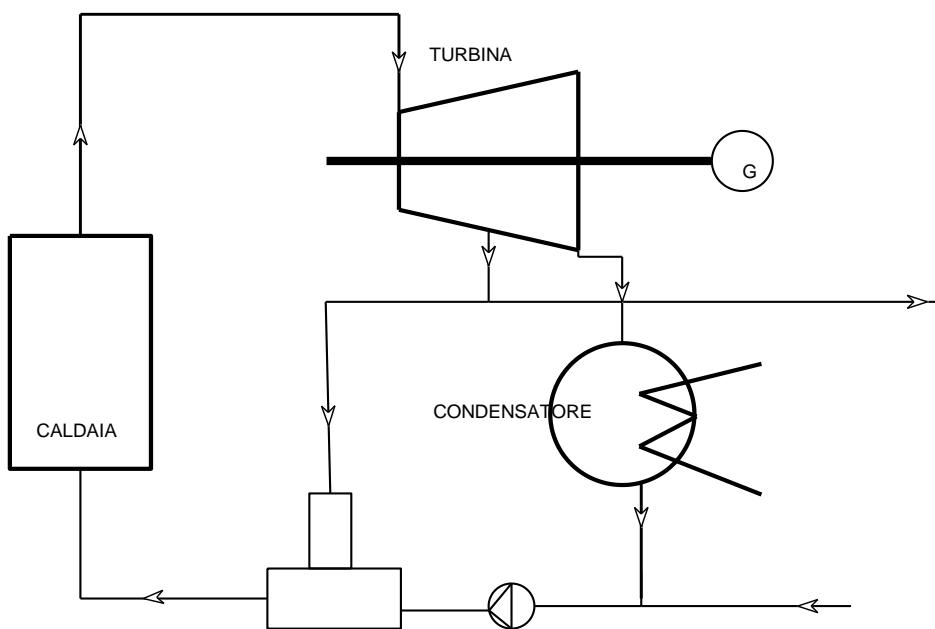


Figura 77; Ciclo a vapore a derivazione e condensazione

Per questa tipologia di impianto occorre considerare i seguenti parametri:

- rendimento totale di cogenerazione, N , dato dalla somma algebrica dei rendimenti termici ed elettrico;
- rendimento elettrico, N_E
- consumo specifico di vapore per la produzione elettrica, CSV_p
- rapporto energia termica su energia elettrica, C .

Tutti questi parametri variano al variare del carico elettrico e della potenza termica estratta.

In un gruppo *a derivazione e condensazione* si può variare il carico elettrico, entro certi limiti, senza pesare sul carico termico e, viceversa, è possibile variare il carico termico senza disturbare il carico elettrico. La regolazione, infatti, agisce sia sulle valvole di ammissione alla turbina che su quelle a valle del prelievo.

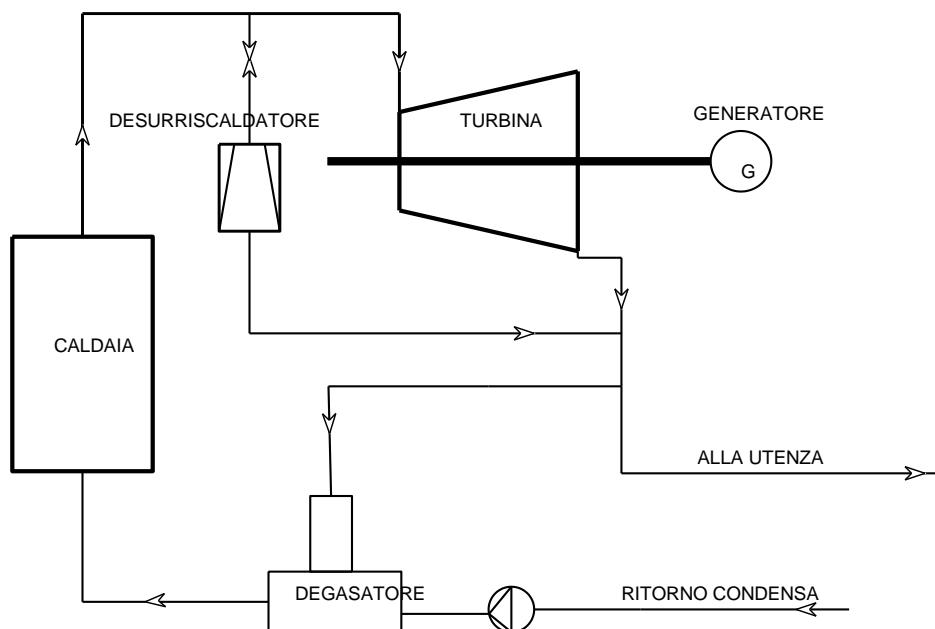


Figura 78: Schema di un impianto a vapore con turbina in contropressione

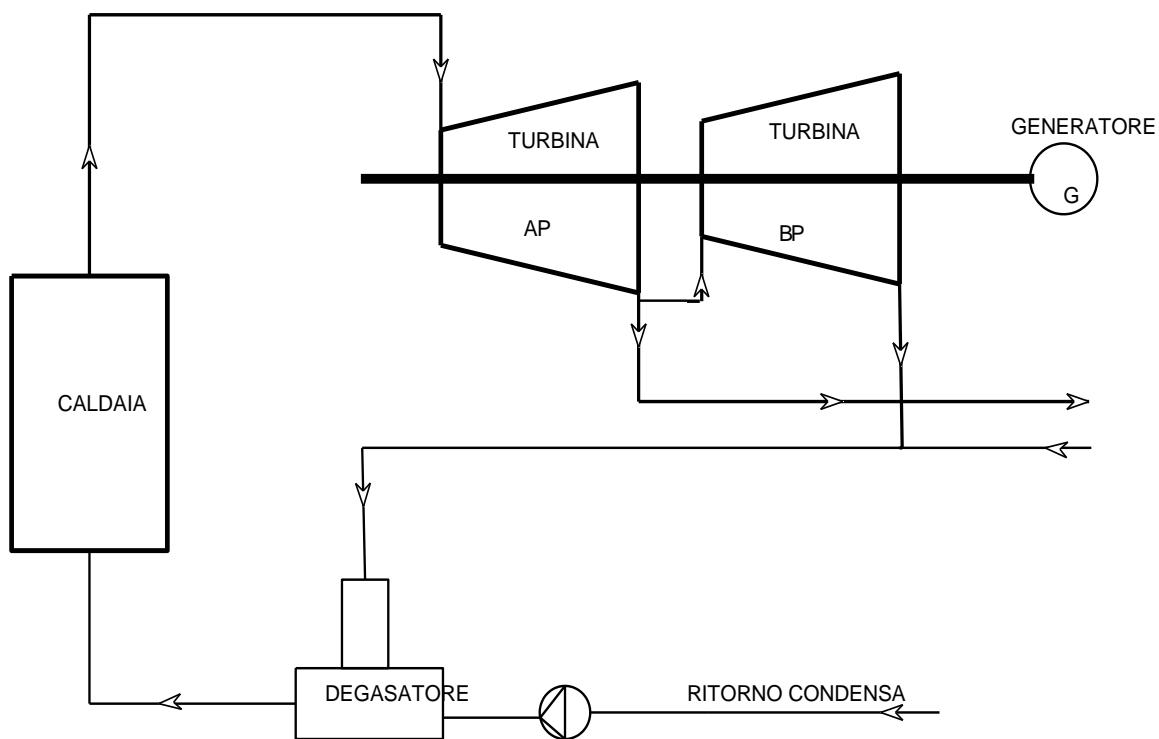


Figura 79: Schema di un impianto a contropressione con due turbine e due livelli di scarico vapore

8.3.2 IMPIANTI A CONTROPRESSIONE

Questi impianti sono detti *a recupero totale* e forniscono calore ad una utenza (detta fredda) in grado di dissipare tutto il carico. Essi presentano una elevata rigidità e quindi non consentono di variare indipendentemente i carichi elettrici e termici.

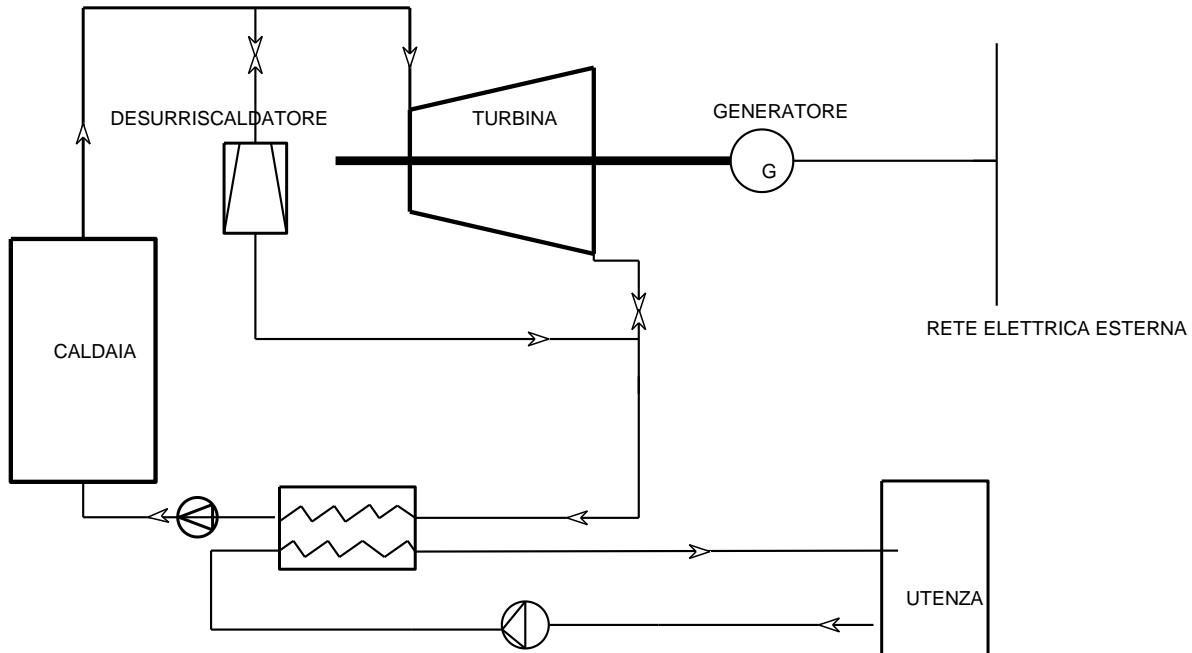


Figura 80: Schema di un sistema cogenerativo con turbina a vapore a contropressione per reti di teleriscaldamento

In genere gli impianti a contropressione sono dimensionati sull'utenza termica con rendimento complessivo che può raggiungere il 90%. In Figura 78 si ha lo schema di un impianto in contropressione nella versione più semplice, adatto per piccole taglie.

Lo stadio di riduzione di pressione e di desurriscaldamento del vapore, unitamente al by-pass della turbina, è utilizzato sia in fase di avviamento del gruppo che in caso di fuori servizio della turbina. Il desurriscaldatore serve ad adattare il vapore alle esigenze dell'utenza.

In Figura 79 si ha uno schema di impianto a contropressione con due turbine: in questo modo si hanno due livelli di scarico del vapore a diversa pressione.

In Figura 80 si ha uno schema tipico per applicazioni di teleriscaldamento. La turbina in contropressione è regolata dalla quantità di combustibile bruciato in caldaia e quindi dalla quantità di vapore inviato alla turbina stessa, a parità di condizioni termodinamiche. In linea di principio la regolazione può essere asservita sia al carico termico che al carico elettrico.

8.3.3 DIAGRAMMA DI SUNKEY

Risulta interessante sviluppare un'analisi *exergetica* del ciclo a vapore per mettere in risalto sia le incongruenze che l'analisi energetica ancora oggi pone sia per evidenziare i possibili punti di attacco per migliorare effettivamente il rendimento termodinamico.

Si consideri il ciclo *Hirn* di Figura 81 e consideriamo le perdite energetiche ed exergetiche delle trasformazioni fondamentali. Ricordiamo che, ai fini pratici, per quanto detto nel §5.7, consideriamo che l'exergia del combustibile coincida con il suo potere calorifico inferiore, *pui*.

Perdite per combustione adiabatica nel generatore

La perdita di exergia va sempre riferita all'exergia iniziale del combustibile ed è data, con riferimento alla Figura 82, dalla relazione:

$$\Pi_1 = \frac{e_c - m_f e_{1f}}{e_c}$$

Ove $m_f e_{1f}$ è l'exergia dei prodotti di reazione che risultano dalla combustione completa dell'unità di massa di combustibile alla temperatura di combustione adiabatica. Possiamo scrivere, per l'exergia dei prodotti di combustione, la relazione:

$$e_{1f} = h_{1f} - h_{0f} - T_0 (s_{1f} - s_{0f})$$

ove il pedice 0 si riferisce all'ambiente.

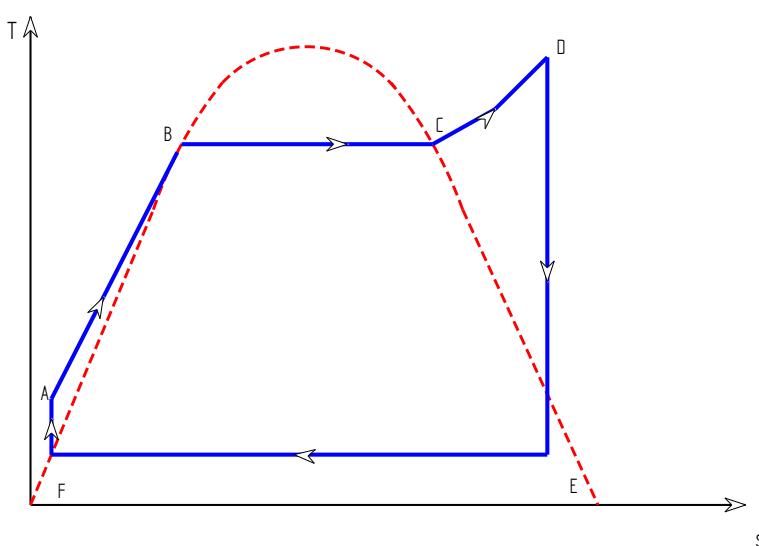


Figura 81: Cicli Hirn con un solo surriscaldamento

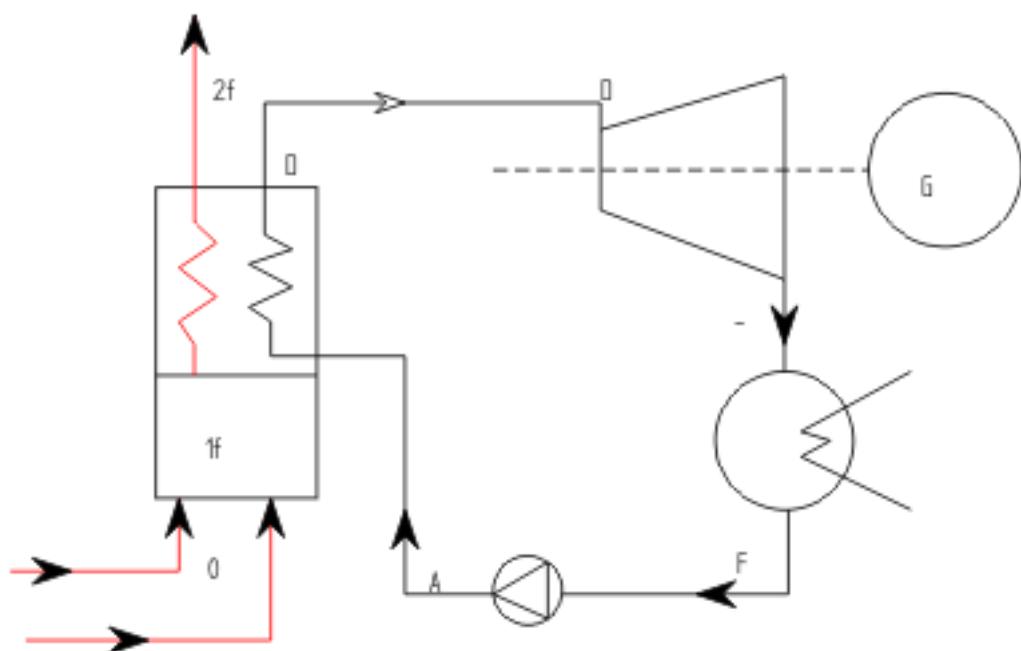


Figura 82: Layout del ciclo Hirn ai fini del calcolo delle perdite

Si osservi che la *combustione adiabatica* è di per sé esente da perdite energetiche. Le perdite termodinamiche sono conseguenza della degradazione della qualità dell'energia prima e dopo il processo.

In pratica non riusciamo ad utilizzare totalmente l'exergia iniziale del combustibile con un processo di combustione chimica in caldaia mentre riusciamo a farlo meglio, ad esempio, con *combustione chimica a bassa temperatura* (ad esempio nelle *celle a combustibile*).

La *combustione calda* è fortemente dispersiva e, con riferimento al gasolio ($\rho_{ci}=42000 \text{ kJ/kg}$ e $e_c=43350 \text{ kJ/kg}$) con eccesso d'aria pari a 0.12 e temperatura dei fumi uscenti dal camino pari a 150 °C, si possono avere circa il 32.1 % di perdite exergetiche. Si è considerata la combustione completa e quindi si trascurano le perdite per incombusti.

Perdite nello scambio di calore fumi – acqua nel generatore termico

Supponiamo che lo scambio di calore fra i fumi caldi della combustione e il fluido di lavoro in caldaia sia adiabatico e che pertanto tutta l'energia perduta dai fumi passi all'acqua e/o vapore, detta m_v la portata di vapore trattata per unità di massa del combustibile bruciato, allora le perdite exergetiche dovute allo scambio fumi – vapore sono date dalla relazione:

$$\Pi_2 = \frac{m_f (e_{1f} - e_{2f}) - m_v (e_D - e_A)}{e_c}$$

ove e_D ed e_A sono le exergie specifiche del vapore e dell'acqua di alimento nei punti D e A del diagramma termodinamico di Figura 81. Inoltre e_{2f} è l'exergia specifica dei fumi all'uscita dalla caldaia.

Le perdite exergetiche per vapore uscente a 550 °C e pressione di lavoro di 50 bar sono pari a circa il 29.7 %. Avendo supposto lo *scambio adiabatico* le perdite energetiche sono nulle in quanto tutta l'energia dei fumi scambiata si trasferisce al fluido di lavoro.

Nella realtà la qualità del Joule alla temperatura dei fumi (circa 2000 K) è ben diversa da quella del vapore a 823 K e questo degrado exergetico è molto pesante ed è ascrivibile unicamente all'impossibilità tecnologica attuale di utilizzare fluidi di lavoro a 2000 K.

Perdite per lo scarico dei fumi al camino

I fumi escono dal camino del generatore ancora caldi, abbiamo supposto a 150 °C. Ciò significa che perdiamo l'exergia che questi ancora possiedono e pertanto queste perdite valgono:

$$\Pi_3 = \frac{m_f e_{2f}}{e_c}$$

Le perdite energetiche sono ora presenti perché i fumi riversano nell'ambiente la loro entalpia e pertanto si ha:

$$\Psi_3 = \frac{m_f (h_{2f} - h_{0f})}{(pci)_i}$$

avendo indicato con pci_i il potere calorifico inferiore in ingresso al generatore. Nelle ipotesi fatte di funzionamento dell'impianto si hanno perdite exergetiche dell'ordine dell'1% mentre quelle energetiche (*che non considerano la minore qualità termodinamica dei fumi a 325 K rispetto a quella dei fumi a 2000 K*) sono pari a circa il 5.9% (quindi *sensibili!*).

Perdite per espansione non isoentropica del vapore nella turbina

In Figura 81 si ha un ciclo *Hirn* con espansione isoentropica ma nella realtà si ha un rendimento di espansione isoentropica variabile da 0.7 a 0.85 e pertanto l'espansione reale comporta perdite exergetiche date dalla relazione:

$$\Pi_4 = \frac{m_v (e_D - e_E) - (h_D - h_E)}{e_c} = \frac{m_v [T_0 (s_D - s_E)]}{e_c}$$

Le perdite energetiche sono nulle perché l'espansione si suppone *adiabatica* (anche se *non isoentropica*). Con i valori di funzionamento dell'impianto prima indicati e $\eta_e = 0.82$ si ha perdite exergetiche pari al 6.4 %.

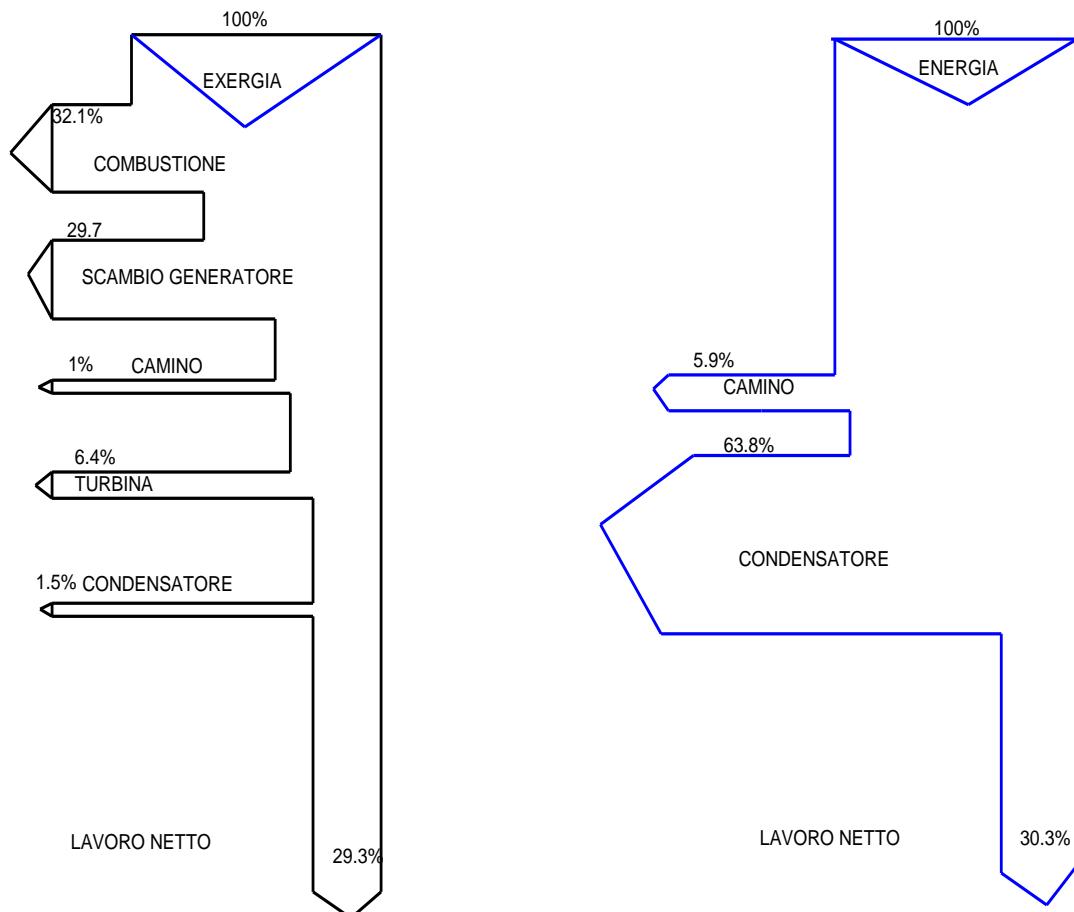


Figura 83: Diagramma di Sunkey per un ciclo Hirn

Perdite nel condensatore

Le perdite exergetiche nel condensatore sono relative allo stato termodinamico del vapore in uscita dalla turbina e alle condizioni dell'ambiente e pertanto valgono:

$$\Pi_5 = \frac{m_v (e_E - e_F)}{e_c}$$

mentre quelle energetiche valgono:

$$\psi_5 = \frac{m_v (h_E - h_F)}{(pci)_i}$$

In termini numerici le perdite exergetiche, sempre nelle ipotesi sopra indicate, sono di circa 1.5 % mentre quelle energetiche sono ben 63.8 %.

In definitiva dal punto di vista energetico c'è da strapparsi i capelli per l'*enorme* quantità di energia *buttata a mare* mentre dal punto di vista exergetico si conclude che questa *vale poco* termodinamicamente poiché ad una temperatura molto prossima a quella dell'ambiente.

Non si può fare più nulla con questa quantità enorme di energia a bassa temperatura!

Riportando le perdite sopra calcolate in forma grafica, come mostrato in Figura 83, si ha il cosiddetto *diagramma di Sunkey* che ben evidenzia la differenza concettuale che si ha nell'impostazione dei bilanci dal punto di vista exergetico ed energetico.

8.4 MOTORI ENDOTERMICI

I motori alternativi che più vengono utilizzati sono quelli endotermici basati su ciclo *Diesel* e su ciclo *Otto*. Va tenuto presente, tuttavia, che se i combustibili di elezione di questi motori sono il gasolio e la benzina, in campo cogenerativo si usano spesso anche combustibili diversi quali il metano, il *syngas* (*derivato da pirolisi industriali*), oli pesanti (*di scarto*), Il diesel può anche funzionare a gas con opportune iniezioni di nafta (*combustione pilota*) in percentuale del 5% del totale. Questa soluzione (detta *dual fuel*) consente di funzionare anche a gas ma con un aggravio dei consumi di circa il 10% rispetto al solo funzionamento a nafta.

8.4.1 CICLO OTTO

Si tratta di uno dei cicli termodinamici più utilizzati ed è *il ciclo di riferimento* per i motori a benzina.

E' proprio la caratteristica del combustibile alla base della concezione di questo motore. La benzina, infatti, è una frazione petrolifera leggera ed evapora facilmente.

Ciò consente di ottenere con relativa semplicità (mediante i *carburatori*) miscele di aria (*comburente*) e vapori di benzina (*combustibile*) da utilizzare all'interno dei cilindri dei motori per ottenere energia dai prodotti di combustione. Si vedrà che la miscela di aria e vapori di benzina non può essere compressa a piacimento perché, con l'innalzarsi della temperatura adiabatica di compressione, si ha il raggiungimento del *punto di autoaccensione* che provoca i fenomeni di *detonazione anticipata* (si dice che il motore *picchia*) che risultano dannosi sia per gli stessi motori sia per lo scarso rendimento globale che si ottiene.

I motori commerciali hanno rapporti di compressione (*che fra poco definiremo*) variabili fra 5 e 8 e le benzine utilizzate hanno *numeri di ottani*⁶⁹ compresi fra 94÷96. I motori aeronautici hanno NO notevolmente più elevati per consentire la costruzione di motori più compatti e leggeri.

⁶⁹ Il *Numero di Ottani* è riferito al rapporto, espresso in percento, fra il punto di autodetonazione di una miscela di aria con *iso-ottano normale* e la miscela di benzine utilizzate. In commercio si hanno benzine contenenti composti aromatici ciclici e non lineari (come l'*iso-ottano*) e ciò comporta un abbassamento del punto di autodetonazione. Si aggiungono additivi chimici di vario genere per incrementare il punto di autodetonazione. Le benzine commerciali hanno NO variabile fra 0.04 e 0.96. Le benzine per motori aeronautici hanno valori di NO=130÷160 e quindi sono fortemente additivate per potere avere motori di minore dimensioni e peso a pari potenza.

Si osservi che non si ha alcuna convenienza ad usare benzine con NO più elevati di quelli che il rapporto di compressione consente, mentre l'uso di benzine con NO inferiori a quelli minimi richiesti possono provocare malfunzionamenti e danneggiamenti vari.

Ciclo Termodinamico

Esso si compone, vedi Figura 85, di una compressione isoentropica, sempre con riferimento al ciclo ideale ad aria standard, seguito da una combustione interna *isocora*, mediante scoppio attivato da una scarica elettrica, seguita da una fase utile di espansione e poi di una fase di scarico dei prodotti di combustione in atmosfera ancora *isocora*.

Le fasi di scambio di calore con l'esterno sono qui supposte reversibili ma occorre precisare che, avvenendo a temperatura non costante, esse sono ***esternamente irreversibili***. Ciò significa che si ha, comunque si operi, una forte penalizzazione termodinamica rispetto al ciclo ideale di *Carnot*, così come si è osservato a proposito del ciclo *Rankine* e *Hirn*.

Questo ciclo, come pure il ciclo *Diesel* e quello *Joule-Bryton* dei quali si parlerà fra poco, consente la rigenerazione termica con maggiore facilità rispetto al ciclo a vapore.

Si osserva, infatti, che dopo la fase utile di espansione il fluido di lavoro (gas combusti) si trovano ad una temperatura ancora sufficientemente elevata (*variabile fra 300 e 450 °C*) e quindi tale da consentire un recupero energetico.

Il rendimento di questo ciclo può essere calcolato facilmente. Infatti si ha:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{DA}|}{Q_{BC}}$$

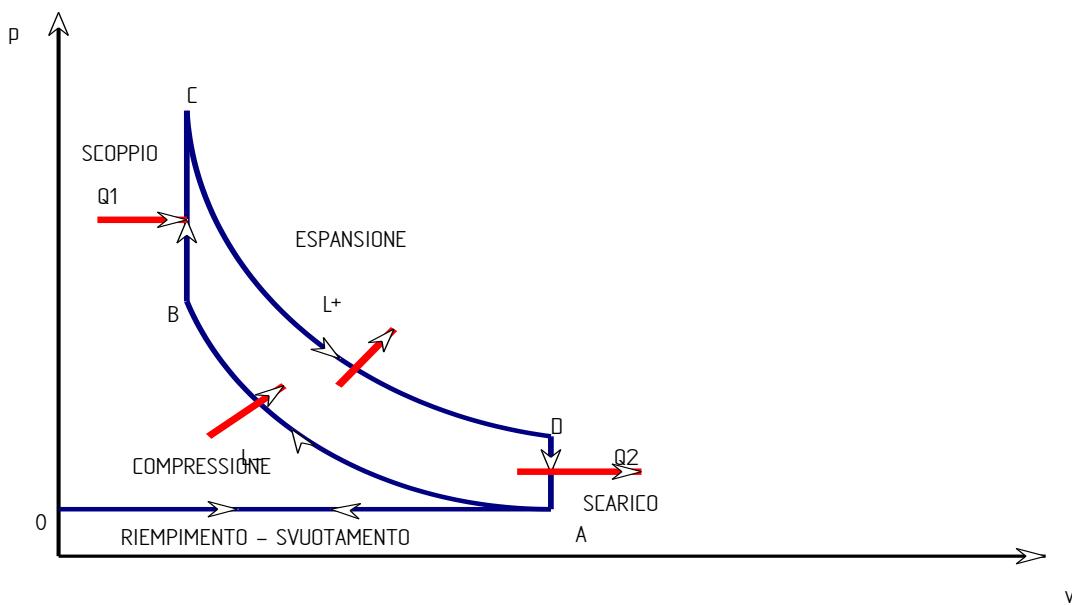


Figura 84: Ciclo Otto nel piano (p,v)

Per le due trasformazioni isocore si possono scrivere le relazioni:

$$Q_{DA} = c_v (T_D - T_A)$$

$$Q_{BC} = c_v (T_C - T_B)$$

ove, si ricordi, si ha la costanza dei calori specifici a volume costante perché l'aria standard è supposta comportarsi come un gas ideale. Sostituendo nell'espressione del rendimento si ha:

$$\eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$

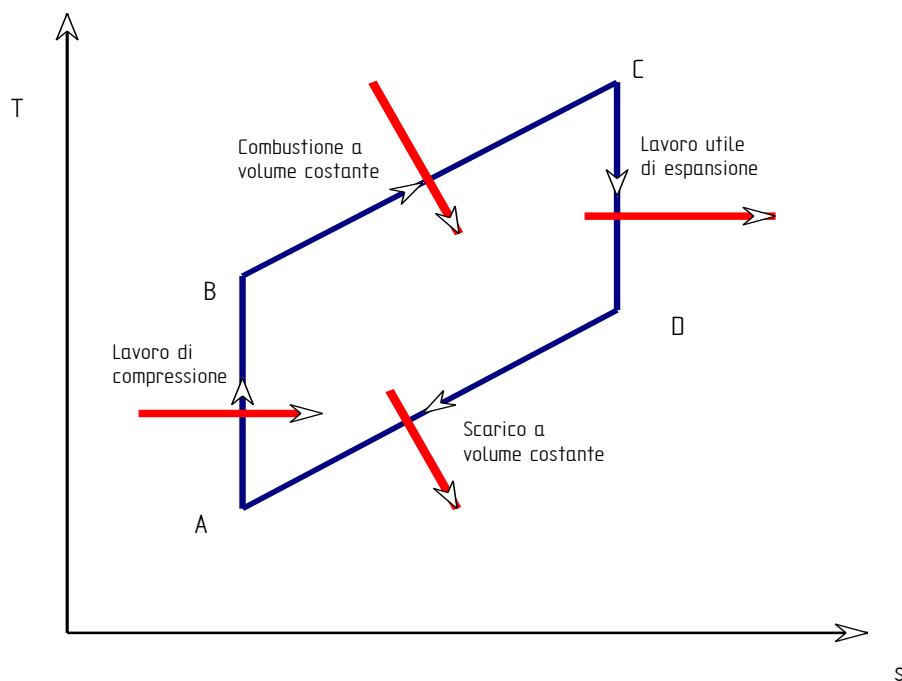


Figura 85: Ciclo Otto per motori a benzina

Questa espressione va bene da un punto di vista termodinamico ma non viene utilizzata in campo motoristico perché non evidenzia i parametri meccanici e costruttivi dei motori a scoppio. Definito il rapporto di compressione $r_v = v_A/v_B$ si può scrivere per le due isoentropiche:

$$\frac{T_B}{T_A} = \frac{T_C}{T_D} = \left(\frac{v_A}{v_B} \right)^{k-1} = r_v^{k-1}$$

Pertanto applicando la regola dello *scomponendo* ai primi due rapporti e tenendo conto dell'espressione del rendimento si ottiene la seguente relazione:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r_v^{k-1}} \quad (198)$$

I valori di rendimento che si ottengono normalmente sono compresi fra il 16 e il 24% e quindi bassi rispetto ai valori ottenibili con un ciclo ideale di Carnot. Il rendimento del ciclo Otto cresce, quindi, con il crescere del rapporto volumetrico. Purtroppo non possiamo avere valori elevati (di norma questi variano fra 6 e 10 e nei motori da competizione si raggiunge 15÷17) perché la temperatura a fine fase di compressione, T_B , non può superare quella di autoaccensione delle benzine iniettate nel cilindro. Oggi usiamo benzine additivate con benzene o altre sostanze (*additivi* quali il piombo tetraetile o tetrametile erano utilizzate per le benzine non verdi ora messe al bando nella U.E.) capaci di innalzare il punto di detonanza ma pur tuttavia, comprimendo contemporaneamente aria e vapori di benzina, non si può andare oltre i limiti raggiunti.

Per superare il problema della detonazione si usano motori a benzina ad iniezione e quindi con un concetto di funzionamento simile a quello dei cicli *Diesel* che comprimono inizialmente solo aria e poi iniettano il gasolio mediante una pompa ad iniezione. I cicli reali *Diesel* e *Otto* risultano alquanto modificati rispetto ai *cicli ideali* sopra indicati per varie ragioni fra le quali, si ricorda:

- Compressione ed espansione reali (*politropiche*) dei fluidi;
- Comportamento della miscela di gas diverso dall'*aria standard* e quindi con calori specifici variabili alle varie pressioni e temperature;
- I prodotti di combustione presentano fenomeni di dissociazione ad elevate temperature;

- I fenomeni di accensione e combustione avvengono in intervalli di tempo non trascurabili e quindi non istantanei;
- I cicli sono *aperti* e quindi con scambi di massa con l'esterno.

I cicli reali si allontanano molto da quelli ideali qui descritti, come indicato in Figura 86. Si osservi come le fasi di riempimento e di svuotamento non sono più coincidenti (*caso teorico*) ma costituiscono una sorta di ciclo negativo (*lavoro perso*) prima per riempire il cilindro (*depressione*) e poi per svuotarlo (*sovrapressione*).

Le fasi di compressione e di espansione non sono più isoentropiche ma politropiche con indice n diverso da quello di adiabacità dell'aria standard ($k = 1.4$) sia perché la trasformazione si allontana da quella ideale che per la diversa composizione dei gas di combustione rispetto alla miscela iniziale di aria e vapori di benzina. La fase di scoppio avviene non più istantaneamente (*volume costante*) bensì in un piccolo intervallo di tempo durante il quale, per effetto dello spostamento del pistone (*anticipo all'accensione e posticipo di fine combustione*) assume un andamento curvilineo.

La stessa osservazione si può fare per la fase di scarico che avviene a volume variabile. In definitiva il ciclo reale appare piuttosto deformato rispetto a quello ideale, interno a questo e di area inferiore. Pertanto il lavoro netto reale è inferiore (*anche molto*) rispetto a quello ideale.

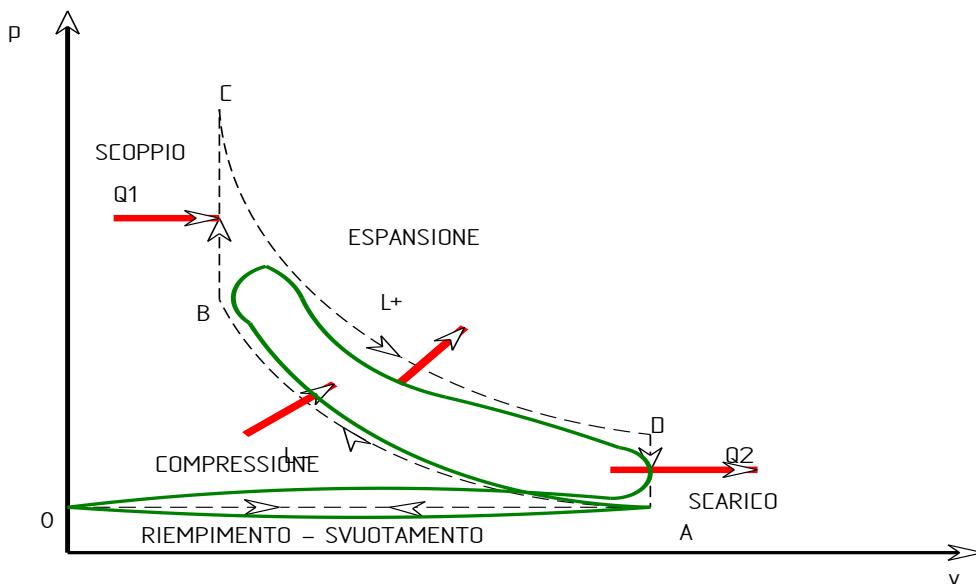


Figura 86: Ciclo Otto reale nel piano (p,v)

La forma del ciclo reale è detta *a scarpetta* e si intuisce come l'inviluppo esterno (*ideale*) sia solo una idealizzazione necessaria per lo studio termodinamico del ciclo *Otto*. Nei cicli reali si definisce la *pressione media* del ciclo come la pressione che moltiplicata per la cilindrata fornisce il lavoro netto reale. Questa può essere calcolata facilmente per via grafica o numerica una volta noto il ciclo reale. Maggiori dettagli sul ciclo *Otto* sono rimandati al corso di *Macchine Termiche*.

8.4.2 CICLO DIESEL

Uno dei motori più antichi è quello a gasolio basato sul ciclo *Diesel* di cui si parlerà fra breve. Si tratta di motori endotermici caratterizzati da un numero di giri al minuto piuttosto basso (*alcune centinaia*), dall'assenza di candele di accensione e dall'utilizzo di combustibile oleoso (*che funge anche da lubrificante*) detto gasolio. Questo motore ha buoni rendimenti e relativa facilità d'uso.

E' usato prevalentemente per motori di potenza ad uso industriale, marino o terrestre nel campo dei trasporti su camion,... Oggi si è avuta una evoluzione automobilistica (*diesel veloci*) con un numero di giri elevato (5000÷6000 gpm) e con iniezione elettronica ad alta pressione che lo rende molto competitivo rispetto al motore a benzina. Il motore diesel non emette CO e quindi non risulta particolarmente pericoloso come quello a benzina.

Va tuttavia tenuto conto anche degli aspetti negativi che il motore diesel presenta e cioè: potenza unitaria limitata e non suscettibile di rapidi aumenti, complessità notevole della macchina e quindi maggiori oneri di manutenzione, abbondante produzione di ossidi di azoto e di particolato.

Ciclo Termodinamico

Il ciclo *Diesel* è formato da due isoentropiche una isobara ed una isocora, come indicato in Figura 88. La fase di combustione avviene insufflando, ad alta pressione (oltre 100 bar e oggi si possono avere pressioni elevatissime fino ad oltre 2000 bar nei diesel *common rail*), gasolio nebulizzato in piccolissime goccioline nel cilindro ove si trova aria compressa nelle condizioni del punto B e quindi ad una temperatura di circa 900 °C, sufficiente per fare avvenire la combustione. Non occorre alcun dispositivo elettrico di accensione, come si ha nel motore a benzina, e la trasformazione avviene ad una pressione che si può ritenere, almeno *idealmente*, costante poiché durante la combustione si ha un aumento di volume della camera di combustione per effetto del movimento del pistone. Pertanto la cessione di calore avviene a temperatura variabile e quindi la trasformazione è **esternamente irreversibile**.

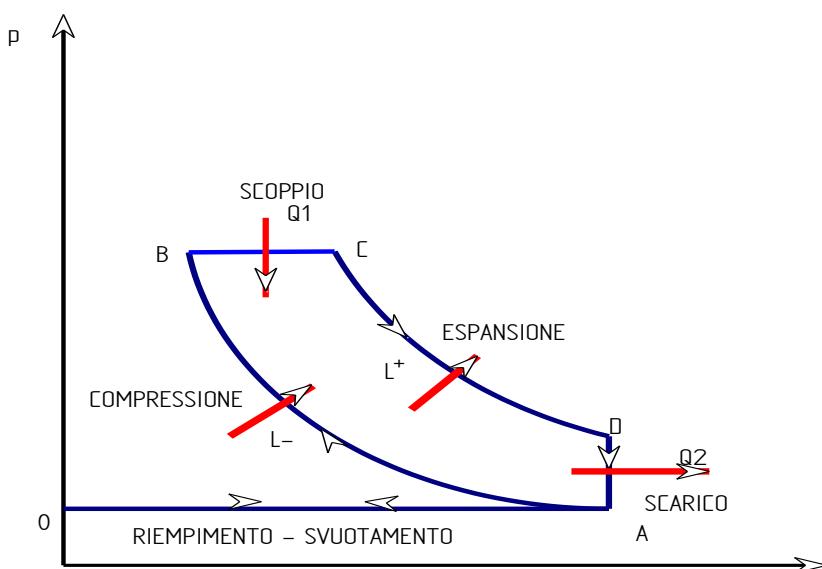


Figura 87: Ciclo Diesel nel piano (p,v)

Il rendimento del ciclo *Diesel* si calcola facilmente applicando i concetti sin qui studiati. In particolare si ha:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{DA}|}{Q_{BC}}$$

Il calore scambiato lungo la isobare e la isocora⁷⁰ vale:

$$Q_{BC} = c_p (T_c - T_B)$$

$$Q_{AD} = c_v (T_D - T_A)$$

Sostituendo nell'espressione del rendimento si ha, ricordando l'espressione del rapporto adiabatico:

$$\eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{k(T_c - T_B)}$$

⁷⁰ Si osservi che lungo la isocora vale la relazione $\delta q = du + pdv$ e quindi $\delta q = du$. Supponendo il fluido di lavoro ideale vale ancora la relazione $\delta q = du = c_v dT$.

Possiamo ora scrivere, per la trasformazione isoentropica AB:

$$\frac{T_B}{T_A} = r_v^{k-1}$$

ove r_v è sempre il rapporto di compressione volumetrico $r_v = v_A/v_B$. Da questa relazione si deduce:

$$T_A = T_B \left(\frac{1}{r_v} \right)^{k-1}$$

Per l'isobara che esprime il processo di combustione si può ancora scrivere:

$$\frac{T_C}{v_C} = \frac{T_B}{v_B}$$

Che si può scrivere nella forma:

$$T_C = T_B r_c$$

ove r_c è il *rapporto di combustione* definito dalla relazione:

$$r_c = \frac{v_C}{v_B} \quad (199)$$

con i simboli di Figura 88. Per l'isoentropica CD si ha:

$$\frac{T_D}{T_C} = \left(\frac{v_C}{v_D} \right)^{k-1} = \left(\frac{v_C}{v_B} \frac{v_B}{v_D} \right)^{k-1} = \left(\frac{r_c}{r_v} \right)^{k-1}$$

Ne segue, che per le precedenti relazioni si ha:

$$T_D = T_B r_c \left(\frac{r_c}{r_v} \right)^{k-1}$$

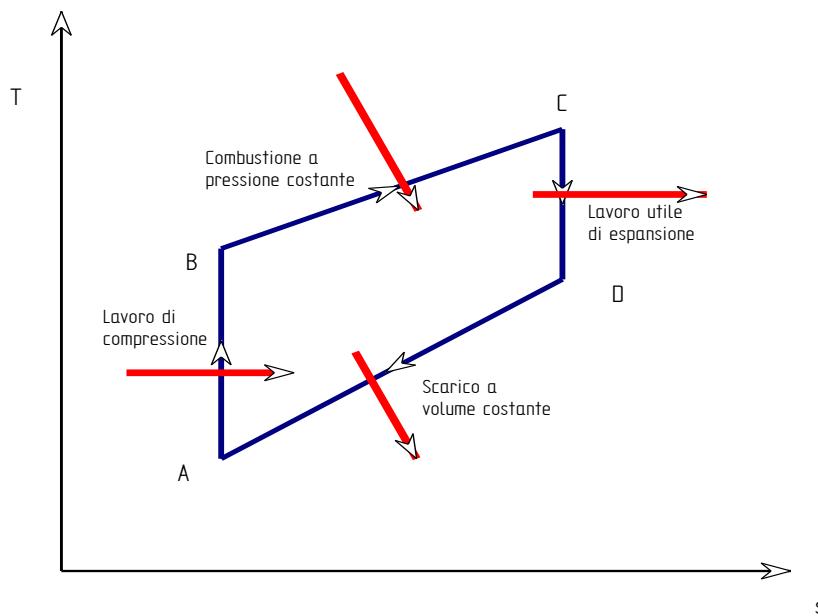


Figura 88: Ciclo ideale Diesel

L'espressione del rendimento, sostituendo i valori delle temperature T_A , T_C e T_D , diviene:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r_v^{k-1}} \left[\frac{r_c^k - 1}{k(r_c - 1)} \right] \quad (200)$$

Osservando questa espressione troviamo che a secondo membro si ha, escludendo la parentesi quadra, il rendimento del ciclo *Otto* corretto da un rapporto (*parentesi quadra*) che dipende dal *rapporto di combustione* r_c .

A pari rapporto di compressione r_p il rendimento del ciclo *Diesel* è minore di quello *Otto* e questo farebbe supporre una poca convenienza di questo ciclo, vedi Figura 89.

I rendimenti di questo ciclo sono elevati, rispetto ai cicli *Otto*, poiché si può comprimere solo aria nella fase AB evitando i fenomeni di *autodetonazione* delle benzine. In realtà il pregio del ciclo *Diesel* deriva dalla possibilità di iniettare gasolio nel cilindro dopo la fase di compressione AB e quindi senza avere il pericolo della *autodetonazione* tipico delle benzine.

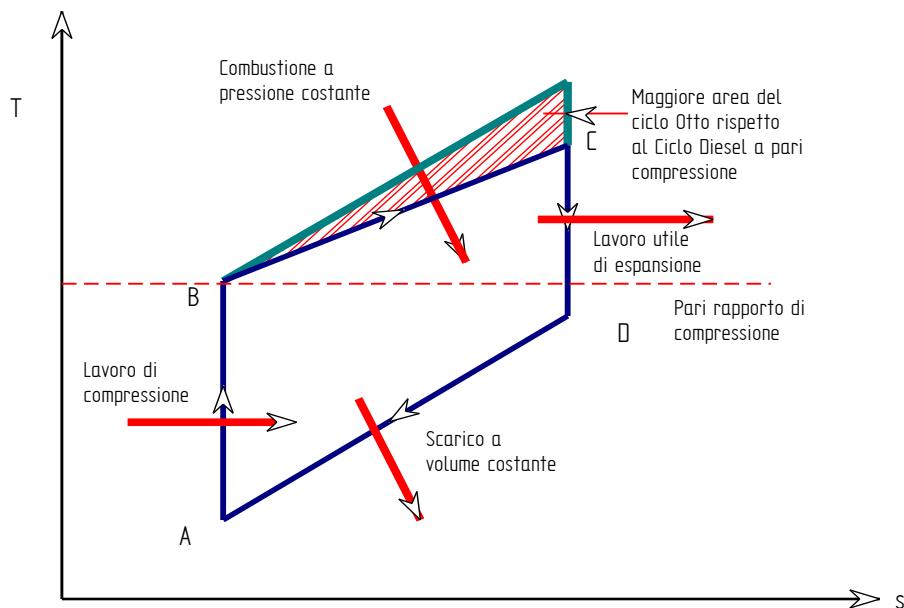


Figura 89: Confronto fra ciclo Otto e Diesel a pari rapporto di compressione

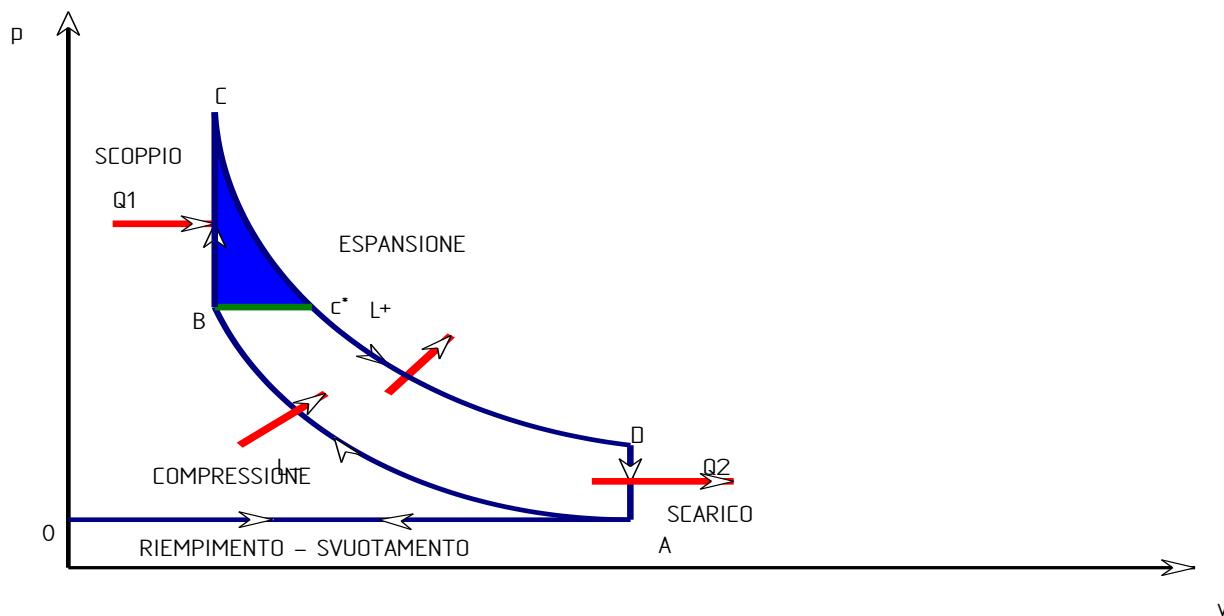


Figura 90: Confronto fra i cicli Otto e Diesel a pari rapporto di compressione nel piano (p,v)

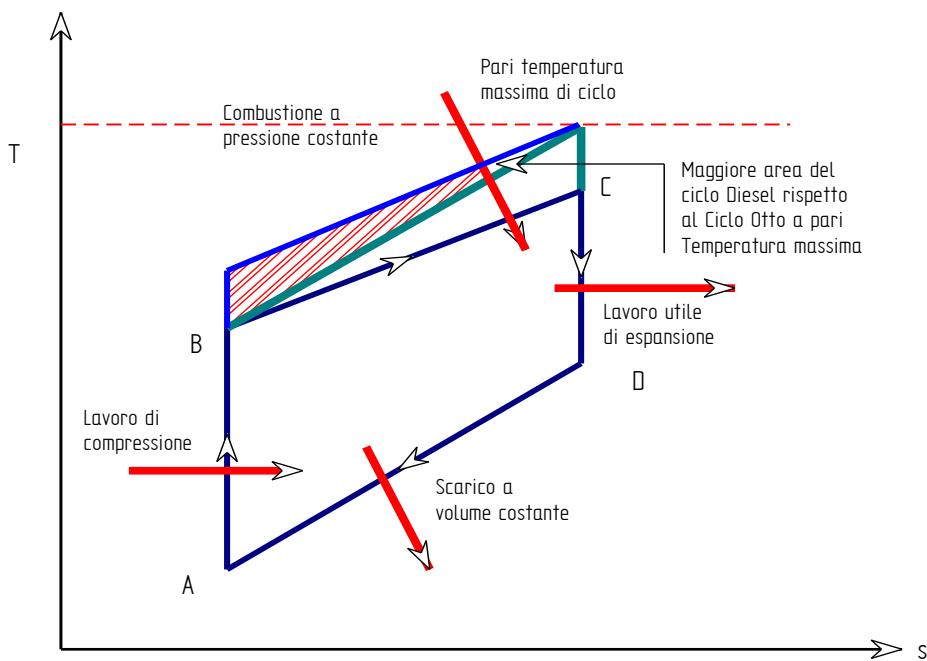
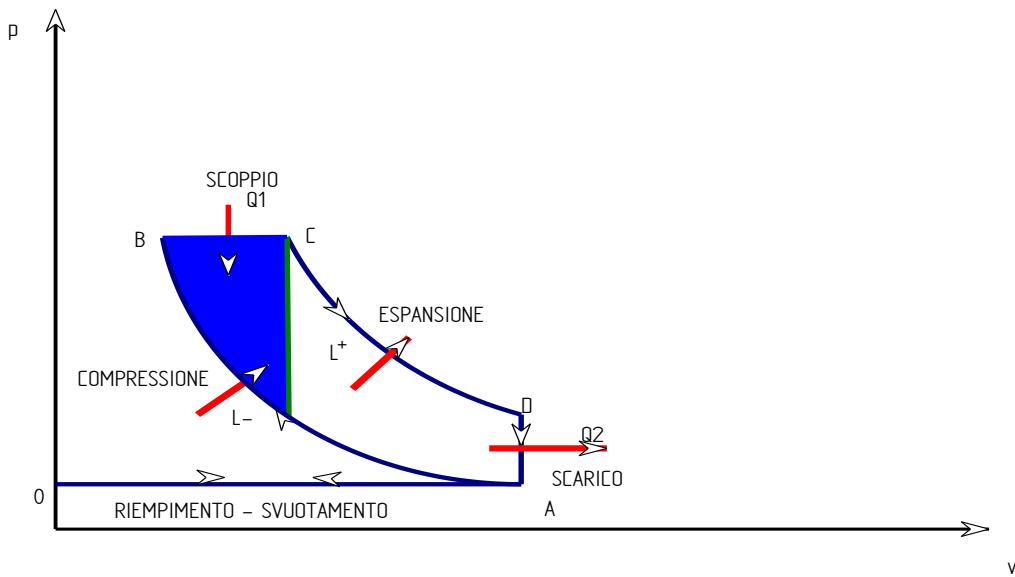
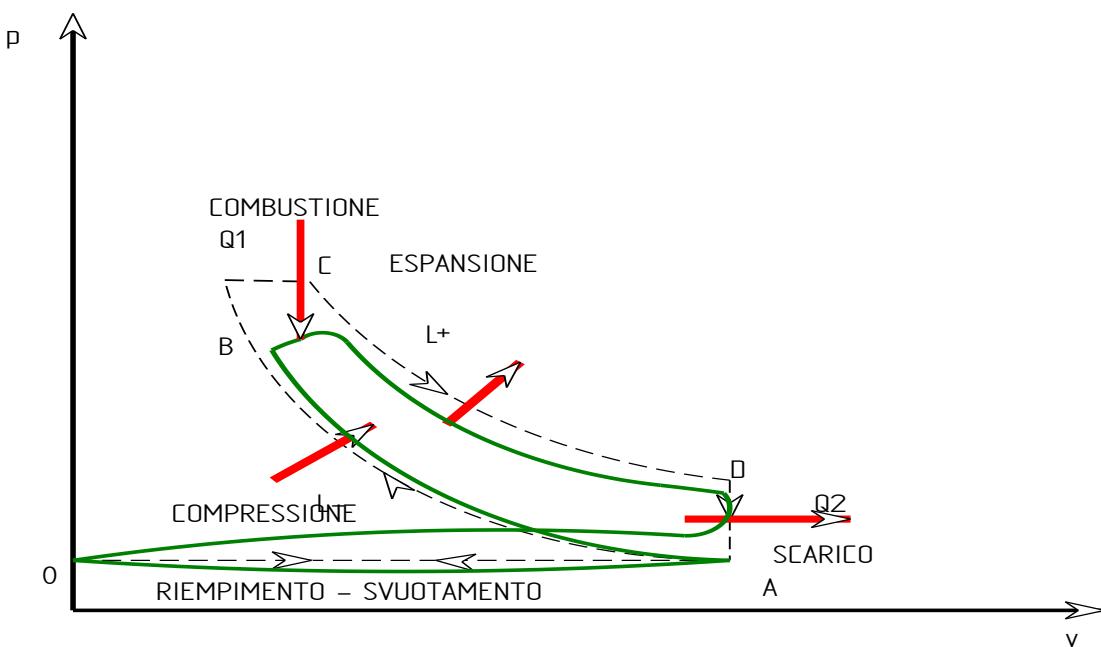


Figura 91: Confronto fra i cicli Otto e Diesel a pari temperatura massima

Figura 92: Confronto fra i cicli Otto e Diesel a pari temperatura massima nel piano (p,v)

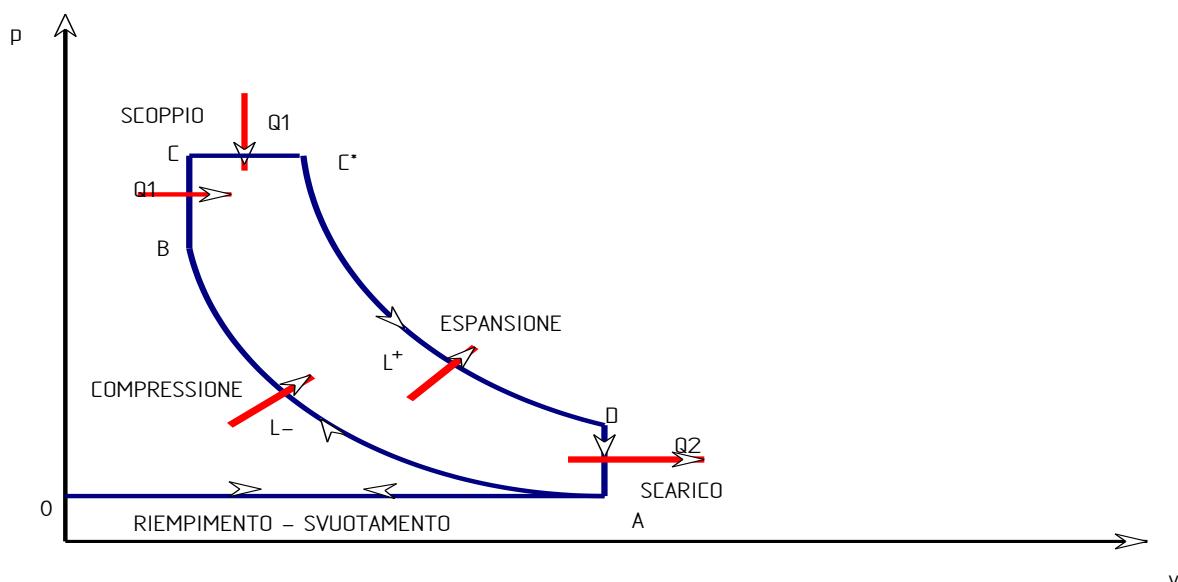
Pertanto questo motore ha *rapporti di compressione* ben più elevati rispetto a quelli dei motori Otto e in queste condizioni operative, quindi a pari temperatura massima raggiungibile dai materiali di costruzione, si ha un rendimento maggiore, vedi Figura 91. Per avere un esempio concreto, oggi i normali motori Otto hanno $r_v = 6 \div 10$ mentre i Diesel veloci hanno $r_v = 25 \div 50$. Si osservi che il ciclo reale è ben distante da quello ideale qui considerato e il diagramma *all'indicatore* è una specie di scarpetta tutta interna al ciclo limite ideale. L'iniezione del gasolio è realizzata con pompe ad elevata efficienza con nebulizzatori molto efficaci alimentati da pressioni a monte di $130 \div 180$ bar. Nel caso di iniezione diretta con pompe ad alta pressione (*common rail*) si raggiungono circa 2500 bar. Di recente si sono sviluppati i cicli misti, cicli *Sabathè*, caratteristici dei diesel veloci. Si raggiungono 6000 g/m^3 e anche più ed hanno alti rendimenti. L'andamento di un ciclo Diesel reale nel piano di Clapeyron è dato in Figura 93. Anche per questo ciclo si ha la *scarpetta* caratteristica dei cicli reali.

Figura 93: Ciclo Diesel reale nel piano (p, v)

La fase di combustione avviene con un certo prolungamento dovuto all'azione degli iniettori. La combustione iniziale è più rapida (*primo fronte di fiamma*) mentre quella secondaria avviene con un maggior tempo in funzione della quantità di combustibile da iniettare e della polverizzazione ottenuta dagli iniettori. Con l'evolversi dei motori automobilistici la fase iniziale (*primo fronte di fiamma*) è divenuta molto efficace e rapida tanto da suggerire l'evoluzione termodinamica verso il ciclo *Sabathè*.

8.4.3 CICLO SABATHE'

Il ciclo *Sabathè* si può considerare una evoluzione del *Diesel*. Aumentando la velocità, infatti, la fase di combustione non può più considerarsi a pressione costante perché la velocità del pistone è parecchio elevata e quindi non si può immaginare di esaurire la fase di iniezione del combustibile nella sola vicinanza del punto morto superiore del moto del pistone.

Figura 94: Ciclo Sabathè nel piano (p, v)

Si può immaginare che all'inizio, vicino al punto morto superiore del pistone, si abbia una combustione che avviene a volume costante e poi in secondo tempo, con lo spostarsi del pistone, a pressione costante.

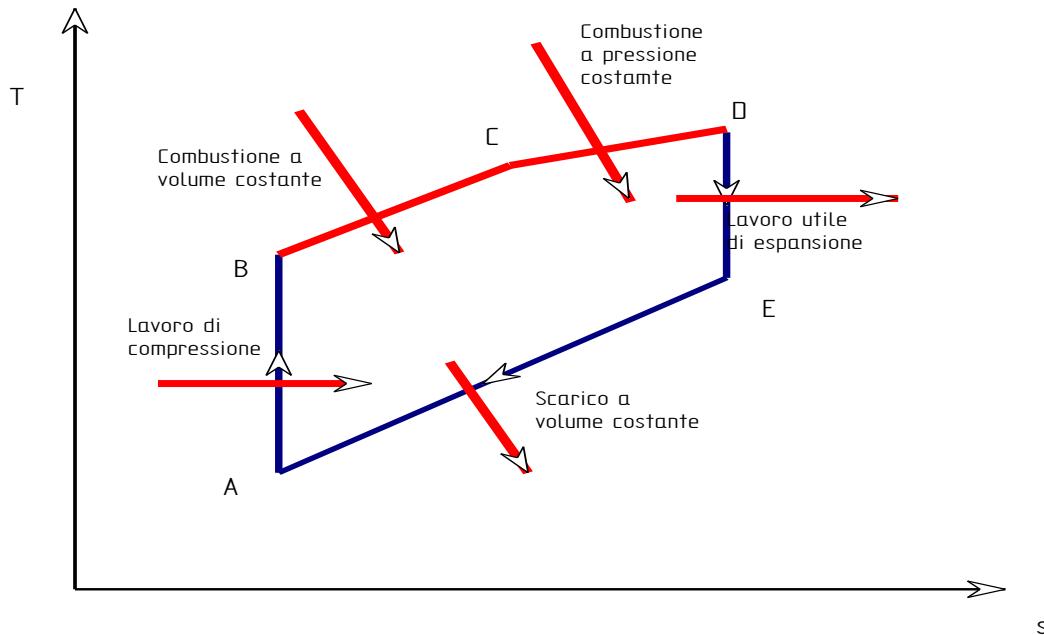


Figura 95: Ciclo ideale Sabathè

In definitiva si ha l'andamento di Figura 95. In pratica il ciclo *Sabathè* si può considerare un misto fra il ciclo *Otto* (nella fase iniziale) e il ciclo *Diesel* (in secondo tempo). Il rendimento del ciclo è dato dalla relazione:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{EA}|}{Q_{BC} + Q_{CD}} = 1 - \frac{T_E - T_A}{(T_C - T_B) + k(T_D - T_C)}$$

Definiamo, con riferimento al ciclo di Figura 95, il *rapporto delle pressioni* r_p dato da: $r_p = \frac{p_C}{p_B}$

Allora procedendo in analogia a quanto fatto per il ciclo *Diesel* ed esprimendo le temperature dei vari punti in funzione della temperatura T_B si ottiene l'espressione del rendimento termodinamico ideale:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r_v^{k-1}} \frac{r_p r_c^{k-1}}{(r_p - 1) + k r_p (r_c - 1)}$$

Questa relazione ci dice che il rendimento del ciclo *Sabathè* è intermedio fra quello *Otto* (primo rapporto a secondo membro) e *Diesel* (secondo rapporto a secondo membro). Se si pone $r_v = 1$ si ha la coincidenza con il ciclo *Otto* e analogamente se si pone $r_p = 1$ si ha la coincidenza con il ciclo *Diesel*.

I cicli diesel di seconda generazione, detti *common rail*, si avvicinano molto alle condizioni ideali di *Sabathè* grazie all'elevata pressione usata per l'alimentazione con gli iniettori.

Si hanno pressioni elevatissime comprese fra 1200 e 2500 bar. Il combustibile viene posto all'interno di un grosso cilindro comune (detto appunto *common rail*) che, a pressione elevatissima, alimenta gli iniettori garantendo una elevata polverizzazione delle goccioline di gasolio e quindi una combustione più efficace e rapida.

L'elevata pressione consente anche una ripresa migliore del motore e quindi una migliore brillantezza d'uso.

8.4.4 COMBUSTIBILI UTILIZZATI DAI DIESEL

I Diesel possono utilizzare, nelle versioni industriali, diversi tipi di oli combustibili e quindi sia frazioni leggere, come il gasolio, che frazioni pesanti.

Le caratteristiche delle frazioni leggere sono:

Proprietà	Valori	Unità di Misura
Densità	835÷870	Kg/m ³
Viscosità a 40 °C	2.1÷13	CSt
Viscosità a 50 °C	1.1÷1.8	°E
Residuo Conradson (max)	6	%
Ceneri (max)	0.02	%
Acqua e sedimenti (max)	0.3	%
Zolfo	2.5	%
Potere Calorifico Inferiore	42.7	MJ/kg

Tabella 14: Proprietà dei frazioni leggere per Diesel

Le proprietà delle frazioni pesanti sono:

Proprietà	Valori	Unità di Misura
Densità	950÷990	Kg/m ³
Viscosità a 38 °C	75÷120	°E
Residuo Conradson (max)	16	%
Acqua (max)	0.3	%
Ceneri (max)	0.03	%
Asfalteni (max)	4÷11	%
Zolfo (max)	1÷4	%
Potere Calorifico Inferiore	41	MJ/kg
Vanadio	100÷200%	ppm
Sodio	20÷80%	ppm

Tabella 15: Proprietà dei frazioni pesanti per Diesel

Si osservi che il *residuo Conradson* e le *ceneri* influiscono molto sullo sporcamento e sull'usura del motore. Il *tenore di vanadio* e di *sodio* influenza il grado di corrosione ad elevata temperatura e la formazione di depositi sulle valvole. Infine il *tenore di zolfo* influenza la corrosione nel motore e negli scambiatori di recupero termico dei gas di scarico. Le frazioni leggere possono essere usate nei diesel veloci ed automobilistici mentre le frazioni pesanti possono essere usate solo nei diesel lenti con opportune scelte di materiali (testate in ghisa).

8.5 IL CICLO JOULE - BRYTON

Negli aerei e nelle centrali di potenza di terra si utilizza il ciclo di Joule - Bryton. Questo è composto⁷¹, con riferimento al *ciclo ideale* ad *aria standard*⁷², da **due isobare e due isoentropiche**, come indicato in Figura 96.

⁷¹ Si rimanda ai corsi di Macchine per maggiori approfondimenti.

⁷² Si ricorda che un ciclo si dice ideale quando è formato da trasformazioni termodinamiche *internamente reversibili*. I cicli a combustione (ciclo Otto, Diesel, Sabathè, Joule-Bryton) utilizzano aria come comburente e benzina o gasolio o petrolio come combustibile. La combustione produce vari composti chimici detti *gas di combustione* e pertanto la composizione del fluido di lavoro (inizialmente aria esterna) viene modificata. Poiché le caratteristiche termodinamiche complessive (calore specifico, densità, costante di adiabaticità,...) non sono molto diverse da quelle dell'aria esterna allora si fa l'ipotesi (ovviamente semplificativa) di fluido di lavoro con caratteristiche costanti e coincidenti con quelle dell'*aria standard* ossia

Lungo la trasformazione AB si ha una compressione (qui supposta ideale *isoentropica*) dell'aria esterna fra la pressione p_A e la pressione p_B . La compressione viene effettuata in un compressore rotativo alimentato dalla turbina (vedi dopo) e pertanto assorbe parte dell'energia prodotta dalla stessa turbina.

Nella trasformazione BC si ha la combustione di petrolio raffinato (detto *JP*, *Jet Propeller*) all'interno di una camera di combustione toroidale. La combustione avviene a pressione costante perché si ha fuoriuscita dei gas di combustione in modo continuo verso l'anello di distribuzione della turbina di potenza. La trasformazione BC, anche se supposta internamente reversibile, è **esternamente irreversibile** poiché si ha cessione di calore a temperatura variabile.

La trasformazione di espansione (sempre supposta *ideale isoentropica*) CD avviene in turbina ed è proprio in essa che si ha la produzione di energia meccanica che serve in parte ad alimentare il compressore.

La differenza fra l'energia meccanica prodotta e quella assorbita dal compressore è l'*energia utile* che è possibile utilizzare esternamente al ciclo. La trasformazione isobare DA è di raffreddamento (anch'essa **esternamente irreversibile**) e può avvenire in uno scambiatore di calore (impianti fissi di terra) o in aria (impianti mobili aeronautici) cioè scaricando i prodotti di combustione nell'atmosfera esterna. Si osservi che avendo aspirato aria atmosferica con il compressore in A lo scarico equivale ad una cessione di calore all'ambiente esterno a pressione costante.

In Figura 100 si ha la vista sezionata di una turbina di tipo *aeronautico* nella quale si possono vedere i componenti fondamentali del ciclo Joule – Bryton e cioè il compressore, a destra in primo piano, a cui segue la camera di combustione toroidale, al centro, e poi la turbina di potenza che, per questo tipo di motore, è seguita da un *ugello di scarico* che fornisce la spinta per far muovere gli aerei.

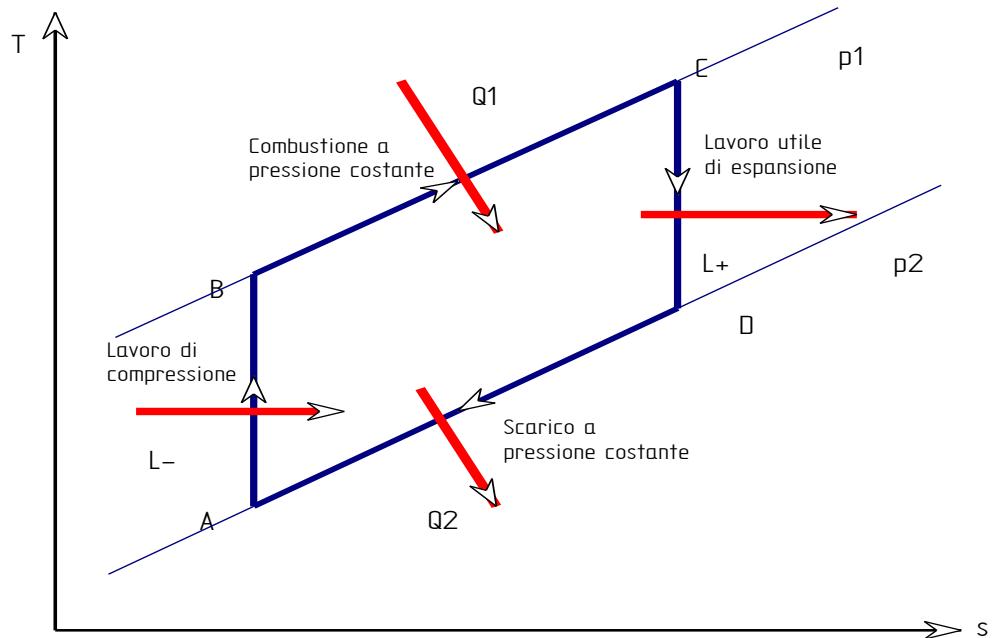


Figura 96: Ciclo Joule – Bryton con aria standard

Per gli impianti di terra si usano configurazioni impiantistiche meno compatte e con elevati carichi di lavoro (*heavy duty*) tipicamente 8000 ore/anno. Il rendimento termodinamico del ciclo Joule – Bryton si calcola facilmente ricordando che è:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{DA}|}{Q_{CB}}$$

dell'aria supposta come *fluido ideale* e quindi con *calori specifici costanti* al variare della temperatura. Questa ipotesi semplifica molto i calcoli termodinamici anche se è un po' lontana dalla realtà. Per quanto necessario nell'ambito di questo corso possiamo accettare pienamente questa semplificazione senza perdita di generalità.

Con riferimento ad aria standard per le due isobare si hanno le relazioni:

$$Q_{BC} = c_p (T_C - T_B)$$

$$Q_{DA} = c_p (T_D - T_A)$$

Pertanto il rendimento termodinamico vale:

$$\eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$

Questa espressione può essere modificata definendo il *rapporto delle pressioni* r_p dato da:

$$r_p = \frac{P_B}{P_A} \quad (201)$$

Per le due isoentropiche si possono scrivere le relazioni:

$$\frac{\frac{T_B}{k-1}}{P_B^{\frac{k-1}{k}}} = \frac{\frac{T_A}{k-1}}{P_A^{\frac{k-1}{k}}}$$

da cui si trae:

$$\frac{T_B}{T_A} = \frac{T_C}{T_D} = r_p^{\frac{1}{k}} \quad [202]$$

Applicando la regola dello scomponendo ai primi due rapporti e sostituendo il risultato nell'espressione del rendimento si ottiene la relazione:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r_p^{\frac{1}{k-1}/k}} \quad (203)$$

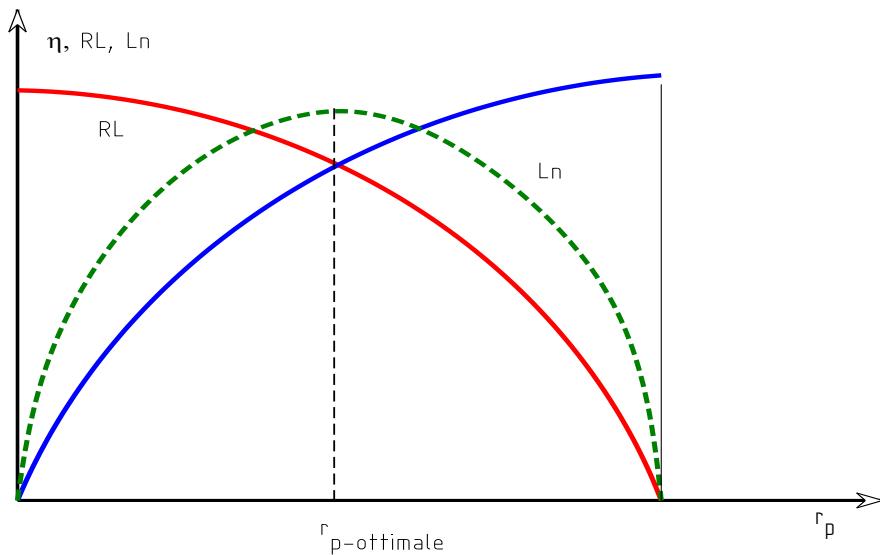


Figura 97: Andamento del rendimento del ciclo Joule – Bryton e del Rapporto dei lavori

Da questa relazione si conclude che il rendimento del ciclo Joule – Bryton cresce al crescere del rapporto delle pressioni. Sfortunatamente non possiamo comprimere a dismisura perché la temperatura di fine fase compressione e poi di combustione non può andare oltre i limiti tecnologici dei materiali utilizzati per la costruzione della camera di combustione e delle palette della turbina.

Con riferimento alla Figura 99 si osserva che aumentando il rapporto delle pressioni a pari T_{max} si ha un restrinzione dell'area del ciclo stesso. Quando i punti B e C coincidono il ciclo si riduce ad una linea (BC) di area nulla ma di rendimento massimo (il ciclo diviene un ciclo di Carnot degenere).

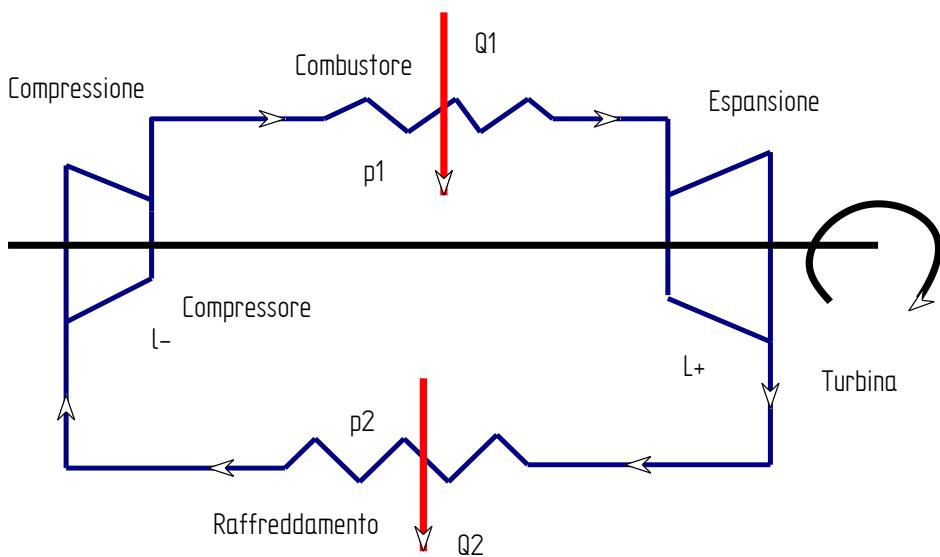
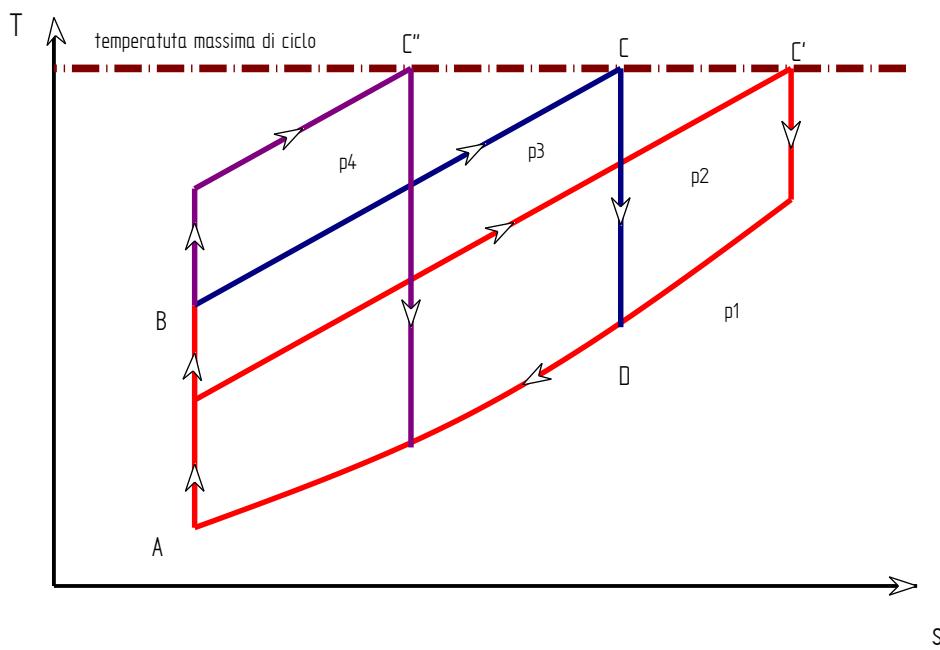


Figura 98: Layout del ciclo Joule – Bryton

Figura 99: Andamento del ciclo J-B al variare del rapporto delle pressioni a pari T_{max}

Imponendo la condizione limite $T_B = T_C$ si ha il rapporto massimo delle pressioni dato da:

$$\left(r_p\right)_{\max} = \left(\frac{T_C}{T_A}\right)^{\frac{1}{k-1}} \quad (204)$$

Nel ciclo Joule – Bryton il rapporto dei lavori assume un ruolo importante perché il lavoro di compressione (negativo) non è più trascurabile come avveniva nel ciclo Hirn.

Rapporto dei lavori e Backwork ratio

Poiché il lavoro prodotto dalla turbina:

$$L^+ = h_C - h_D \quad (205)$$

viene assorbito dal compressore in quantità pari a:

$$|L^-| = h_B - h_A \quad (206)$$

ne segue che il lavoro netto prodotto dal ciclo è dato dalla differenza:

$$L_n = L^+ - L^- = (h_C - h_D) - (h_B - h_A) \quad (207)$$

In termini di temperatura, per aria standard, possiamo scrivere la precedente nella forma:

$$L_n = c_p [(T_C - T_D) - (T_B - T_A)] \quad [208]$$

Si definisce *Rapporto dei lavori* il rapporto, come già detto in precedenza, fra il lavoro utile e il lavoro positivo della turbina:

$$RL = \frac{L_n}{L^+} = \frac{L_n = c_p [(T_C - T_D) - (T_B - T_A)]}{c_p (T_C - T_D)} = 1 - \frac{T_B - T_A}{T_C - T_D} \quad [209]$$

Poiché per le due isoentropiche si espansione e compressione risulta:

$$\frac{T_B}{T_A} = \frac{T_C}{T_D} = r_p^{\frac{k-1}{k}}$$

e quindi applicando la regola dello scomponendo si ottiene:

$$\frac{T_B - T_A}{T_A} = \frac{T_C - T_D}{T_D}$$

ovvero anche:

$$\frac{T_B - T_A}{T_C - T_D} = \frac{T_A}{T_D} = \frac{T_A}{T_C} \frac{T_C}{T_D}$$

Ricordando che $\frac{T_C}{T_D} = r_p^{\frac{k-1}{k}}$ si ha:

$$\frac{T_B - T_A}{T_C - T_D} = \frac{T_A}{T_C} r_p^{\frac{k-1}{k}} \quad [210]$$

Pertanto la [209] diviene, tenendo conto anche della (204):

$$RL = \frac{L_n}{L^+} = 1 - \frac{T_A}{T_C} r_p^{\frac{k-1}{k}} = 1 - \left[\frac{r_p}{r_{p_{max}}} \right]^{\frac{k-1}{k}} \quad (211)$$

Il *rapporto dei lavori* è massimo per $r_p=0$ mentre vale 0 quando $r_p=r_{p_{max}}$ come indicato in Figura 97.

In essa si può anche osservare come il lavoro utile abbia un andamento parabolico con un valore massimo corrispondente interno al rapporto delle pressioni. Inoltre a pari r_p il rapporto dei lavori è tanto più elevato quanto maggiore è il rapporto T_C/T_A fra la *temperatura massima e quella minima del ciclo*.

Si osservi che la temperatura minima T_A è, di solito, quella dell'ambiente esterno e quindi non controllata dal processo mentre la T_C è la temperatura massima che dipende dalla temperatura di combustione e dalla resistenza dei materiali utilizzati. Si tratta, quindi, di un **limite tecnologico** che varia nel tempo con il perfezionarsi della tecnologia dei materiali. Spesso è utile utilizzare il rapporto:

$$bwr = \frac{L^-}{L^+} \quad [212]$$

detto *backwork ratio (rapporto del lavoro negativo)*. Procedendo come già indicato in precedenza si ha:

$$bwr = \frac{h_B - h_A}{h_C - h_D} = \frac{T_B - T_A}{T_C - T_D}$$

Per la [210] si ha anche:

$$bwr = \frac{T_A}{T_C} r_p^{\frac{k-1}{k}} \quad [213]$$

Pertanto il *rappporto dei lavori* è anche espresso dalla relazione:

$$RL = 1 - bwr \quad [214]$$

La [208] ci dice che il *rappporto dei lavori* è funzione di una differenza e che pertanto, escludendo i valori negativi, si ha una variabilità da un valore minimo (lo zero) ed uno massimo.

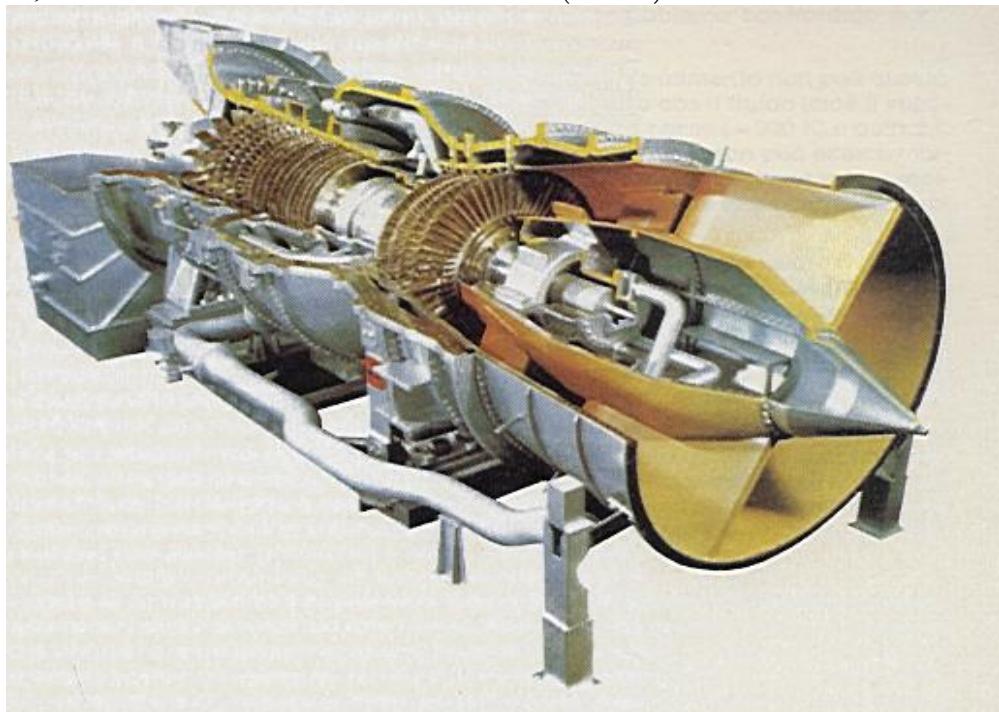


Figura 100: Ciclo Bryton in una turbina di tipo aeronautico

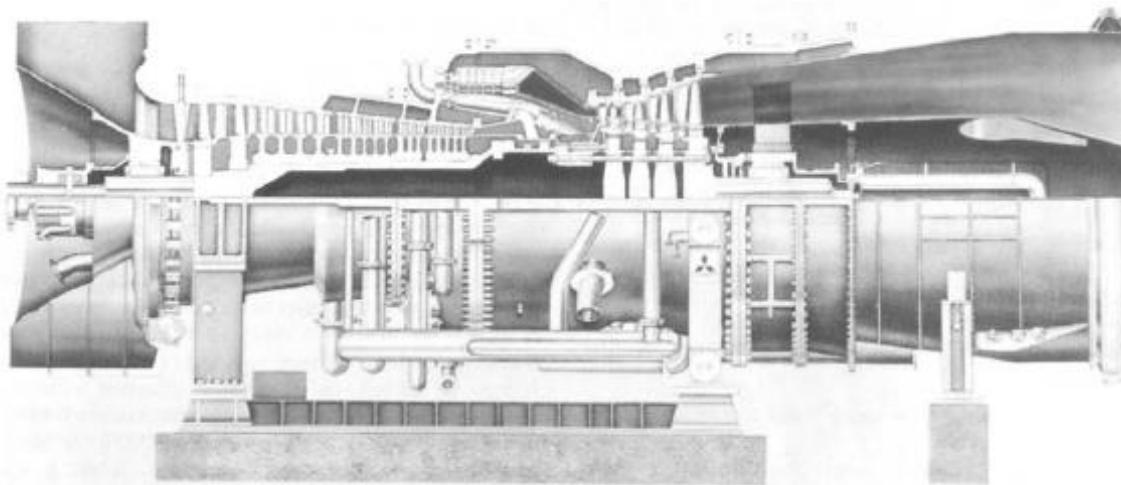


Figura 101: Turbina a gas heavy duty Mitsubishi da 131 MW

Possiamo, infatti, scrivere la [208] in modo opportuno:

$$L_n = c_p [(T_C - T_D) - (T_B - T_A)] = c_p \left[T_C \left(1 - \frac{T_D}{T_C} \right) - T_A \left(\frac{T_A}{T_B} - 1 \right) \right]$$

Tenendo conto della [202] si ottiene:

$$L_n = c_p \left[T_C \left(1 - \frac{1}{r_p^{\frac{k-1}{k}}} \right) - T_A \left(r_p^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right) \right] [215]$$

Per trovare il massimo di RL occorre eguagliare a zero la derivata rispetto ad r_p e cioè:

$$\frac{\partial L_n}{\partial r_p} = \frac{\partial}{\partial r_p} \left[T_C \left(1 - \frac{1}{r_p^{\frac{k-1}{k}}} \right) - T_A \left(r_p^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right) \right] = 0$$

da cui si ha:

$$\frac{T_C}{T_A} \frac{\frac{k-1}{k} r_p^{-\frac{1}{k}}}{r_p^{\frac{2(k-1)}{k}}} - \frac{k-1}{k} r_p^{\frac{-1}{k}} = 0$$

ovvero:

$$\frac{T_C}{T_A} r_{p_{ott}}^{-\frac{2(k-1)}{k}} - 1 = 0$$

da cui si ricava:

$$r_{p_{ott}} = \left(\frac{T_C}{T_A} \right)^{\frac{k}{2(k-1)}}$$

e quindi, ricordando l'espressione (204) si ha:

$$r_{p_{ottimale}} = \sqrt{r_{p_{max}}} = \left(\frac{T_C}{T_A} \right)^{\frac{1}{2(k-1)}} \quad (216)$$

In Figura 97 si ha l'andamento del rendimento e della curva RL per un ciclo ideale ed assegnato rapporto fra le temperature massima e minima di ciclo. Si può osservare che il rapporto ottimale è ben diverso da quello massimo e che al crescere di questo rapporto oltre il valore ottimale aumenta il lavoro negativo e quindi diminuisce il lavoro netto.

I cicli Joule – Bryton sono caratterizzati da uno sviluppo di grandi potenze con piccoli volumi di impianto. In Figura 97 si ha un tipico andamento del rendimento e del *rapporto dei lavori* in un ciclo ideale. Ciò è dovuto al fatto che, diversamente dai motori a scoppio (sia a benzina che diesel) essi producono potenza in continuità.

I rendimenti vanno dal 25% al 35% a seconda del rapporto delle pressioni utilizzato e del rapporto fra la temperatura massima e la minima del ciclo. Si tratta di valori lontani dai rendimenti dei cicli a vapore (circa 40% e oltre nei moderni impianti) e pertanto la produzione di grandi potenze elettriche è oggi sempre più delle centrali a vapore (sia tradizionali che nucleari) mentre i cicli a gas sono considerati complementari ai cicli a vapore.

8.5.1 CICLI JOULE - BRYTON CON TRASFORMAZIONI NON ISOENTROPICHE

Si è già detto che i cicli che lavorano con rapporto dei lavori non vicini all'unità sono caratterizzati da una forte sensibilità alle irreversibilità del sistema. Poiché il *rapporto ottimale delle pressioni* varia, di norma, fra 0.4 ÷ 0.6 si deve concludere che questo ciclo, diversamente dal ciclo Rankine o Hirn, soffre molto le irreversibilità di sistema, secondo quanto indicato in Figura 58. Studiamo allora il ciclo J-B assumendo che le trasformazioni di espansione in turbina e di compressione nel compressore non siano più ideali (isoentropiche) ma solamente adiabatiche (e quindi irreversibili), secondo quanto indicato in Figura 102.

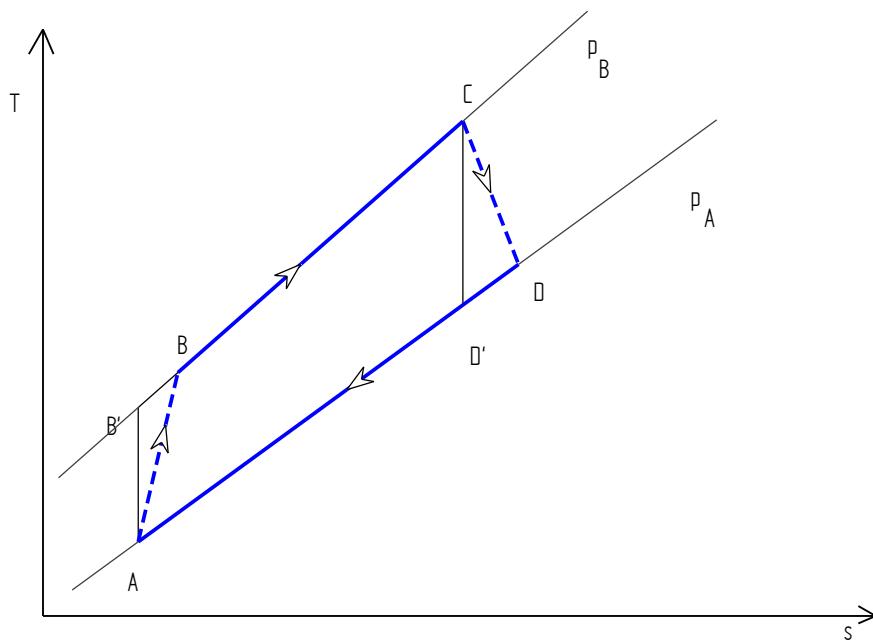


Figura 102: Ciclo Joule Bryton con trasformazioni adiabatiche

L'effetto delle trasformazioni adiabatiche può essere tenuto in conto mediante i rendimenti isoentropici di espansione e di compressione che sono indicati, rispettivamente, con η_{ie} ed η_{ic} . Il rendimento termodinamico ideale⁷³, cioè riferito ancora all'aria standard, è dato dal rapporto:

$$\eta = \frac{(h_C - h_D) - (h_B - h_A)}{h_C - h_B} = \frac{(T_C - T_D) - (T_B - T_A)}{T_C - T_B} \quad [217]$$

I rendimenti isoentropici sono dati dai rapporti:

$$\eta_{ic} = \frac{T_{B'} - T_A}{T_B - T_A} ; \quad \eta_{ie} = \frac{T_C - T_D}{T_C - T_{D'}} \quad [218]$$

Pertanto, sostituendo, si ottiene:

$$T_B - T_A = \frac{T_{B'} - T_A}{\eta_{ic}} = T_A \frac{r_p^{\frac{k-1}{k}} - 1}{\eta_{ic}} \quad [219]$$

e ancora:

$$T_C - T_D = \eta_{ie} (T_C - T_{D'}) = \eta_{ie} T_C \left(1 - \frac{1}{r_p^{\frac{k-1}{k}}} \right) \quad [220]$$

Inoltre si ha:

$$\frac{T_B}{T_A} = 1 + \frac{T_B - T_A}{T_A} = 1 + \frac{r_p^{\frac{k-1}{k}} - 1}{\eta_{ic}} \quad [221]$$

Sostituendo le ultime tre espressioni in quella del rendimento si ottiene:

⁷³ Si osservi che l'avere indicato trasformazioni adiabatiche al posto delle isoentropiche non ha del tutto reso *reale* il ciclo in esame. Non si stanno considerando, infatti, gli effetti di attrito interno nel moto dei fluidi e quindi le cadute di pressione. Inoltre le trasformazioni reali sono più vicine alle politropiche che alle adiabatiche. Questi approfondimenti sono oggetto del Corso di Macchine.

$$\eta = \frac{\eta_{ie} \frac{T_c}{T_a} \left(1 - \frac{1}{r_p^{\frac{k-1}{k}}} \right) - \frac{1}{\eta_{ic}} \left(r_p^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right)}{\frac{T_c}{T_a} - 1 - \frac{1}{\eta_{ic}} \left(r_p^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right)} \quad [222]$$

che è l'espressione cercata del rendimento ideale per trasformazioni adiabatiche. Un confronto con la (203) relativa al ciclo ideale isoentropico ci dice che nelle nuove ipotesi il rendimento dipende dal rapporto delle temperature massima e minima (T_c/T_a), dal rapporto delle pressioni r_p e dai rendimenti isoentropici di espansione e di compressione.

In Figura 103 si ha l'andamento del rendimento reale per rapporti T_c/T_a pari a 3,5 e 5, con $\eta_{ic}=0,82$, $\eta_{ie}=0,84$ e per il caso ideale. Al crescere del rapporto fra le temperature si ha un benefico effetto sul rendimento che tende verso quello ideale. L'effetto delle irreversibilità è ben visibile ed è più marcato quanto minore è il rapporto delle temperature.

L'utilizzo di materiali ceramici sta oggi portando ad avere temperature di esercizio di 1300÷1500 °C in camera di combustione e in turbina⁷⁴ e pertanto il rapporto delle temperature più realistico è pari a 5.

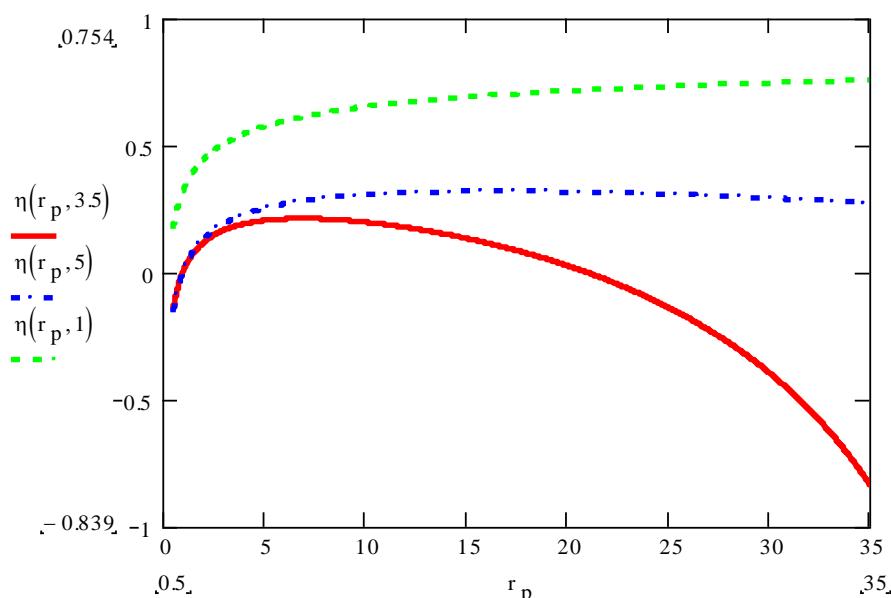


Figura 103: Rendimenti reali per T_c/T_a pari a 3,5 e 5 e ciclo ideale

Per le turbine di aereo si hanno due regimi di funzionamento: quello di regime normale ha rapporto fra le temperature inferiore (minori sollecitazioni) mentre con funzionamento con post bruciatore si ha un rapporto tendente a 5. Nelle turbine per impianti di terra il rapporto delle temperature può essere elevato sia per la maggior sicurezza delle installazioni fisse che per la costruzione più robusta delle turbine poiché il peso complessivo riveste minore importanza rispetto alle turbine di aereo.

Rapporto dei lavori per cicli non isoentropici

Il *rapporto dei lavori* per il ciclo non isoentropico di Figura 102 è dato dalla relazione:

$$L_n = c_p \left[(T_c - T_d) - (T_b - T_a) \right]$$

⁷⁴ Nella turbina di espansione l'organo più sollecitato è il distributore del primo anello che è attraversato dai prodotti di combustione alla temperatura più elevata.

In base a quanto detto per le trasformazioni adiabatiche di espansione e compressione si può ancora scrivere:

$$L_n = c_p \left[\eta_{ie} T_C \left(1 - \frac{1}{r_p^{\frac{k-1}{k}}} \right) - \frac{T_A}{\eta_{ic}} \left(r_p^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right) \right] \quad [223]$$

Il rapporto ottimale delle pressioni si determina ancora derivando rispetto ad r_p ed eguagliando a zero. Si ottiene così:

$$(r_p)_{ott} = \left(\frac{T_C}{T_A} \eta_{ie} \eta_{ic} \right)^{\frac{1}{2(k-1)}} = \sqrt{r_{p_{max}} \eta_{ie} \eta_{ic}} \quad [224]$$

Pertanto, essendo il prodotto dei due rendimenti isoentropici (ciascuno minore di 1) minore di ciascuno di essi, ne deriva che il rendimento ottimale reale diminuisce ulteriormente rispetto a quello ideale. Le irreversibilità dovute all'allontanamento dalle condizioni ideali di isoentropicità comportano un pesante riduzione sia del rendimento che del rapporto ottimale delle pressioni.

8.5.2 CICLI JOULE – BRYTON RIGENERATIVI

Se consideriamo ancora il ciclo ideale di Figura 96 si può osservare come le temperature di uscita dalla turbina siano più elevate di quella di fine compressione.

Nasce quindi l'idea di potere in parte rigenerare, nel senso già descritto per il ciclo Hirn, il ciclo trasferendo parzialmente calore dalla fase di raffreddamento⁷⁵ DA alla fase di riscaldamento BC, come illustrato nella Figura 116. In questo caso il calore trasferito lungo la fase di raffreddamento DF viene ceduto al fluido in riscaldamento lungo la fase BE, come illustrato nella Figura 105.

Il layout del ciclo così modificato è riportato nella Figura 106: uno scambiatore di calore posto in uscita dalla turbina provvede a preriscaldare i gas compressi prima dell'immissione in camera di combustione.

Il calore ceduto per riscaldamento (EC) è ora in quantità minore rispetto al ciclo ideale senza rigenerazione (BC) con beneficio sul rendimento termodinamico del ciclo che ora possiamo scrivere nella forma:

$$\eta = \frac{(T_C - T_D) - (T_B - T_A)}{T_C - T_E} = 1 - \frac{T_B - T_A}{T_C - T_D} \quad [225]$$

avendo posto, come si può osservare dalla Figura 104, $T_D = T_E$.

Il secondo membro di questa relazione si può ancora scrivere, per quanto osservato per la [209] e tenuto conto della (211):

$$\eta = 1 - \frac{T_A}{T_C} r_p^{\frac{k-1}{k}} \quad [226]$$

Pertanto il rendimento di un ciclo rigenerativo non dipende più dal solo *rapporto delle pressioni* r_p ma anche dal rapporto delle temperature minima e massima T_A/T_C .

Per $r_p \rightarrow 1$ il rendimento del ciclo rigenerativo tende a quello ideale di Carnot, $(1 - T_A/T_C)$ e quindi il rendimento η diviene tanto maggiore quanto minore è il rapporto delle pressioni.

In Figura 107 si ha la rappresentazione del rendimento del ciclo J-B ideale con rigenerazione per due valori del rapporto delle temperature. Nella stessa figura è riportato l'andamento del rendimento del solo ciclo ideale.

⁷⁵ Nei cicli aeronautici e spesso in quelli fissi di terra la fase DA di raffreddamento è sostituita con lo scarico dei prodotti combusti in aria. L'isobara p_A è quella ambiente e il calore di scarico è ceduto all'aria ambiente. Il ciclo si ricostituisce riprendendo dallo stesso ambiente aria fresca nelle condizioni A.

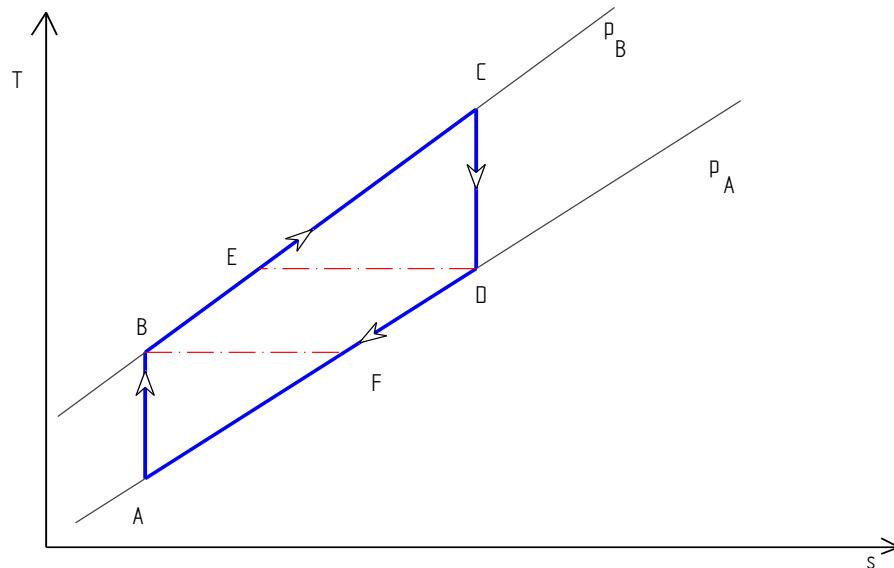


Figura 104: Rigenerazione termica in un ciclo J-B ideale

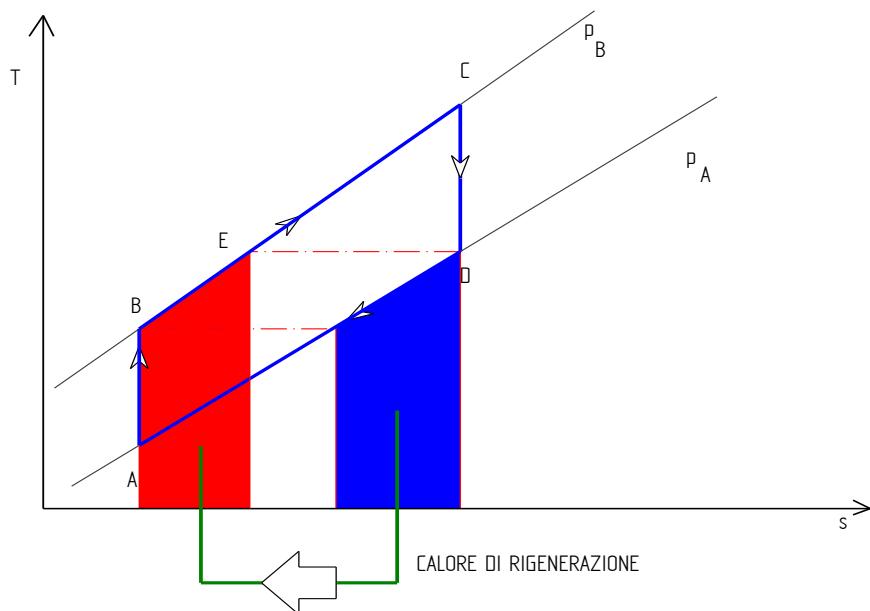


Figura 105: Ciclo rigenerativo con l'evidenziazione del calore trasferito

Si osservi come le curve con rigenerazione termica incontrino la curva senza rigenerazione in corrispondenza del rapporto delle pressioni dato dalla relazione:

$$1 - \frac{1}{r_p^{\frac{k-1}{k}}} = 1 - \frac{T_A}{T_C} r_p^{\frac{k-1}{k}}$$

ovvero per il valore:

$$r_p = \left(\frac{T_C}{T_A} \right)^{\frac{k}{2(k-1)}} = (r_p)_{\text{ott}} \quad [227]$$

Questo valore del rapporto delle pressioni è il limite massimo a cui si può pensare di applicare la rigenerazione termica. Per questo valore la temperatura dell'aria in uscita dalla turbina egualia quella in uscita dal compressore.

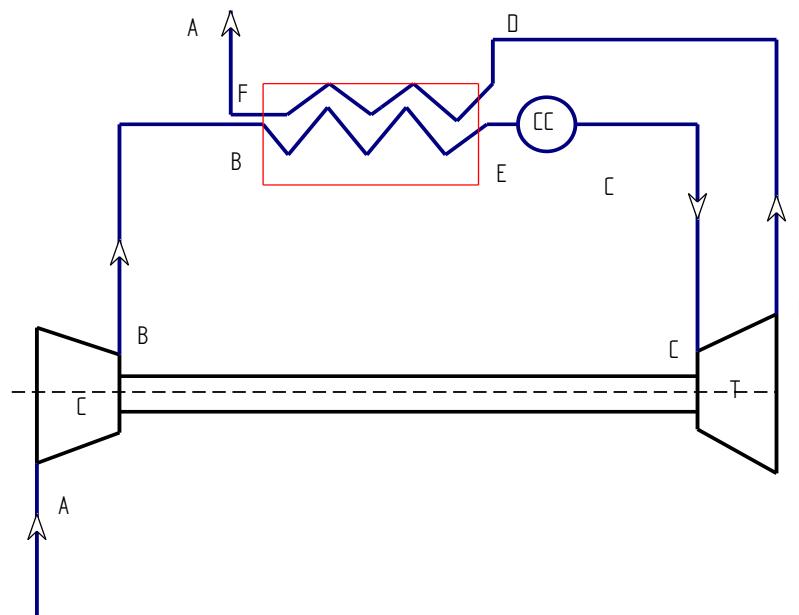


Figura 106: Layout di un ciclo Joule Bryton ideale con rigenerazione

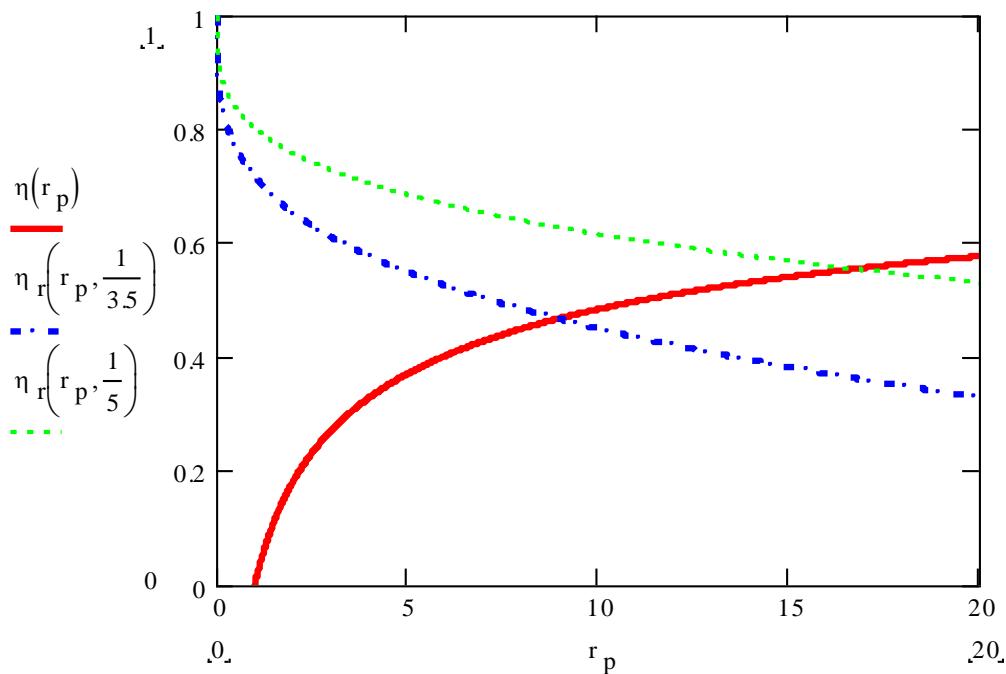


Figura 107: Andamento del rendimento del ciclo J-B ideale rigenerato e del ciclo ideale

Ciclo J-B con trasformazioni non isoentropiche e rigenerazione termica

Se adesso facciamo riferimento al ciclo Joule-Bryton con trasformazioni adiabatiche ed applichiamo i concetti di rigenerazione termica otteniamo la situazione di Figura 108.

In Figura 109 si ha l'evidenziazione delle aree di scambio per il recupero termico. Si osservi che in questo caso i punti finali dello scambio termico, indicati con E ed F, sono diversi da quelli teorici

E' ef F', perché negli scambiatori reali occorre *sempre* prevedere *una differenza di temperatura* per avere un flusso termico positivo. Ciò deriva dal 2° principio della Termodinamica.

Si vedrà in *Trasmissione del Calore*, che si definisce **efficienza di uno scambiatore di calore** è il rapporto fra il calore realmente scambiato nelle condizioni di esercizio e il calore teorico massimo che si potrebbe scambiare con una *superficie infinita* dello scambiatore di calore.

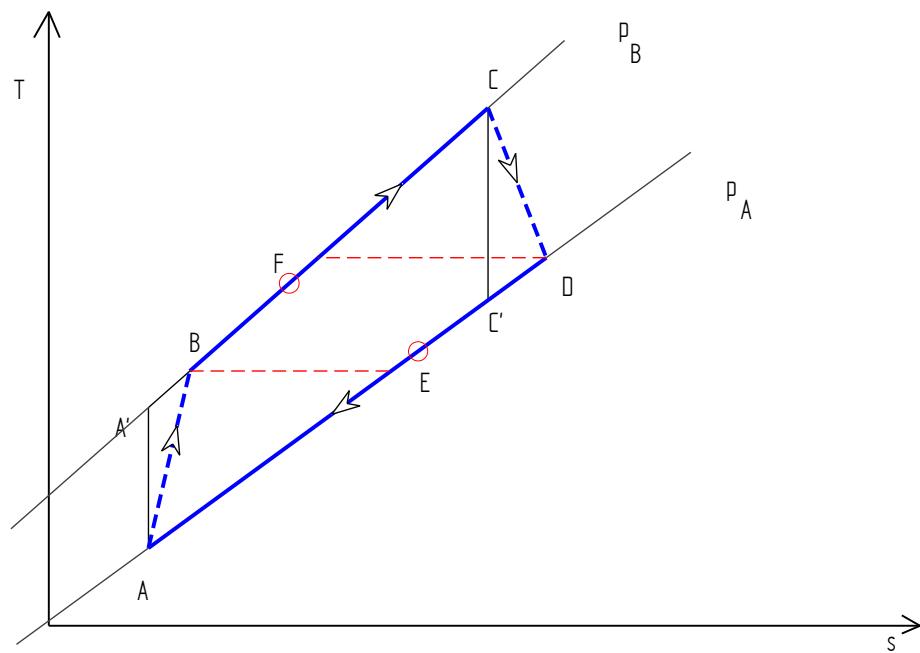


Figura 108: Ciclo reale J-B con rigenerazione termica

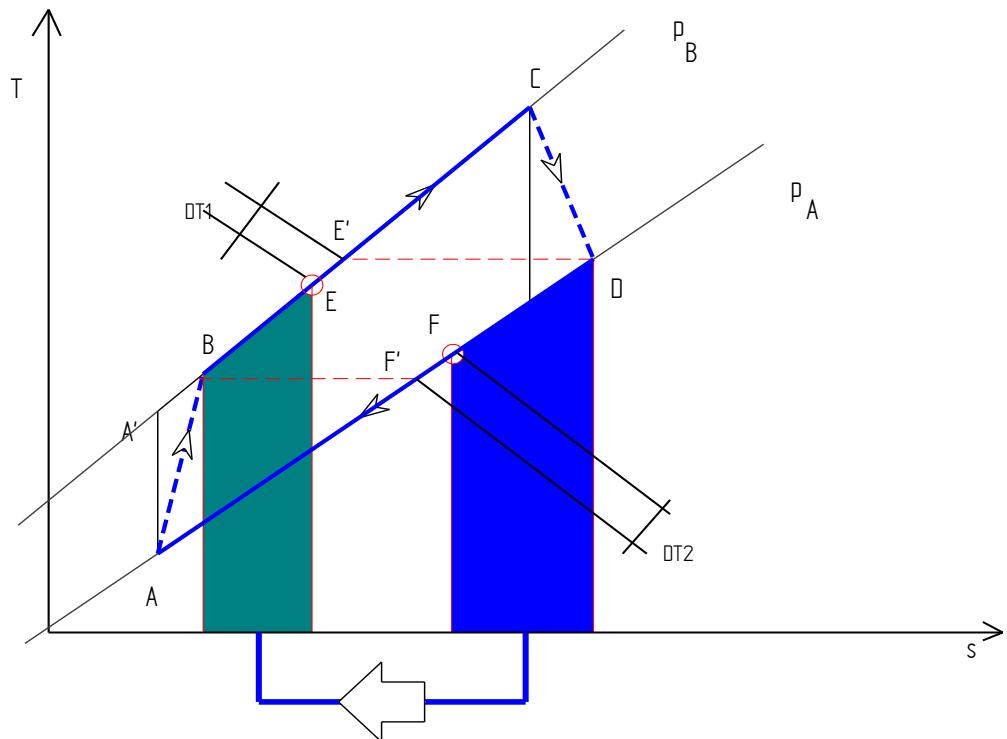


Figura 109: Ciclo rigenerativo reale con aree di scambio

Supponendo, come di regola si fa, che lo scambiatore di calore sia del tipo a *controcorrente*⁷⁶, allora l'efficienza di scambio risulta data dal rapporto:

$$\varepsilon = \frac{\text{Calore_Really_Scambiato}}{\text{Calore_Teoricamente_scambiabile}} = \frac{c_p (T_{u_f} - T_{i_f})_{\text{Freddo}}}{c_p (T_{i_c} - T_{i_f})} = \frac{T_E - T_B}{T_D - T_B} \quad [228]$$

Il rendimento termodinamico del ciclo rigenerato reale è dato, con il simbolismo di Figura 108, da:

$$\eta = \frac{(T_C - T_D) - (T_B - T_A)}{T_C - T_E} \quad [229]$$

Possiamo ulteriormente sviluppare i calcoli relative alle differenze di temperature tenendo conto sia dell'efficienza di scambio termico che dei rendimenti isoentropici di espansione e di compressione. Risulta infatti che per il riscaldamento si ha:

$$T_C - T_E = (T_C - T_B) + (T_B - T_E)$$

da cui:

$$T_C - T_E = (T_C - T_B) - \varepsilon(T_D - T_B)$$

Tenendo conto che:

$$T_D - T_B = T_D - T_C + T_C - T_E$$

si ha ancora:

$$T_C - T_E = (1 - \varepsilon)(T_C - T_B) + \varepsilon(T_C - T_D)$$

Pertanto la [229] si può scrivere:

$$\eta = \frac{(T_C - T_D) - (T_B - T_A)}{(1 - \varepsilon)(T_C - T_B) + \varepsilon(T_C - T_D)} \quad [230]$$

Utilizzando ora le espressioni dei rendimenti isoentropici [218] si ottiene:

$$\eta = \frac{\eta_{ie} \frac{T_C}{T_A} \left(1 - \frac{1}{r_p^{\frac{k-1}{k}}} \right) - \frac{1}{\eta_{ic}} \left(r_p^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right)}{(1 - \varepsilon) \left[\frac{T_C}{T_A} - 1 - \frac{1}{\eta_{ic}} \left(r_p^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right) \right] + \varepsilon \eta_{ie} \frac{T_C}{T_A} \left(1 - \frac{1}{r_p^{\frac{k-1}{k}}} \right)} \quad [231]$$

In Figura 110 si ha l'andamento del rendimento di un ciclo J-B reale nelle ipotesi di rapporti delle temperature pari a 3.5 e 5 e con efficienza di scambio termico 0.85. Nella stessa figura è riportato l'andamento di un ciclo J-B ideale. In Figura 111 si hanno le stesse curve messe a confronto per due valori dell'efficienza degli scambiatori di calore pari a 0.8 e 0.7. La [231] ci dice che il rendimento di un ciclo reale con rigenerazione termica dipende ancora dal *rapporto delle pressioni* t_p e dal rapporto fra le temperature massima e minima di ciclo ma dipende anche (e fortemente) dai rendimenti isoentropici di espansione e compressione e dall'efficienza degli scambiatori di calore.

⁷⁶ Si intende per *controcorrente* una disposizione geometrica delle superfici di scambio tali che il flusso del fluido caldo sia parallelo ma in direzione opposta rispetto al flusso della corrente fredda. Si pensi a due cilindri concentrici nei quali si fa scorrere il fluido caldo nel cilindro interno da sinistra verso destra, mentre il fluido freddo scorre nell'intercapedine fra i due cilindri ma da destra verso sinistra. Questa configurazione geometrica, si vedrà, è la migliore che si possa avere ed è considerata come riferimento per tutte le altre configurazioni geometriche che, pur risultando più pratiche dal punto di vista costruttivo, hanno una efficienza minore di quella a controcorrente pura.

Si osservi come il rendimento si annulli per $r_p \rightarrow 1$

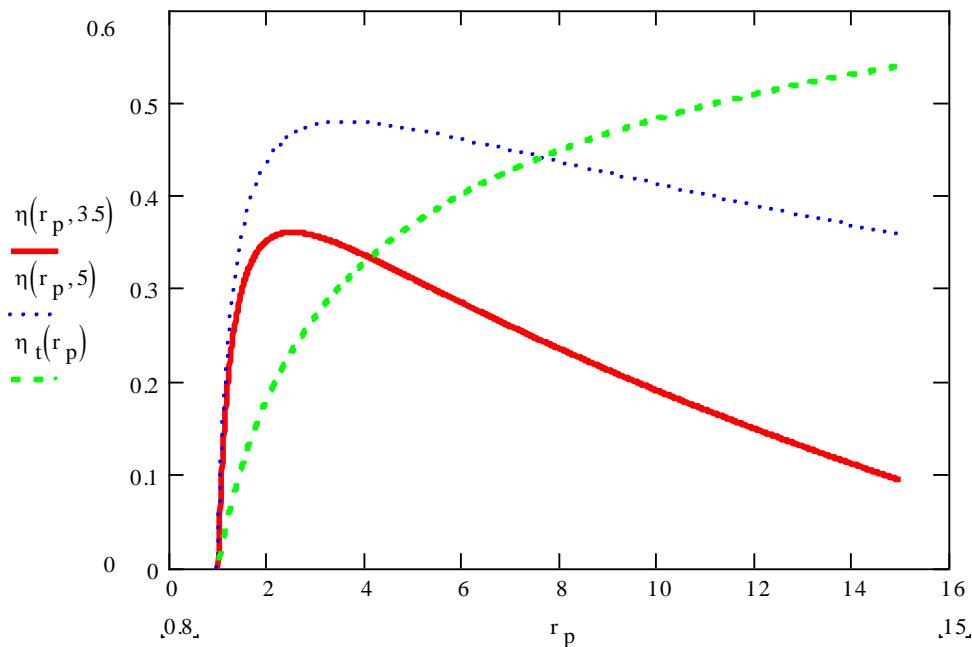


Figura 110: rendimento di un ciclo JB reale rigenerato con vari rapporti T_c/T_A ed $\varepsilon=0.85$

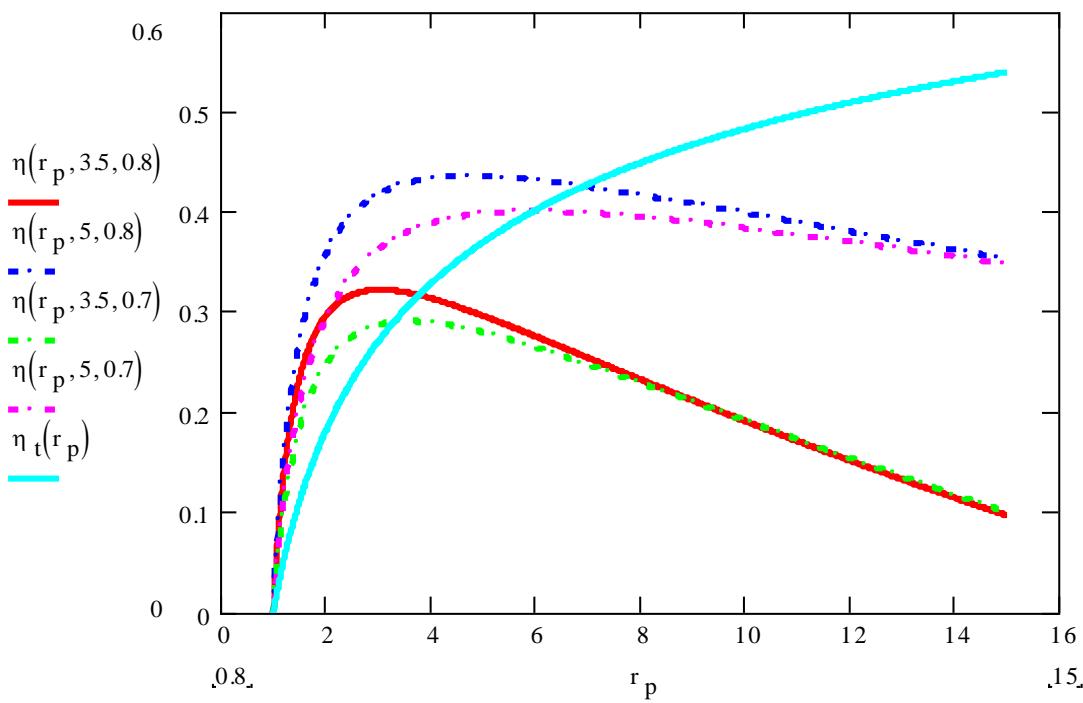


Figura 111: Rendimento di un ciclo JB reale rigenerato con vari rapporti T_c/T_A ed $\varepsilon=0.8$ ed $\varepsilon=0.7$

Inoltre il rendimento con rigenerazione reale mostra un valore massimo per valori del rapporto delle pressioni inferiore a quello ottimale reale dato dalla [224].

Pertanto la scelta del rapporto delle pressioni di lavoro viene effettuato, nel caso di rigenerazione termica in cicli J-B reali, con considerazioni diverse da quelle fatte in precedenza.

Inoltre si deve osservare che nel caso di rigenerazione termica in un ciclo reale il *rapporto dei lavori* dato dalla [223] non fornisce più indicazioni complete sugli effetti dell'irreversibilità perché in quella relazione non si tiene conto del comportamento non ideale dello scambiatore di calore e quindi della sua efficienza termica ε .

8.5.3 IMPIANTI DI TERRA CON TURBINE A GAS HEAVY DUTY

Negli impianti di terra si vuole ottenere dal ciclo *Joule – Bryton* la massima potenza senza avere il problema del peso da trasportare. Pertanto negli impianti fissi si hanno layout che favoriscono gli scambi termici (combustori esterni ottimizzati) e si possono anche avere cicli *rigenerativi* con scambi multipli con raffreddamenti intermedi in fase di compressione e riscaldamenti in fase di espansione, come illustrato in Figura 112. Si possono anche usare anche più raffreddamenti intermedi nella fase di compressione (*cicli con intercooler*) e più riscaldamenti intermedi nella fase di espansione in turbina (*cicli ad espansione multipla*). In questi cicli occorre inserire tanti scambiatori di calore intermedi quante sono le interruzioni delle fasi di compressione e di espansione. Si rinvia ai testi specializzati per ulteriori approfondimenti. In Figura 113 si ha una rappresentazione di impianti a gas di terra: a sinistra si può osservare il combustore (ora esterno alla turbina) e a destra si ha una vista di una turbina a più stadi accoppiata ad un compressore sullo stesso albero motore.

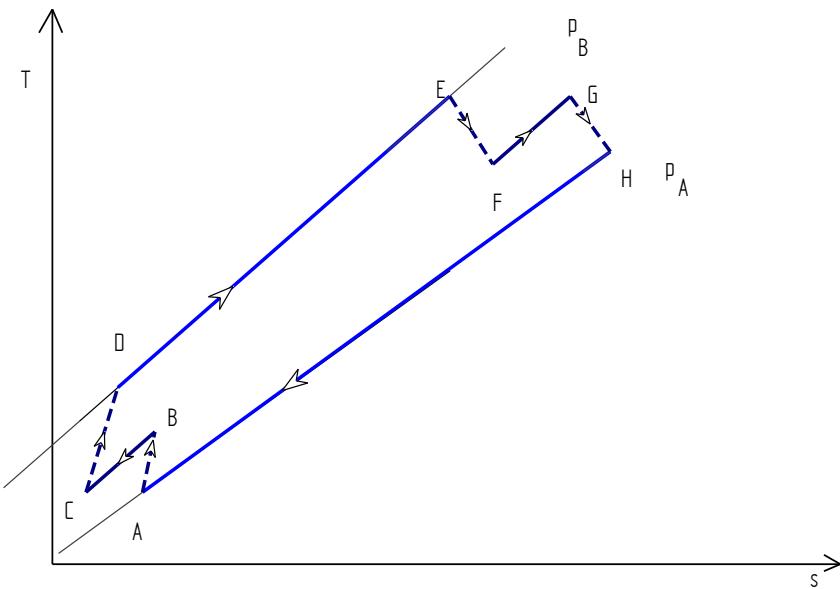


Figura 112: Andamento di un ciclo J-B reale con intercooler



Figura 113: Impianti a gas di terra

8.5.4 COMBUSTIBILI UTILIZZATI DALLE TURBINE A GAS

Negli impianti di terra le turbine a gas sono nate per bruciare gas naturale ma l'evoluzione tecnologica porta oggi all'uso anche di combustibili gassosi di altro tipo ed anche liquidi purché sottoposti a trattamenti di depurazione particolari.

Le caratteristiche medie dei combustibili gassosi sono le seguenti:

Proprietà	Valori	Unità di Misura
Piombo	< 0.02	ppm
Vanadio	< 0.01	ppm
Sodio	< 0.024	ppm
Polveri	< 25	Mg/Nm ³
Zolfo	< 0.5	%
Potere Calorifico Inferiore	12.5÷35.5	MJ/Nm ³

Tabella 16: Proprietà dei combustibili gassosi per turbine a gas

Per i combustibili liquidi si hanno le seguenti proprietà:

Proprietà	Valori	Unità di Misura
Viscosità	3÷20	cSt
Densità	< 875	Kg/m ³
Residuo Conradson	< 0.2	%
Acqua	< 0.1	%
Zolfo	< 0.5	%
Potere Calorifico Inferiore	> 24	MJ/Nm ²
Ceneri	< 0.01	%
Vanadio	< 0.5	ppm
Sodio	< 0.5	ppm

Tabella 17: Proprietà dei combustibili liquidi per turbine a gas

Per combustibili aventi caratteristiche diverse da quelle sopra indicate occorre prevedere turbine opportunamente modificate. Nel caso di combustibili gassosi non devono essere presenti fasi liquide.

I combustibili pesanti possono richiedere un preriscaldamento per rendere possibile sia la nebulizzazione che il pompaggio.

I metalli vanno separati mediante trattamento di separazione elettrostatica, lavaggio e centrifugazione (per il sodio) e l'aggiunta di additivi neutralizzanti (per il vanadio).

Nel caso di funzionamento con olio pesante occorre prevedere una fermata ogni 400÷1000 ore per l'eliminazione delle ceneri ed il lavaggio con acqua calda.

8.5.5 POSSIBILITÀ DI COGENERAZIONE DELLE TURBINE A GAS

Tipicamente per una turbina a gas si hanno le percentuali di energia indicate in Figura 114.

L'elevata percentuale di energia nei gas di scarico (67%) lascia intravedere forti possibilità di recupero energetico a temperature variabili fra 400 e 550 °C e quindi ancora interessanti impiantisticamente.

Naturalmente occorre evitare che la temperatura finale dei gas di scarico scenda al di sotto dei 120÷140 °C per evitare il pericolo di condensazione dell'acqua acida.

Le possibilità di cogenerazione delle turbine a gas possono essere schematizzate nelle seguenti:

- Recupero termico per uso diretto di processo;
- Produzione di fluidi termovettori (ad esempio per il teleriscaldamento)
- Ciclo combinato turbina a gas – turbina vapore.

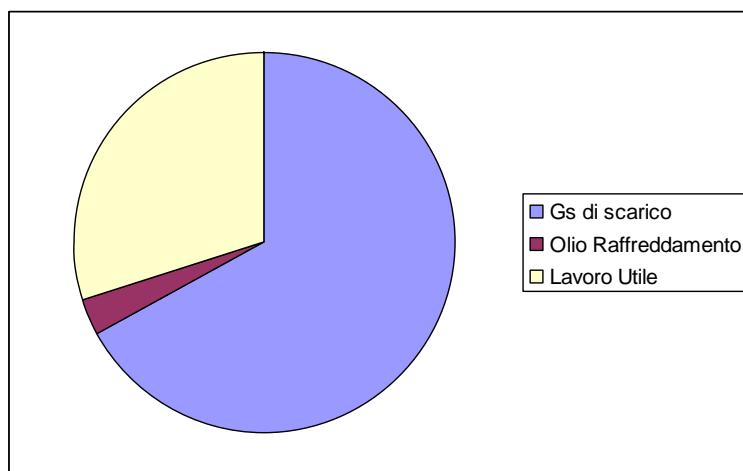


Figura 114: Bilancio energetico per una turbina a gas

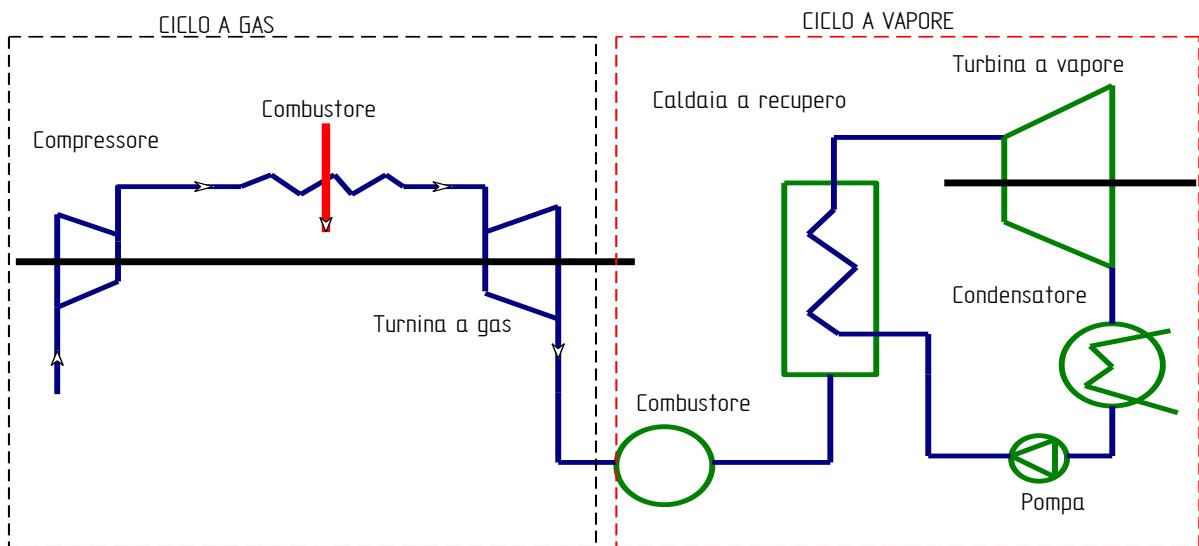


Figura 115: Ciclo combinato a gas e a vapore

Il rapporto $C = E_T/E_E$ può variare nell'intervallo $1.7 \div 3.5$ per turbine a semplice recupero. La produzione di acqua calda surriscaldata o anche di vapore per teleriscaldamento urbano lascia intravedere interessanti sviluppi per questo tipo di impianti.

In Figura 115 si ha lo schema di impianto per un ciclo combinato gas-vapore con caldaia a recupero per la produzione del vapore acqueo da inviare nella turbina a vapore (che può essere a condensazione, a derivazione, a spillamento o in contropressione a seconda delle esigenze impiantistiche).

In Figura 116 si ha lo schema di ciclo combinato con la possibilità di recupero termico e produzione di vapore. Si possono pensare diverse applicazioni dei cicli combinati negli impianti di termovalorizzazione dei RSU. Infatti, si può gassificare i RSU, alimentare un impianto a gas e poi produrre acqua calda surriscaldata per alimentare una rete di teleriscaldamento.

Un'applicazione del genere è realizzata nel comune di Brescia per la centrale di alimentazione del teleriscaldamento urbano.

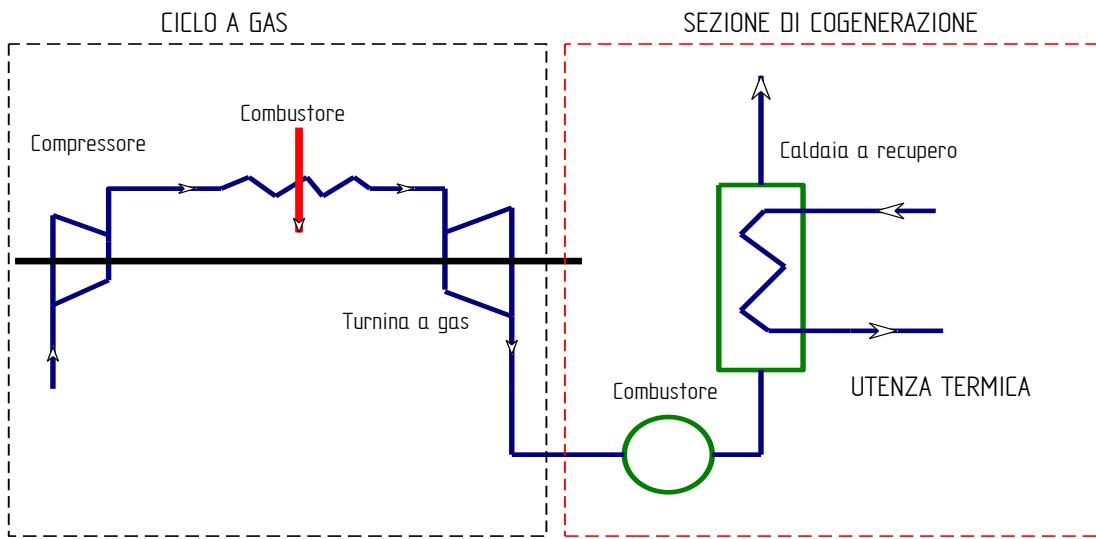


Figura 116: Ciclo combinato turbina a gas - vapore

8.6 LA MACCHINA DI CARNOT A CICLO INVERSO

Nelle applicazioni di climatizzazione degli ambienti sono molto utilizzate le macchine frigorifere a ciclo inverso e pertanto si vuole qui fornire un breve accenno a questa problematica. Una macchina di *Carnot* che operi ciclicamente in senso orario, nel diagramma di Figura 13 a sinistra, produce lavoro positivo, cioè opera in modo *diretto* assorbendo calore dal serbatoio caldo trasformandolo in lavoro e poi cedendo il restante calore al serbatoio freddo.

La stessa macchina può operare anche in senso inverso: *assorbe calore dal serbatoio freddo e lavoro dall'esterno per riversare calore nel serbatoio caldo*. In pratica si ha un funzionamento tipico del ciclo frigorifero con il quale si raffreddano i corpi a spese di energia esterna. Questi cicli sono utilizzati sia per applicazioni industriali che civili.

Nel caso della climatizzazione ambientale questi cicli sono alla base delle macchine di refrigerazione dell'acqua per il condizionamento estivo e per le *pompe di calore* (vedi nel prosieguo) nelle quali l'effetto utile considerato non è il calore sottratto alla serbatoio freddo (*evaporatore*) bensì quello ceduto al serbatoio caldo (*condensatore*).

Ai fini di un più corretto utilizzo delle fonti energetiche la pompa di calore rappresenta un esempio positivo da seguire poiché consente di riequilibrare, quasi, le perdite di trasformazione di energia chimica in energia elettrica (nelle centrali ENEL) e da energia elettrica in energia termica (normali stufe).

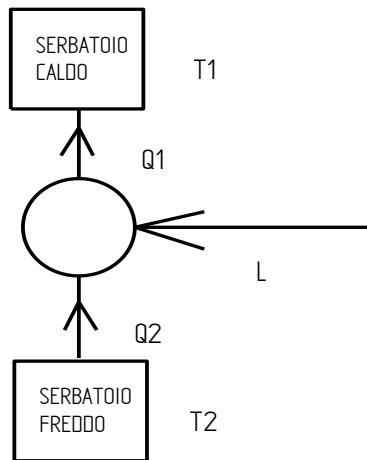


Figura 117: Ciclo inverso

In Figura 117 é data una rappresentazione schematica di quanto appena detto. Per il *ciclo frigorifero* si definisce un *coefficiente di effetto utile* dato dal rapporto :

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{L} \quad [232]$$

Mentre per la pompa di calore si definisce il COP (*Coefficient of Performance*):

$$COP = \frac{Q_1}{L} \quad [233]$$

Risulta il seguente bilancio energetico per il sistema termodinamico della stessa Figura 117:

$$Q_1 = Q_2 + L \quad [234]$$

e pertanto risulta:

$$COP = \varepsilon + 1 \quad [235]$$

Per la macchina di *Carnot* risulta essere $\varepsilon > 1$ e quindi COP > 2. Per le macchine a ciclo inverso reali si ha $\varepsilon > 1$ se il lavoro viene fornito dall'esterno sotto forma meccanica (cicli a compressore).

8.7 MACCHINA FRIGORIFERA A COMPRESSIONE DI VAPORI

Il ciclo inverso di *Carnot* non può essere utilizzato nelle applicazioni pratiche in quanto ciclo *ideale* e pertanto si utilizza un ciclo detto *a compressione di vapori saturi*.

I *vapori saturi* (cioè vapori in presenza del proprio liquido) hanno la caratteristica di subire le trasformazioni di cambiamento di fase (ebollizione e condensazione) a temperatura e pressione costante. Proprio l'avere le trasformazioni a temperatura costante ha dato l'idea di utilizzare questi fluidi nelle macchine termiche (cicli a vapore e cicli frigoriferi a compressione). In Figura 118 ne é data una rappresentazione schematica. Seguendo lo schema di impianto della stessa figura si ha la compressione del gas (trasformazione CD) poi la condensazione (DA), la laminazione (AB, si tratta di un'applicazione dell'effetto Joule-Thompson) e quindi l'evaporazione (BC). La fase frigorifera é data dall'evaporazione lungo BC, mentre la fase di riscaldamento per il funzionamento a pompa di calore é data lungo la DA.

L'energia esterna é fornita mediante il compressore (trasformazione CD) ed é la fase pagante del ciclo. Per la definizione del *coefficiente di effetto utile* e del *COP* si rimanda alle relazioni già indicate in precedenza.

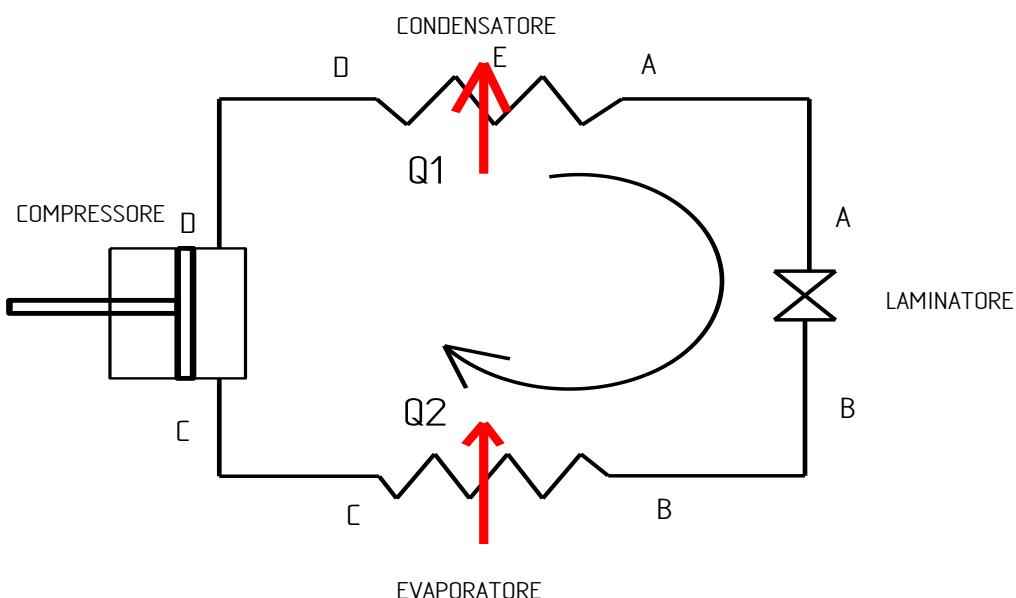


Figura 118: Ciclo inverso a compressione di vapori saturi

Nel piano di *Gibbs* si ha la rappresentazione di Figura 119. Si osservi che la laminazione isoentalpica (AB) non è reversibile.

Inoltre si sono rappresentate trasformazioni reversibili di compressione. Volendo considerare trasformazioni reali si avrebbe l'andamento della Figura 120.

La compressione CD è ora ad entropia crescente per effetto dell'irreversibilità. Ciò comporta un innalzamento del punto D e un maggior carico per il condensatore che deve smaltire più calore per desurriscaldare (tratto DE) e condensare (tratto EA) il fluido frigorifero.

Per i cicli inversi non si può definire un rendimento di trasformazione bensì una efficienza data dal rapporto:

$$\varepsilon = \frac{\text{Effetto}_\text{-} \text{Ottenuto}}{\text{Energia}_\text{-} \text{Spesa}}$$

Si possono avere due definizioni di effetti utili a seconda che ci si ponga dal lato della produzione del freddo (quindi l'effetto utile è Q_2) o dal lato della produzione del calore (e l'effetto utile è Q_1).

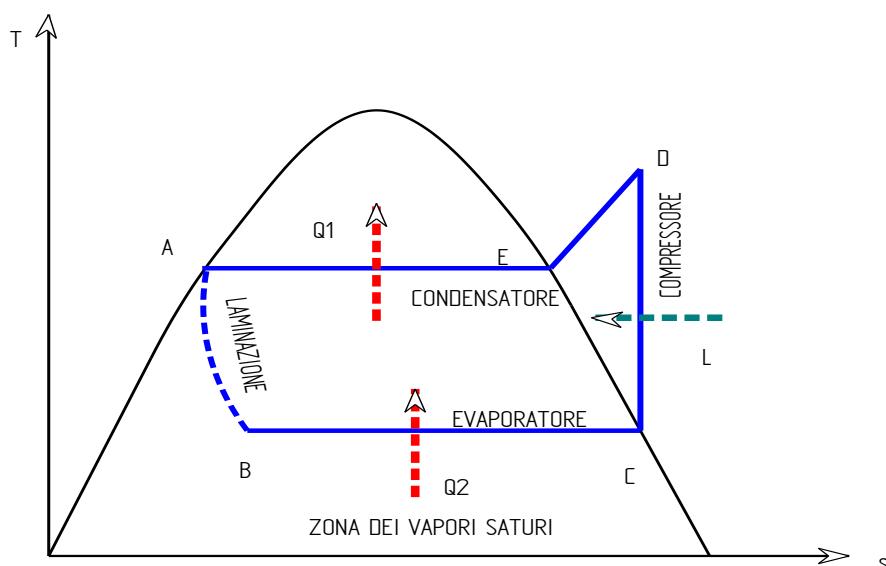


Figura 119: Ciclo frigorifero a compressione nel piano (Ts)

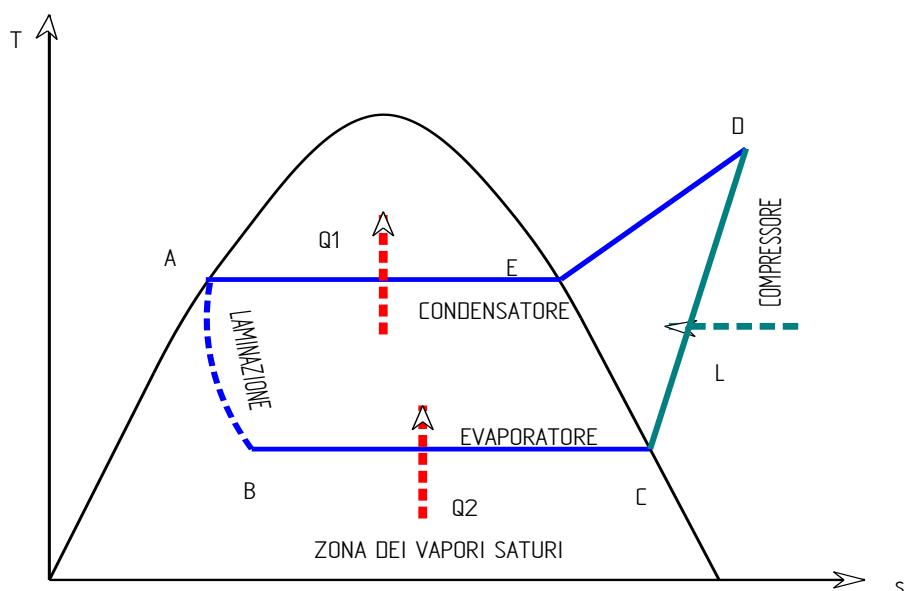


Figura 120: Ciclo frigorifero reale con compressione adiabatica

Nel primo caso, funzionamento frigorifero, si ha il *coefficiente di effetto utile frigorifero* dato dal rapporto:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{L} \quad [236]$$

Nel secondo caso, funzionamento a *pompa di calore*, si definisce il *coefficiente di effetto utile termico* (detto anche COP, *Coefficient of Performance*) dato dal rapporto:

$$\varepsilon' = \frac{Q_1}{L} \quad [237]$$

Poiché dal bilancio globale, a regime stazionario, della macchina termica di Figura 118, deve essere:

$$Q_1 = Q_2 + L \quad [238]$$

allora possiamo dire che:

$$\varepsilon' = \frac{Q_1}{L} = \frac{Q_2 + L}{L} = \varepsilon + 1 \quad [239]$$

Pertanto nel funzionamento del ciclo inverso a *pompa di calore* il coefficiente di effetto utile termico risulta, almeno teoricamente, maggiore di 1 rispetto al coefficiente di effetto utile frigorifero. In effetti nel funzionamento a *pompa di calore* si ha il contributo anche del lavoro L impegnato nel ciclo.

Quest'ultima osservazione rende interessante l'uso dei cicli inversi anche per applicazioni termiche: ad esempio, per il riscaldamento degli edifici si può utilizzare con più congruenza energetica la macchina a pompa di calore ottenendo, per ogni kW di potenza impegnata nel compressore, ε' kW di potenza termica resa.

Nei casi concreti l'efficienza della macchina a ciclo inverso dipende da quella delle batterie di scambio del condensatore e dell'evaporatore. Poiché questa efficienza è maggiore quando il fluido di scambio è in forma liquida, rispetto al caso di scambio fra gas, allora si hanno, per le applicazioni impiantistiche usuali, le seguenti tipologie di macchine:

TIPOLOGIA DI SCAMBIO	EFFICIENZA FRIGORIFERA
Acqua - Acqua	3÷5
Acqua - Aria	3÷4
Aria - Acqua	3÷4
Aria - Aria	1.5-3.0

Tabella 18: Efficienze frigorifere per varie tipologie di scambio

Nella precedente tabella la dizione *Acqua - Acqua* si intende per fluido di lavoro acqua nell'evaporatore e acqua nel condensatore, cioè si tratta di un frigorifero che raffredda acqua e che è raffreddato (al condensatore) con acqua. Analoghe considerazioni vanno fatte per le altre tre configurazioni di scambio.

Si osservi come lo scambio *Acqua - Acqua* sia molto efficiente e che è, quindi, impiantisticamente conveniente. Purtroppo per questi tipi di scambio occorre avere anche acqua a ciclo continuo per la refrigerazione al condensatore, cosa non sempre possibile.

Pertanto si usano spesso macchine con raffreddamento ad aria e cioè con condensatori nei quali il fluido frigorifero è raffreddato con scambio con aria ambiente mediante ventole per la circolazione forzata.

Data la limitatezza del Corso non si possono approfondire tutti gli aspetti impiantistici dei cicli frigoriferi. La *Tecnica del Freddo* si interessa con il dovuto approfondimento di questi argomenti e ad essa si rimanda per altre informazioni. Va qui detto che spesso si utilizzano cicli a compressione multipla, come indicato in Figura 121, per evitare il raggiungimento di temperature elevate a fine fase compressione.

Il raffreddamento intermedio (*intercooler*) consente di ottenere una temperatura finale, dopo il raggiungimento della pressione del condensatore, notevolmente inferiore rispetto al caso di compressione unica.

La fase di laminazione penalizza il ciclo frigorifero perché riduce la fase utile di evaporazione BC.

Allora si può utilizzare la tecnica del sottoraffreddamento dopo il condensatore in modo che il punto finale di laminazione si sposti verso sinistra e quindi la fase BC si incrementi. In Figura 122 si ha un esempio di sottoraffreddamento: il punto finale B è ora più spostato a sinistra rispetto al punto B' senza sottoraffreddamento. Il guadagno di effetto utile è pari ad $r \Delta x_{BB'}$, ove r è il calore di vaporizzazione del fluido frigorifero e $\Delta x_{BB'}$ è la differenza di titolo fra i punti B' e B.

Poiché il sottoraffreddamento richiede che la temperatura all'uscita dal condensatore sia inferiore rispetto a quella del punto A, si rende necessario avere un fluido di raffreddamento a temperatura inferiore a quella corrispondente al punto F.

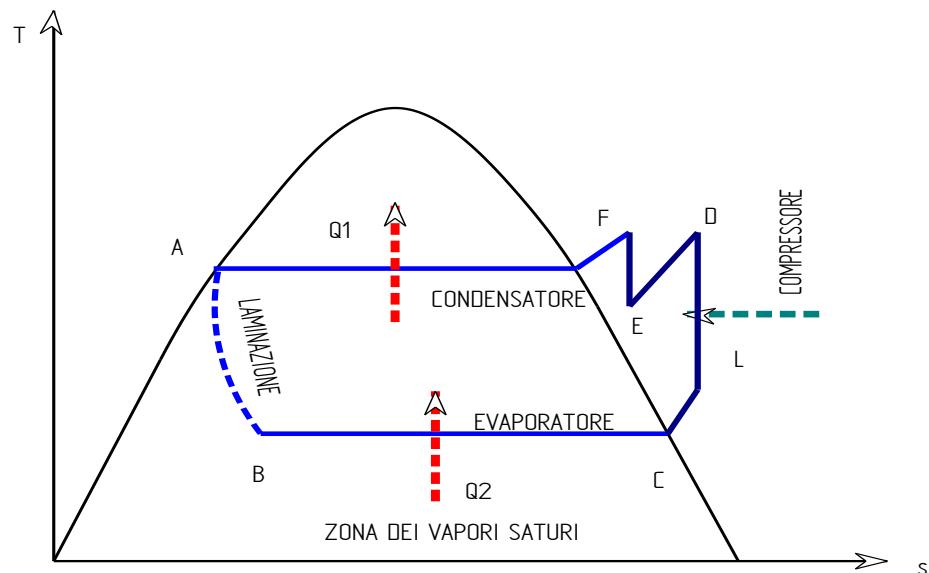


Figura 121: Ciclo frigorifero con compressione multipla

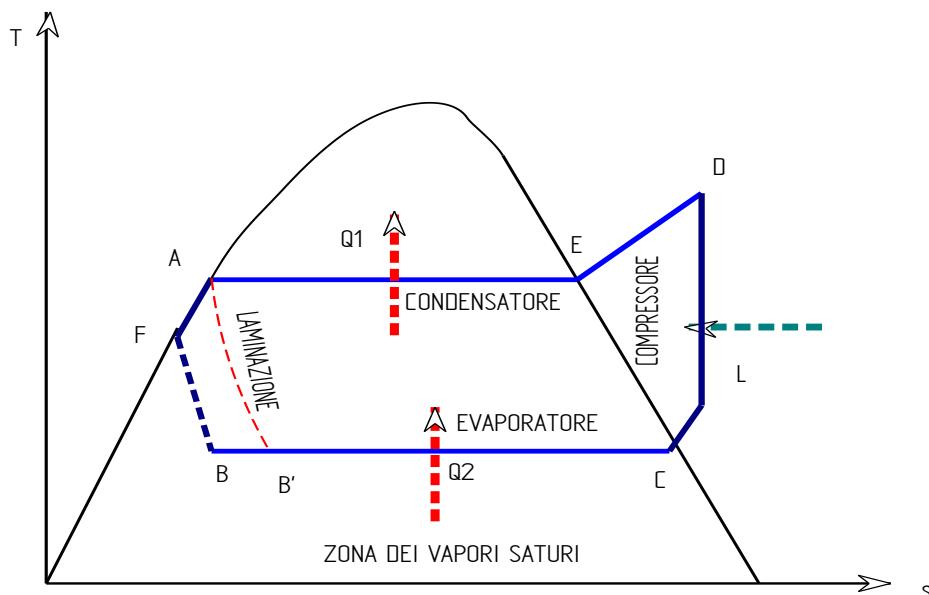


Figura 122: Ciclo frigorifero con sottoraffreddamento prima della laminazione

Ciò non è sempre facile se, ad esempio, si usa il raffreddamento con aria ambiente perché non si può controllarne il valore.

Pertanto si utilizzano forme di scambio intermedie, ad esempio surriscaldando il fluido a fine fase evaporazione a spese del calore sottratto al fluido da sottoraffreddare, come illustrato in Figura 123.

Il layout corrispondente a queste modifiche è facilmente desumibile dall'esame delle fasi costituenti il ciclo inverso. I frigoristi usano spesso un piano di lavoro diverso dal (T,s) o (h,s) prima visti e più precisamente il piano (h,p) del tipo raffigurato in Figura 124.

Questo piano ha le pressioni in ordinate e le entalpie in ascisse. La curva di Andrews è del tipo segnato in Figura 124.

Su questo piano il ciclo a vapori saturi si traccia facilmente. Fra le due isobare p_1 e p_2 si traccia la isoentalpica di laminazione DE, poi la fase di evaporazione EA, quindi la compressione AB a cui segue la fase di desurriscaldamento BC e condensazione CD.

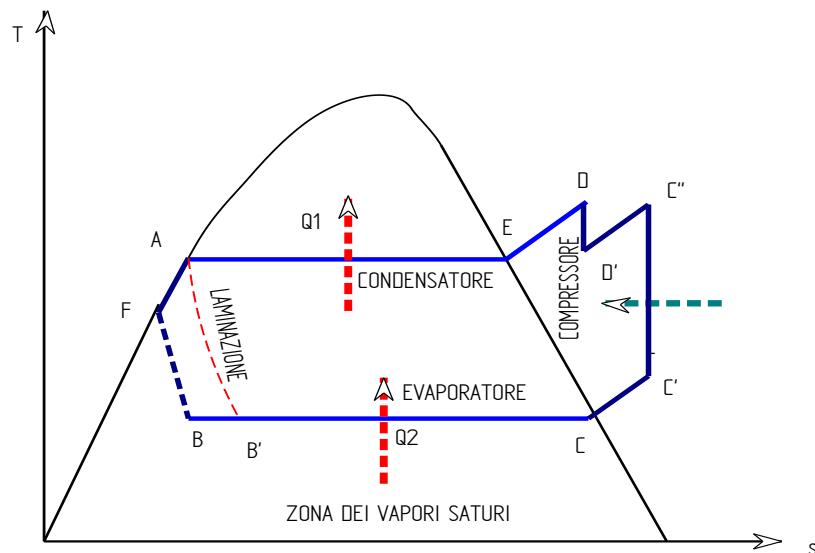


Figura 123: Ciclo frigorifero con sottoraffreddamento e surriscaldamento

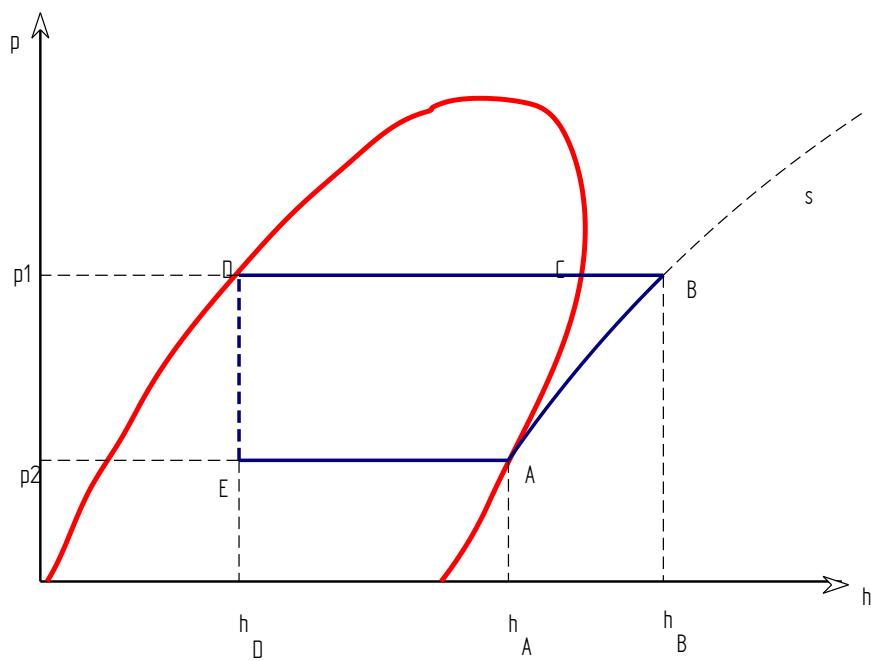


Figura 124: Ciclo frigorifero nel piano (h,p)

Oltre alla comodità di tracciamento sopra vista questo piano offre un facile modo di calcolare l'efficienza frigorifera.

Infatti si ha, con riferimento alla stessa figura:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{L} = \frac{h_A - h_E}{h_B - h_A}$$

che a scala grafica è dato dal rapporto dei segmenti rappresentativi sull'asse delle ascisse. Nel prosieguo si vedranno i diagrammi (h,p) per i fluidi di lavoro più utilizzati nelle applicazioni frigoristiche.

8.7.1 IMPIANTI FRIGORIFERI

Gli impianti frigoriferi e in generale la *Tecnica del Freddo* rivestono oggi un'importanza fondamentale nella vita moderna industriale e civile. Essi infatti debbono garantire temperature di processo negli impianti industriali, la conservazione di derrate alimentari nell'industria alimentare (*catena del freddo*) e debbono produrre fluidi di lavoro (acqua, aria, freon,...) a bassa temperatura per gli impianti di climatizzazione. Possiamo classificare gli impianti frigoriferi a seconda della temperatura minima che consentono di raggiungere e della potenza impegnata, secondo la Tabella 19.

<i>Tipo di Impianto</i>	<i>Temperatura minima (°C)</i>	<i>Pressione lavoro (Bar)</i>	<i>Potenza frigorifera (kW)</i>
<i>Compressione di vapore</i>	-25 <i>ciclo semplice</i> - 60 <i>ciclo a doppia compressione e doppia laminazione</i> -150 <i>cicli in cascata</i>	>1	<i>Con compressore volumetrico:</i> 0.1÷30 ermetico 3÷300 rotativo 30÷250 semiermetico 250÷500 aperto 400÷3000 a vite <i>Con compressore centrifugo</i> 300÷6000 chiuso 300÷30000 aperto
<i>Assorbimento (Fluido frigorifero/ solvente)</i>	0 (H_2O -BrLi) -60 (NH_3/H_2O)	0.01 0.2	350÷5000 5000÷10000
<i>Vapore d'acqua</i>	0 -20 salamoia	0.006 0.0013	30÷3000
<i>Compressione di gas</i>	-25 (aria)	1	10
<i>Effetto termoelettrico</i>	-33 -103	-	<7

Tabella 19: Classificazione degli impianti frigoriferi

Impianti Frigoriferi a ciclo Joule – Bryton inverso

Gli impianti a *compressione di gas* (ciclo Joule inverso, vedi Figura 125) sono utilizzati soprattutto in aeronautica. L'efficienza di questi cicli è data da:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{L}$$

che in questo caso diviene, con riferimento alla Figura 126:

$$\varepsilon = \frac{\dot{m}q_2}{\dot{m}L} = \frac{q_2}{q_1 - q_2} = \frac{1}{\frac{c_p(T_B - T_C)}{c_p(T_A - T_D)} - 1} = \frac{1}{\left(\frac{p_B}{p_A}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1} \quad [240]$$

ove si ha:

- \dot{m} portata massica del fluido frigorigeno di lavoro
- q_1 calore massico ceduto all'esterno lungo l'isobara BC (in valore assoluto)
- q_2 calore massico ricevuto dall'esterno (cioè sottratto all'ambiente a t_2) lungo la isobara DA
- L lavoro massico netto fornito dall'esterno al ciclo (in valore assoluto)
- c_p calore specifico dell'aria a pressione costante
- k rapporto di adiabaticità dell'aria.

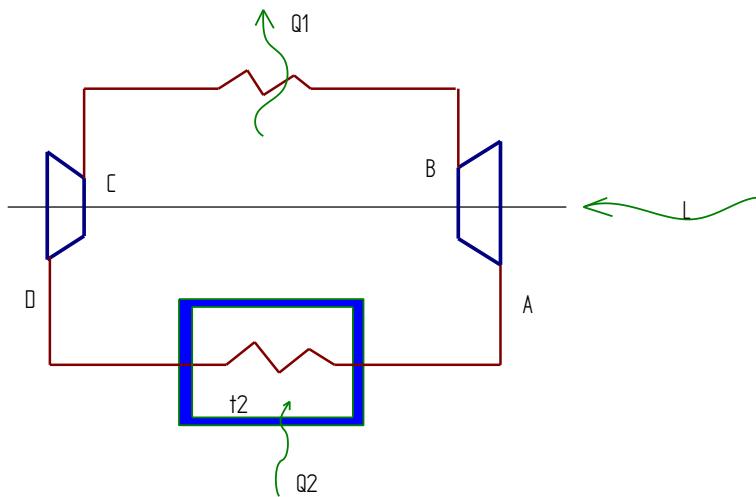


Figura 125: Layout del ciclo Joule inverso

Gli impianti termoelettrici (senza fluido di lavoro) sono utilizzati in campo elettronico e spaziale.

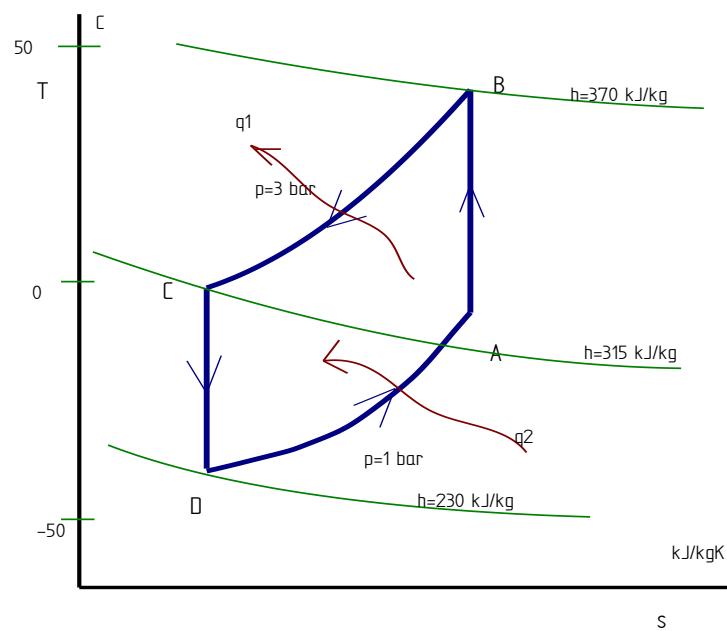


Figura 126: Ciclo Joule inverso per frigoriferi a gas

8.7.2 LAMINAZIONE

La laminazione è una applicazione dell'effetto *Joule Thompson* con il quale si fa passare un fluido da una pressione maggiore ad una minore attraverso uno strozzamento del condotto o mediante una valvola di laminazione appositamente predisposta. L'effetto *Joule Thompson* è caratterizzato dal coefficiente definito da:

$$\xi = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad [241]$$

che può essere positivo, negativo o nullo a seconda delle proprietà del fluido e il campo di temperature e pressioni iniziali. Dal punto di vista impiantistico interessa definire la differenza di temperatura che subisce il fluido:

$$T_u - T_i = \int_{p_i}^{p_u} \xi dp \quad [242]$$

Se $\xi > 0$ allora si ha una diminuzione di temperatura mentre se è $\xi < 0$ si ha un aumento di temperatura. La laminazione viene realizzata con speciali organi, detti di laminazione, che rivestono notevole importanza negli impianti frigoriferi.

Valvola Termostatica

Le batterie evaporatrici sono dotate di *valvola termostatica* che provvede a diverse funzioni quali:

- *Laminazione* del fluido frigorifero per portarlo dall'alta alla bassa pressione;
- Regolazione automatica del ciclo frigorifero;
- Separazione e blocco di liquido in modo da preservare il compressore.

In Figura 128 si ha l'effetto di abbassamento della pressione del bulbo associato alla valvola termostatica sul diagramma entropico. In Figura 129 si ha il layout della valvola termostatica che è una comune valvola a funzionamento automatico regolata dalla temperatura all'evaporatore.

In funzione della temperatura di questo si ha una pressione nel bulbo, indicato con 6, che produce sulla parte superiore della membrana, indicata con 1, la forza f_b .

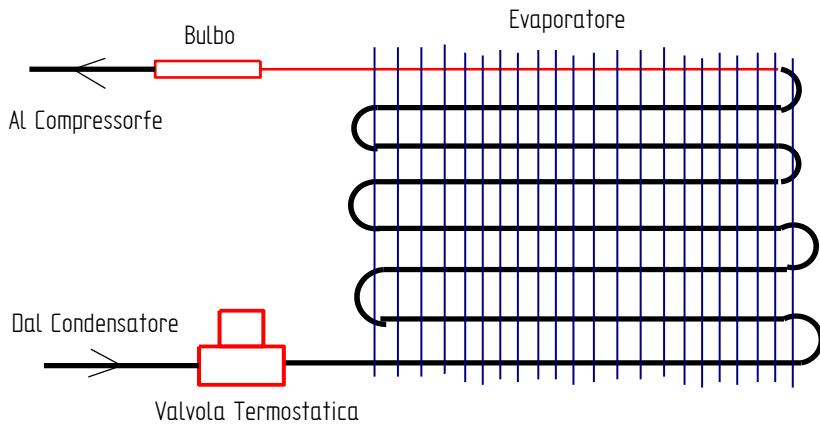


Figura 127: batteria evaporatrice con valvola termostatica

Se, ad esempio, la temperatura sale, allora aumenta la pressione del fluido contenuto nel bulbo che esercita sulla membrana una forza verso il basso.

Lo stelo, indicato con 2, trasla verticalmente e l'otturatore, indicato con 3, scende rispetto alla sede, indicata con 7, che rimane fissa fino, all'equilibrio con la forza della molla, f_m , e la forza dovuta alla pressione all'evaporatore, f_e . La molla di taratura è regolabile con la vite indicata con 5.

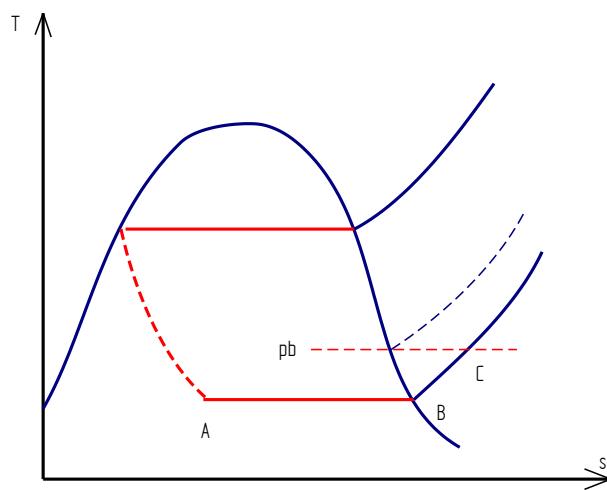


Figura 128: Azione della valvola Termostatica

Possiamo fare un bilancio delle forze sul diaframma della valvola termostatica. Con riferimento alla Figura 129 si ha:

$$p_A + p_m = p_b \equiv p_D \quad [243]$$

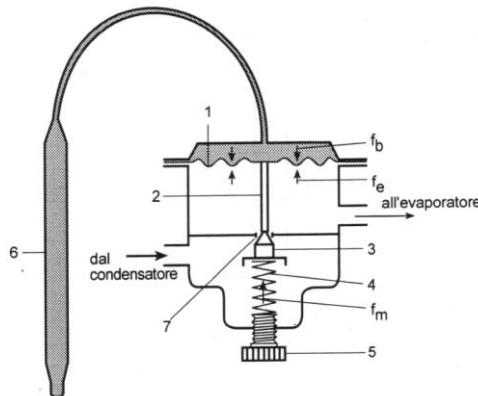


Figura 129: Layout della valvola termostatica

Sommando e sottraendo p_B si ottiene:

$$\underbrace{(p_A - p_B)}_{\Delta p_\xi} - \underbrace{(p_D - p_B)}_{\Delta p_{suff}} + p_m = 0 \quad [244]$$

Possiamo allora scrivere:

$$\Delta p_\xi - \Delta p_{suff} + p_m = 0 \quad [245]$$

ove si ha:

- Δp_ξ perdite di carico sull'evaporatore
- $\Delta p_{suff} = f(\Delta T_s)$ con $\Delta T_s = 4 \div 7 \text{ }^\circ\text{C}$.

Per dimensionare la molla di spinta occorre avere:

$$p_m = \Delta p_{suff} - \delta p_\xi \quad [246]$$

8.7.3 FLUIDI FRIGORIGENI

I fluidi di lavoro degli impianti frigoriferi sono detti *fluidi frigorigeni*. Questi fino all'inizio del 1900 erano naturali ma sono stati poi rimpiazzati con fluidi artificiali quali gli idrocarburi alogenati (CFC e CHFC) della serie Freon F11, F12, F22, F13 (o gli equivalenti con sigle internazionali R11, R12, R22, R13).

Gli idrocarburi alogenati presentano proprietà termofisiche interessanti che li hanno reso prevalenti sugli altri fluidi frigorigeni: essi sono stabili chimicamente, non infiammabili, non tossici, inodori e insaporì, hanno un buon calore latente di vaporizzazione e un accettabilmente basso lavoro specifico di compressione.

Purtroppo la recente scoperta della pericolosità del fluoro e del Cloro per la fascia di ozono nell'atmosfera ha cambiato tutti i giudizi su questi fluidi refrigeranti ed anzi sono state approvate convenzioni internazionali per la totale messa al bando degli HCFC entro un breve lasso di tempo.

Il Problema dell'Ozono

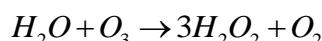
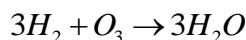
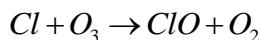
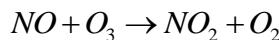
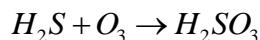
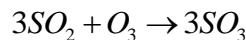
L'ozono, O_3 , ha la caratteristica di assorbire le radiazioni solari ultraviolette (nell'introno di 0.25 μm) e quindi di esercitare una vitale funzione protettiva sull'Uomo. Esso si forma dalle molecole di O_2 mediante la reazione endotermica:



L'ozono è uno stato allotropico dell' O_2 ed è piuttosto instabile. La costante di equilibrio della precedente reazione è $K=10^{-54}$.

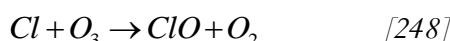
L'input energetico è fornito sia dalla radiazione solare che dalle scariche elettriche atmosferiche. La radiazione solare è molto intensa ad alta quota (stratosfera, da 25 a 50 km s.l.m) e in corrispondenza dell'equatore.

La maggior quantità di ozono si ha ai poli per effetto del trasporto dovuto ai moti planetari dell'aria. La concentrazione dell'ozono nell'aria è molto bassa e pari a 0.375 ppm. I processi che possono provocare la formazione e la distruzione dell'ozono possono essere molteplici e in particolare si segnalano le seguenti reazioni:



Si vede, quindi, che alla distruzione dell' O_3 concorrono anche alcuni inquinanti atmosferici quali l' SO_2 , H_2S , NO ,....

A queste reazioni si aggiunge anche quella di attacco dei CFC secondo il seguente schema:



Pertanto il cloro (ma è presente anche un'analogia reazione per il fluoro presente in minor quantità) attacca l'ozono eliminandolo dall'atmosfera.

Le intuizioni dei ricercatori Rowland e Molina (1974) sull'azione dei CFC è stata confermata dalle osservazioni fatte dal 1978 al 1989 che hanno mostrato una riduzione del 9% di ozono nell'emisfero Sud e 4% nell'emisfero Nord.

I CFC più aggressivi sono quelli più stabili, cioè con una molecola priva di legami deboli. L'R12 è una molecola composta da CCl_2F_2 e quindi molto stabile: è questa la molecola più aggressiva.

Per destabilizzare i CFC (*clorofluoro carburi*) si preferisce usare molecole con presenza del legame a idrogeno, come avviene nelle molecole HCFC (*idroclorofluoro carburi*). Si definisce *indice di distruzione dell'ozono* (*Ozone Depletion Index*), ODP, l'effetto sull'ozono valutato in rapporto a quello dell'R11.

Si ha la seguente tabella comparativa:

Composto	Formula	ODP	Stabilità (anni)	Utilizzazione
R11	CCl_3F	1	60	FF AE SL PS
R12	CCl_2F_2	0.86	120	FF AE CD PS
R114	$CClF_2-CClF_2$	0.8	250	FF
Halon		3÷10		EI

Tabella 20: Indici ODP per alcuni CFC

Ove vale il seguente simbolismo:

- FF Fluido frigorifero
- PS Propellente spray
- EI Estinzione incendi
- AE Agente espandente
- SL Solvente – Detergente
- CD Congelamento derrate alimentari.

Dall'esame della tabella si osserva la grande flessibilità d'uso dei CFC. Con riferimento all'Occidente (esclusa la Cina e l'India che pure sono oggi grandi produttrici di CFC) si hanno i diagrammi indicati in Figura 130 per l'R11, in Figura 131 per l'R12 e in Figura 132 per l'uso combinato di R11 ed R12.

Rilascio dei CFC in ambiente

I CFC vengono rilasciati nell'ambiente attraverso vari processi che qui si elencano:

- Manipolazione dei CFC nei processi di produzione e lavorazione
- Fughe accidentali dagli impianti

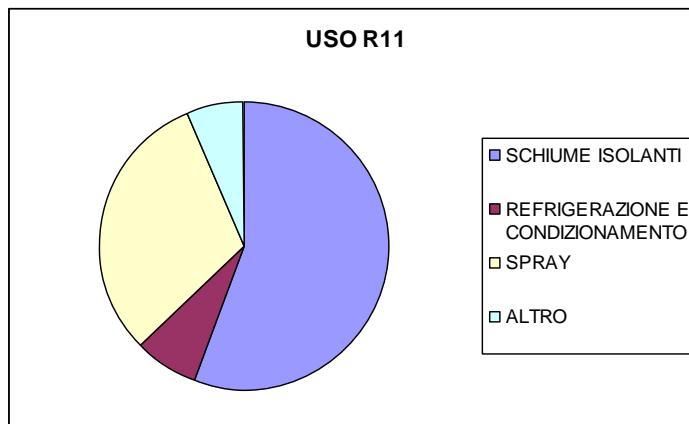


Figura 130: Uso di R11 in Occidente

- Smantellamento di impianti esistenti (frigoriferi, pompe di calore,)
- Collaudo degli impianti
- Estinzione incendi
- Uso di bombolette spray.

Pertanto i processi di scarico in atmosfera sono diversi e non sempre controllabili. Nel 1987 è stato firmato il *Protocollo di Montreal*, con l'adesione di 24 paesi industrializzati, con il quale si prevede:

- Il congelamento della produzione dei CFC ai livelli del 1986 e fino al 1993
- Riduzione all'80% entro il 1998
- Riduzione al 50% entro il 2000.

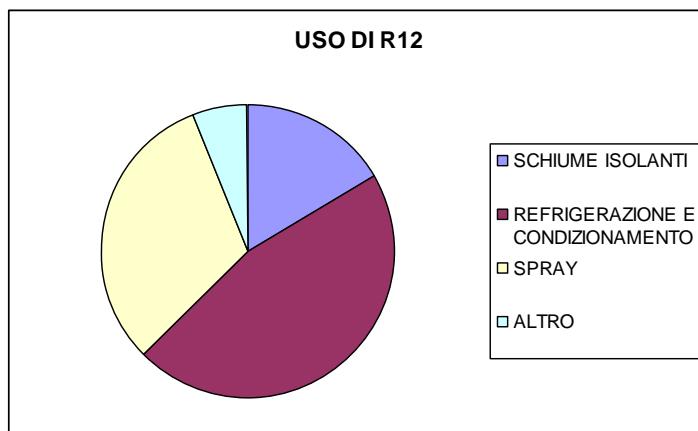


Figura 131: Uso di R12 in Occidente

Sono stati proposti riduzioni ancora più radicali. In ogni caso occorre ottimizzare i processi tecnologici e produttivi in modo da minimizzare i rilasci, ridisegnare agli organi di tenuta e giunzioni degli impianti esistenti.

Per la sostituzione completa dei CFC occorre trovare nuovi fluidi frigorigeni che abbiano caratteristiche chimico – fisiche ottimali: non devono inquinare, non essere volatili, essere chimicamente stabili, non corrodere i metalli costitutivi degli impianti, non essere infiammabili, avere buona capacità di trasporto termico e quindi elevato calore latente di vaporizzazione, basso costo, possibilità di adattarsi ai compressori e alle attuali tecnologie del freddo.

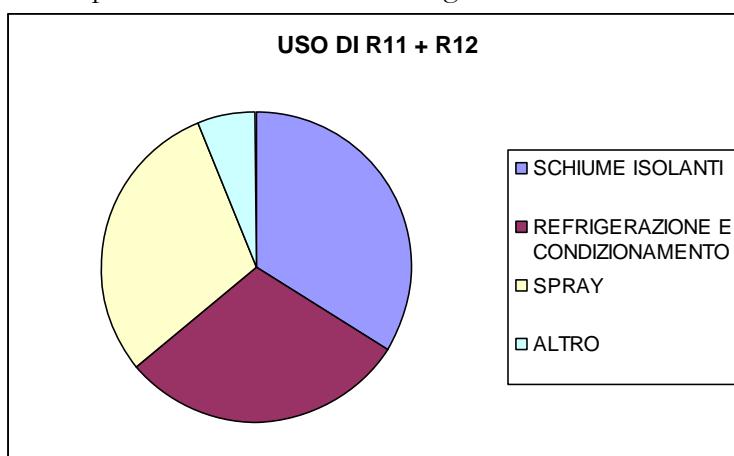


Figura 132: Uso combinato di R11 ed R12 in Occidente

Possibili sostituti dei CFC sono: solo in fase transitoria gli idrocarburi alogenati insaturi, HCHFC, gli *Idrofluoro Alcani*, HFA, come R123, R124, R134a, R141b. S

i tenga presente che il problema della sostituzione dei CFC è di enormi proporzioni sia per la ormai grandissima produzione industriale attuale di questi fluidi, sia per il necessario lavoro di adattamento della meccanica (compressori) alle mutate caratteristiche termofisiche e infine per il problema posto dai nuovi componenti (R123, R134a,...) di essere diluenti delle guarnizioni utilizzate nella costruzione degli stessi compressori.

Caratteristiche Termofisiche dei Fluidi Frigorigeni

Al fine di dimensionare gli impianti frigoriferi è necessario conoscere le caratteristiche termofisiche dei fluidi di lavoro oggi più utilizzati, quali l'R22, l'R134a e l'ammoniaca (R717).

Nelle tabelle nelle figure seguenti si riportano queste caratteristiche, per altro reperibili nei manuali specializzati per impianti frigoriferi e nel manuale ASHRAE.

Per ulteriori approfondimenti si rimanda ai manuali specializzati.

fluido	p.e.n. (glide)	t. critica	ODP	vita media	GWP	gruppo
	[°C]	[°C]	R11=1	atmosferica [anni]	$CO_2 = 1$ 100 anni	sicurezza ASHRAE ²
R12	-29,8	111,8	0,9	102	8100	A1
R134a	-26,1	101,1	0	15	1300	A1
R600a	-11,8	135,0	0	3	3	A3
R22	-40,8	96,2	0,05	12	1500	A1
R717	-33,3	133,0	0	1	<1	B2
R407C	-43,6 (7,0)	86,7	0		1530	A1/A1
R32/125/134a (23/25/52)				6/33/15		
R410A	-51,4 (<0,1)	72,5	0		1730	A1/A1
R32/125 (50/50)				6/33		
R290	-42,1	96,8	0	3	20	A3
R502	-45,4	82,2	0,3		5490	A1
R22/115 (48,8/51,2)				12/1700		
R404A	-46,4 (0,9)	72,1	0		3260	A1/A1
R125/143a/134a (44/52/4)				33/49/15		
R507	-46,7	70,9	0		3300	A1
R125/143a (50/50)				33/49		

Legenda: ODP: potenziale distruttivo dell'ozono stratosferico, riferito a R11=1.

GWP: potenziale di effetto serra, con tempo di integrazione 100 anni, riferito a $CO_2=1$.

Tabella 21: Proprietà termofisiche di alcuni fluidi frigoriferi

fluido	p. cond.	p. evap.	COP	Q_{ov}	t_{fc}
	[bar]	[bar]		[kJ/m ³]	[°C]
R12	7,5	1,5	4,07	1053	39,9
R134a	7,7	1,3	3,98	980	36,9
R600a	4,04	0,72	4,03	529	30 (vap. umido)
R22	11,9	2,4	4,04	1724	56,5
R717	11,7	1,9	4,10	1759	112,0
R407C	12,7	2,4	3,88	1667	49,2
R32/125/134a (23/25/52)					
R410A	18,9	4,0	3,76	2564	56,1
R32/125 (50/50)					
R290	10,5	2,39	3,95	1477	37,3
R502	13,2	2,9	3,78	1754	38,9
R22/115 (48,8/51,2)					
R404A	14,3	3,1	3,60	1756	35,5
R125/143a/134a (44/52/4)					
R507	14,7	3,2	3,57	1786	34,8
R125/143a (50/50)					

Tabella 22: Confronto delle efficienze per funzionamento standard -10, +30 °C

t [°C]	p [kPa]	ρ_l $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$	v_v $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right]$	h_l $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right]$	h_v $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right]$	cp_l $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \text{ °C}}\right]$	cp_v $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \text{ °C}}\right]$	μ_l [μPa s]	μ_v [μPa s]	λ_l $\left[\frac{\text{mW}}{\text{m} \text{ °C}}\right]$	λ_v $\left[\frac{\text{mW}}{\text{m} \text{ °C}}\right]$
-40	105,2	1407	0,20450	156,4	385,9	1,106	0,619	332,4	9,85	115,40	7,85
-35	132,0	1392	0,16530	161,6	388,1	1,114	0,633	313,9	10,07	113,10	8,11
-30	163,9	1377	0,13490	166,9	390,3	1,123	0,648	297,0	10,29	110,80	8,37
-25	201,4	1362	0,11110	172,3	392,5	1,132	0,664	281,5	10,52	108,50	8,63
-20	245,3	1346	0,09215	177,7	394,6	1,143	0,681	267,2	10,74	106,20	8,90
-15	296,2	1331	0,07703	183,2	396,7	1,154	0,699	254,0	10,97	103,80	9,17
-10	354,8	1315	0,06482	188,7	398,7	1,166	0,719	241,7	11,20	101,50	9,44
-5	421,8	1298	0,05488	194,3	400,6	1,180	0,739	230,2	11,43	99,09	9,72
0	498,0	1282	0,04672	200,0	402,4	1,194	0,761	219,4	11,66	96,71	10,01
5	584,1	1264	0,03998	205,8	404,2	1,209	0,785	209,1	11,90	94,34	10,30
10	680,9	1247	0,03437	211,6	405,8	1,226	0,811	199,3	12,15	91,97	10,60
15	789,3	1229	0,02966	217,6	407,4	1,245	0,839	189,9	12,39	89,61	10,90
20	909,9	1210	0,02570	223,7	408,8	1,265	0,870	180,8	12,65	87,25	11,22
25	1044	1191	0,02233	229,8	410,1	1,288	0,905	171,9	12,92	84,91	11,54
30	1192	1171	0,01946	236,1	411,3	1,314	0,944	163,3	13,19	82,58	11,88
35	1355	1150	0,01700	242,5	412,3	1,343	0,988	154,7	13,48	80,28	12,23
40	1534	1129	0,01487	249,1	413,1	1,376	1,038	146,3	13,78	78,01	12,60
45	1729	1106	0,01302	255,8	413,7	1,416	1,098	137,9	14,11	75,78	13,00
50	1943	1082	0,01141	262,7	414,1	1,463	1,170	129,5	14,46	73,61	13,43
55	2175	1057	0,01000	269,8	414,1	1,521	1,258	121,1	14,84	71,52	13,90
60	2428	1030	0,00875	277,1	413,8	1,595	1,370	112,6	15,26	69,54	14,43

Tabella 23: Grandezze termodinamiche per R22

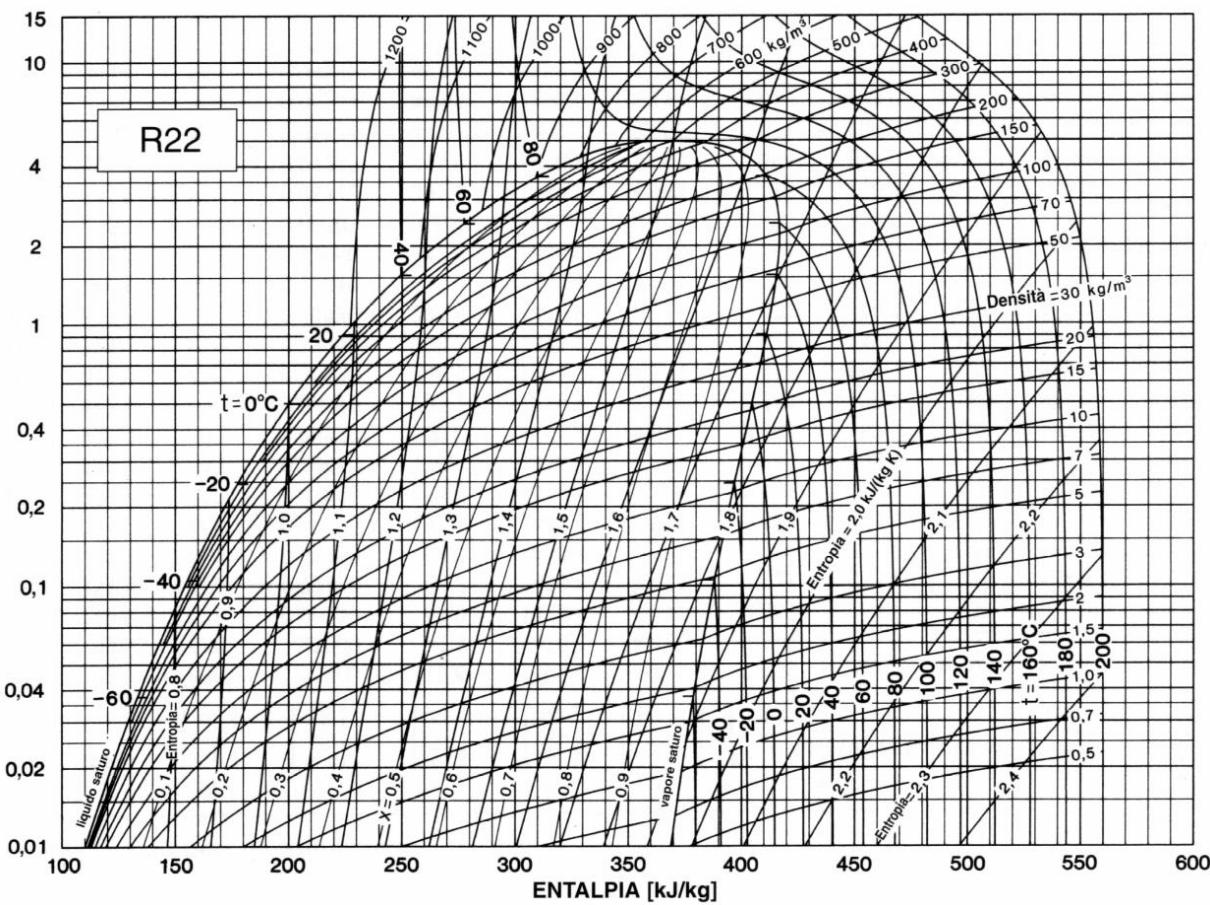
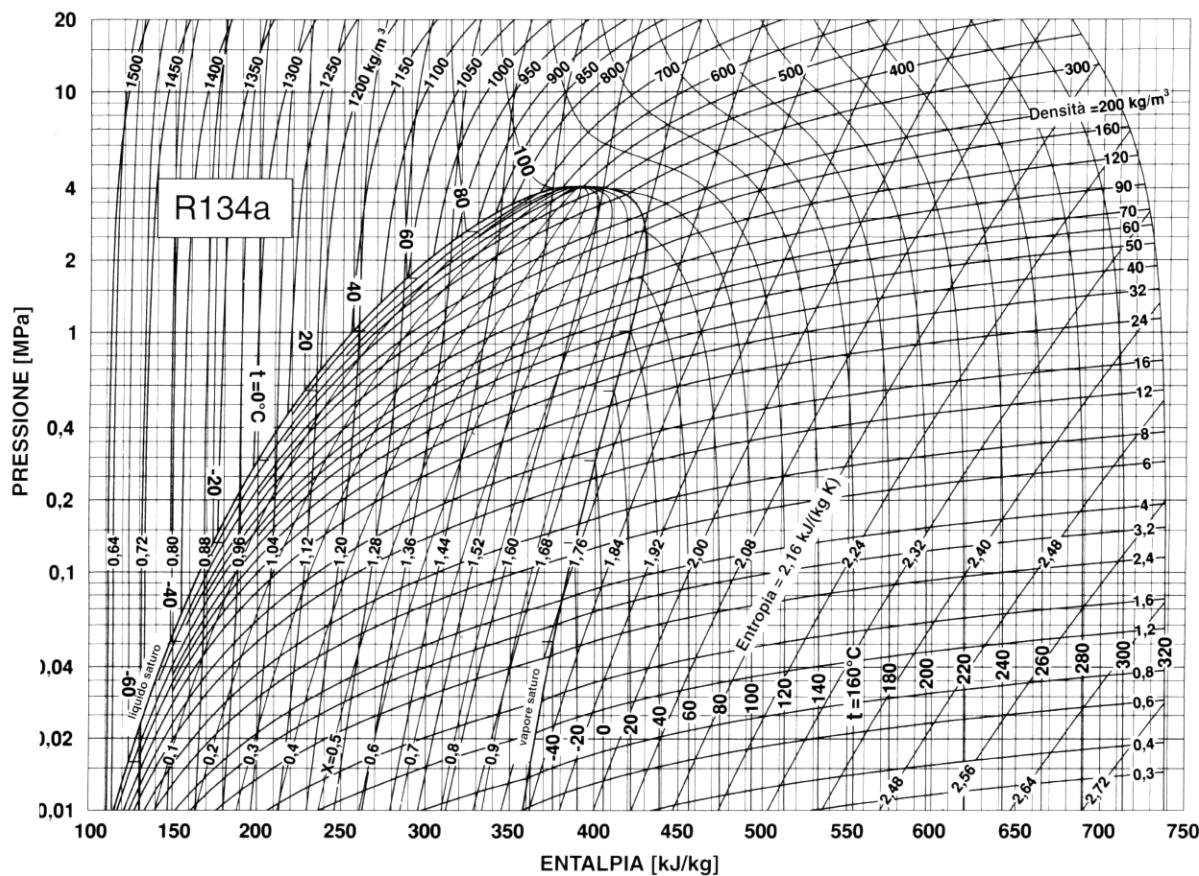


Figura 133: Diagramma b-p per R22

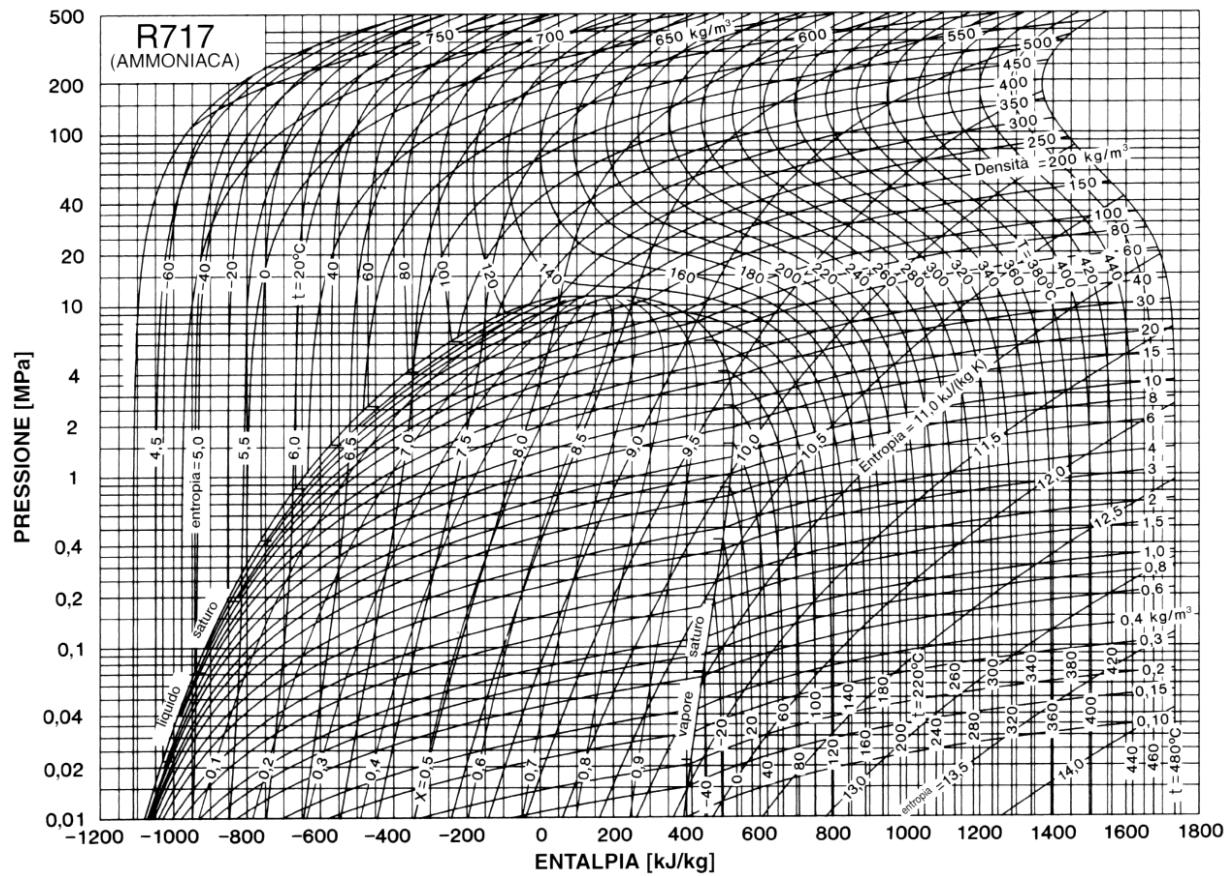
t [°C]	p [kPa]	ρ_l $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$	v_v $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right]$	h_l $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right]$	h_v $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right]$	cp_l $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg °C}}\right]$	cp_v $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg °C}}\right]$	μ_l [μPa s]	μ_v [μPa s]	λ_l $\left[\frac{\text{mW}}{\text{m °C}}\right]$	λ_v $\left[\frac{\text{mW}}{\text{m °C}}\right]$
-40	51,2	1415	0,36090	148,6	374,2	1,243	0,740	501,4	9,20	114,00	8,06
-35	66,1	1400	0,28400	154,8	377,3	1,251	0,756	465,0	9,41	111,60	8,55
-30	84,4	1386	0,22600	161,1	380,4	1,260	0,771	432,3	9,62	109,10	9,04
-25	106,4	1371	0,18170	167,4	383,6	1,270	0,788	402,7	9,83	106,60	9,53
-20	132,7	1356	0,14740	173,8	386,7	1,282	0,805	375,7	10,05	104,10	10,00
-15	163,9	1341	0,12070	180,3	389,7	1,293	0,823	351,0	10,26	101,50	10,47
-10	200,5	1326	0,09963	186,8	392,8	1,306	0,842	328,3	10,48	98,92	10,94
-5	243,2	1310	0,08284	193,4	395,7	1,320	0,862	307,3	10,70	96,41	11,40
0	292,7	1294	0,06935	200,0	398,7	1,335	0,883	287,9	10,92	93,89	11,85
5	349,5	1277	0,05841	206,7	401,6	1,350	0,906	269,8	11,14	91,34	12,31
10	414,5	1260	0,04948	213,5	404,4	1,367	0,930	252,9	11,37	88,79	12,76
15	488,3	1243	0,04212	220,4	407,2	1,385	0,955	237,1	11,60	86,23	13,21
20	571,6	1225	0,03603	227,4	409,8	1,404	0,982	222,2	11,84	83,69	13,66
25	665,3	1206	0,03094	234,5	412,4	1,425	1,012	208,2	12,08	81,16	14,12
30	770,1	1187	0,02667	241,6	414,9	1,447	1,044	195,0	12,33	78,63	14,58
35	886,9	1167	0,02306	248,9	417,3	1,472	1,080	182,4	12,58	76,13	15,05
40	1016	1147	0,01999	256,4	419,6	1,500	1,120	170,5	12,85	73,64	15,54
45	1160	1125	0,01737	263,9	421,7	1,532	1,166	159,1	13,13	71,17	16,05
50	1318	1102	0,01511	271,6	423,6	1,569	1,218	148,2	13,42	68,71	16,59
55	1491	1078	0,01316	279,4	425,4	1,611	1,280	137,7	13,74	66,27	17,17
60	1682	1052	0,01146	287,5	426,9	1,663	1,354	127,6	14,09	63,85	17,80

Tabella 24: Grandezze termodinamiche per R134a

Figura 134: Diagramma $h-p$ per R134a

t [°C]	p [kPa]	ρ_l $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$	v_v $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right]$	h_l $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right]$	h_v $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right]$	cp_l $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}\right]$	cp_v $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}\right]$	μ_l [μPa s]	μ_v [μPa s]	λ_l $\left[\frac{\text{mW}}{\text{m} \cdot ^\circ\text{C}}\right]$	λ_v $\left[\frac{\text{mW}}{\text{m} \cdot ^\circ\text{C}}\right]$
-40	71,7	690	1,55300	19,6	1408,4	4,396	2,176	302,4	8,06	592,10	23,13
-35	93,1	684	1,21600	41,7	1416,2	4,421	2,219	285,3	8,22	584,70	23,65
-30	119,5	678	0,96350	63,9	1423,6	4,447	2,268	268,5	8,39	576,90	24,18
-25	151,5	671	0,77130	86,2	1430,8	4,474	2,321	252,4	8,56	568,80	24,72
-20	190,1	665	0,62350	108,7	1437,6	4,501	2,379	237,4	8,73	560,40	25,26
-15	236,2	658	0,50850	131,3	1444,2	4,528	2,442	223,4	8,90	551,60	25,80
-10	290,8	652	0,41820	154,0	1450,4	4,556	2,510	210,5	9,07	542,50	26,36
-5	354,8	645	0,34660	176,9	1456,3	4,586	2,582	198,4	9,25	533,10	26,91
0	429,4	639	0,28930	200,0	1461,8	4,617	2,660	187,2	9,43	523,30	27,47
5	515,7	632	0,24310	223,2	1466,9	4,649	2,743	176,7	9,60	513,20	28,04
10	615,0	625	0,20550	246,6	1471,7	4,683	2,831	166,9	9,78	508,80	28,61
15	728,4	618	0,17470	270,2	1475,9	4,720	2,926	157,8	9,96	499,40	29,18
20	857,3	611	0,14930	293,9	1479,8	4,758	3,027	149,3	10,15	489,40	29,76
25	1003	603	0,12810	317,9	1483,1	4,799	3,135	141,3	10,34	479,00	30,35
30	1167	595	0,11050	342,0	1485,9	4,843	3,252	133,9	10,53	468,20	30,94
35	1350	588	0,09567	366,4	1488,2	4,891	3,378	126,9	10,72	454,60	31,54
40	1555	580	0,08313	391,1	1489,8	4,943	3,515	120,3	10,92	441,00	32,14
45	1782	571	0,07247	415,9	1490,8	5,001	3,666	114,2	11,12	427,40	32,74
50	2033	563	0,06336	441,1	1491,1	5,066	3,831	108,4	11,32	414,10	33,36
55	2310	554	0,05554	466,6	1490,6	5,140	4,015	103,0	11,53	384,80	33,98
60	2614	545	0,04880	492,4	1489,3	5,225	4,220	97,9	11,75	370,30	34,61

Tabella 25: Grandezze termodinamiche per R717 (Ammoniaca)

Figura 135: Diagramma $h-p$ per R717 (Ammoniaca)

8.8 MACCHINE FRIGORIFERE AD ASSORBIMENTO

In Figura 118 si vede che l'organo meccanico che assorbe lavoro dall'esterno è il compressore. Solitamente l'energia viene fornita ad un motore elettrico che provvede a far muovere i componenti di un compressore meccanico del tipo a pistoni, a vite o centrifugo. E' possibile sostituire quest'organo meccanico con un sistema alimentato con energia termica? La risposta è positiva e il ciclo viene detto *ad assorbimento*. In Figura 136 ne è indicato lo schema impiantistico per una macchina del tipo *acqua-ammoniaca*. La miscela *acqua-ammoniaca* si compone di acqua che fa da solvente e di ammoniaca che fa da soluto (e quindi più volatile). Per effetto del calore Q_4 ceduto al serbatoio superiore (detto *generatore*) si libera NH_3 allo stato quasi puro e ad alta pressione.

L' NH_3 inizia il ciclo classico di condensazione, laminazione ed evaporazione (presente anche nel ciclo frigorifero classico a compressione di vapori saturi). All'uscita dell'evaporatore l' NH_3 si ricombina nel serbatoio inferiore, detto *assorbitore*, con la miscela di acqua-ammoniaca impoverita di ammoniaca e proveniente dal serbatoio superiore (tramite una valvola di laminazione perché in basso c'è una pressione inferiore a quella presente in alto). La reazione di assorbimento è *esotermica* e quindi cede calore Q_4 all'esterno. Una pompa provvede a riportare la miscela di acqua e ammoniaca ricomposta al serbatoio superiore (generatore) e si riprende il ciclo. In conclusione si hanno due cicli:

- uno interno fra generatore e assorbitore;
- uno esterno che produce nell'evaporatore l'effetto frigorifero.

Le temperature tipiche di utilizzo della macchina ad assorbimento dipendono dal fluido di lavoro. Per acqua ed ammoniaca si hanno circa $130 \div 150^\circ\text{C}$ al generatore e circa $45 \div 55^\circ\text{C}$ all'assorbitore e al condensatore. La temperatura all'evaporatore è funzione della pressione di esercizio ed è di qualche grado sotto lo zero. Oltre alla miscela acqua-ammoniaca si utilizzano oggi anche miscele *acqua-bromuro di litio* o anche *acqua-fluoruro di litio*: in questi casi è l'acqua il componente più volatile.

Queste macchine hanno il pregio di funzionare a temperatura inferiore (circa 80°C) rispetto a quella ad ammoniaca ($130 \div 150^\circ\text{C}$). In alcuni casi si è anche utilizzata l'energia solare per alimentare il generatore (Q_3). Le macchine ad assorbimento possono essere utilizzate anche con *cascami termici* (termine usato per indicare i rifiuti termici nei processi di lavorazione industriale).

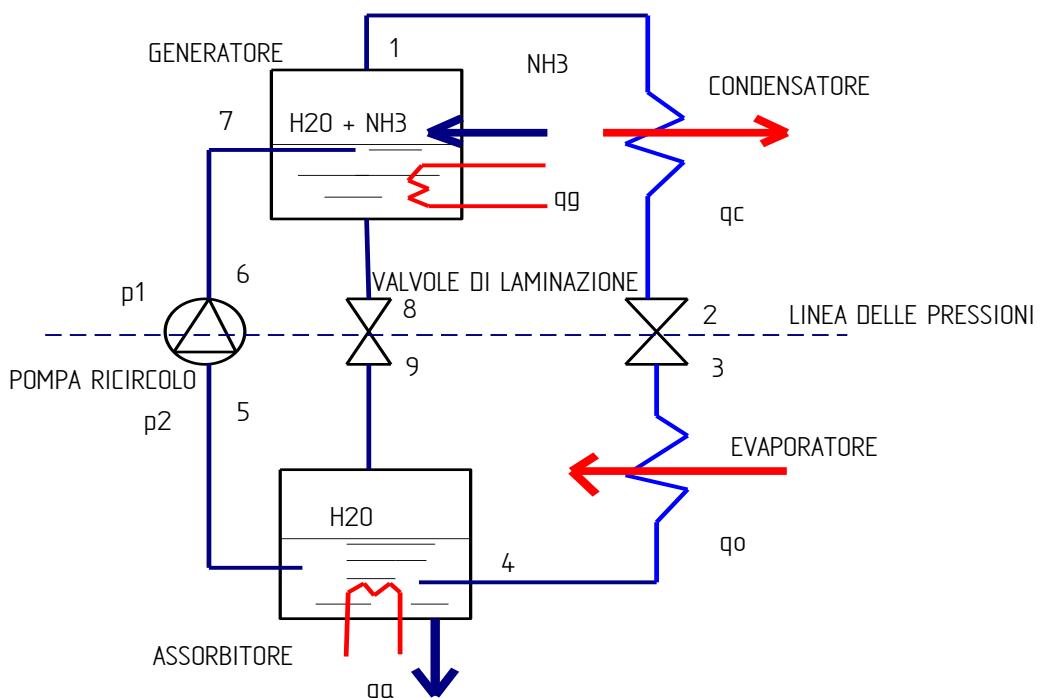


Figura 136: Schema di una macchina frigorifera ad assorbimento

L'utilizzo come pompa di calore risulta conveniente negli impianti cogenerativi perché queste macchine trasformano un carico elettrico (quello dei compressori tradizionali alimentati ad energia elettrica) in un carico termico (quello del generatore) e quindi consentono di avere sia caldo (pompa di calore) che freddo (refrigeratore) con sola energia termica.

8.8.1 FUNZIONAMENTO DELLA MACCHINA AD ASSORBIMENTO

Il funzionamento della macchina ad assorbimento può essere illustrato mediante le curve $\text{Log}(p)$ - $1/T$ di Figura 137. In ascisse si ha l'inverso della temperatura assoluta ($1/T$) e in ordinate il logaritmo della pressione di lavoro del fluido. Il punti 1 e 2 sono coincidenti perché alla stessa pressione, così come i punti 3 e 4. I due cicli marcati in figura rappresentano il ciclo (degenere in linea) dell'ammoniaca e il ciclo della miscela impoverita. Se scriviamo il bilancio di energia alla macchina ad assorbimento a regime stazionario si ha:

$$q_0 + q_g = |q_a| + |q_c|$$

Il bilancio di entropia diviene:

$$\frac{q_0}{T_o} + \frac{q_g}{T_g} = \frac{|q_a| + |q_c|}{T_a}$$

avendo indicato con T_0 , T_g e T_a le temperature all'evaporatore, al generatore e all'assorbitore.

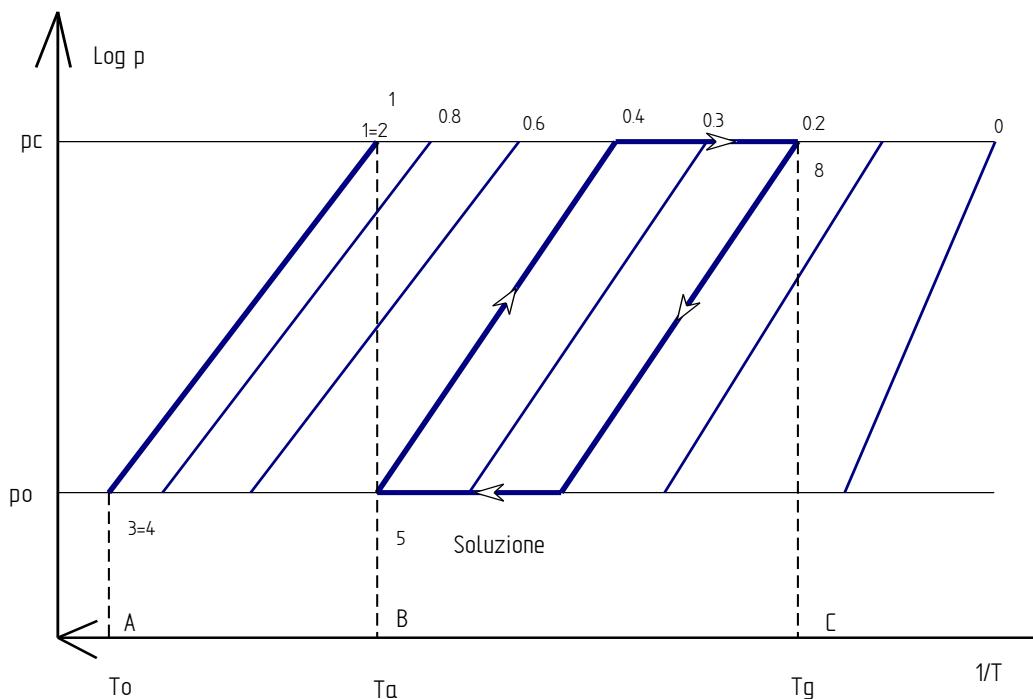


Figura 137: Rappresentazione del ciclo ad assorbimento

Se si tiene conto del bilancio energetico la precedente diviene:

$$\frac{q_0}{T_o} + \frac{q_g}{T_g} = \frac{q_0 + q_g}{T_a}$$

Se ora definiamo il *coefficiente di effetto utile frigorifero* come rapporto:

$$\varepsilon = \frac{q_0}{q_g + |P_p|} \cong \frac{q_0}{q_g}$$

allora, per la precedente relazione, si ha:

$$\varepsilon = \frac{q_0}{q_g} = \frac{\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_g}}{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_a}} \quad [249]$$

Osservando la Figura 137 si può anche scrivere:

$$\varepsilon = \frac{\overline{BC}}{\overline{AB}} \quad [250]$$

e quindi il coefficiente di effetto utile è immediatamente calcolabile graficamente dallo stesso diagramma termodinamico.

8.9 RICHIAMI DI TERMODINAMICA DELLE SOLUZIONI

E' noto dalla teoria delle soluzioni che per liberare NH₃ da una miscela con acqua occorre fornire calore mentre corre raffreddare la miscela per assorbirla. Quanto detto viene riportato in abachi aventi in ascissa la concentrazione ξ (massa di soluto per kg di miscela) e la temperatura T. In Figura 138 si ha un esempio per curve *vaporus* – *Liquidus* relative a due pressioni. Le due curve separano tre campi di esistenza della soluzione: ***liquido – vapore saturo – vapore surriscaldato***.

Applicando la regola delle fasi di Gibbs si possono determinare i gradi di libertà del sistema nei tre campi di esistenza anzidetti e sulle curve di equilibrio. Nelle applicazioni impiantistiche relative agli impianti frigoriferi risulta più agevole riferirsi al piano (h, ξ), aventi in ordinate le entalpie specifiche e in ascisse le concentrazioni del soluto (ammoniaca). Si ha quindi la modifica dell'abaco di Figura 138 che diviene quello di Figura 139.

In questi abachi, oltre alle curve di equilibrio, vi sono le curve *ausiliarie* che servono per determinare il punto corrispondente del vapore in equilibrio con il liquido di cui sono note (ξ e T) o (ξ e p). Nella stessa figura si vede come il liquido segnato con A stia in equilibrio con il vapore B determinato dall'intersezione della AA' (con A' sull'ausiliaria di pari pressione) e con la A'B (con B sulla curva *vaporus* alla pressione del liquido). L'abaco così strutturato prende il nome di *Merkel – Bosnjakovic* ed è riportato, per la miscela acqua – ammoniaca, in Figura 140.

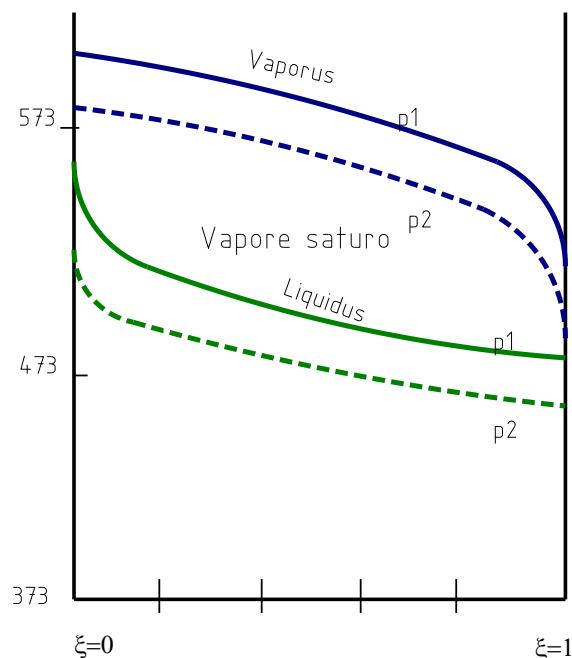
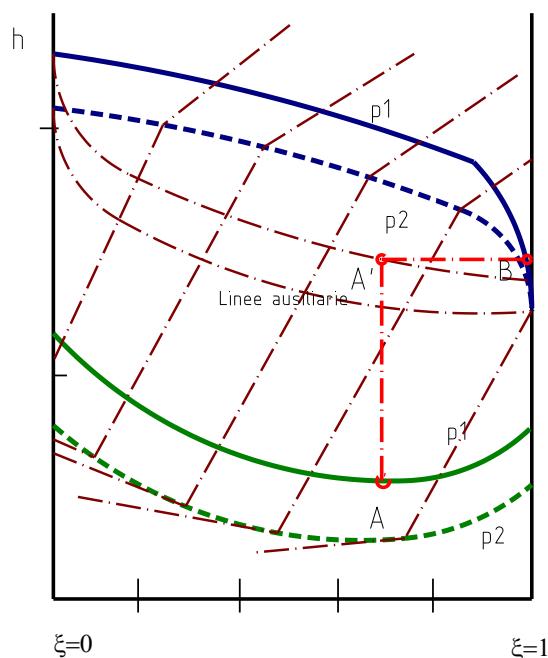


Figura 138: Esempio di curve *Vaporus* – *Liquidus*

Figura 139: Esempio di curve (h, ξ)

8.10 PROGETTO DI UN IMPIANTO AD ASSORBIMENTO

Il ciclo ad assorbimento visto in precedenza si può ulteriormente migliorare osservando che la miscela impoverita che dal generatore scende nell'assorbitore è ad una temperatura maggiore di quest'ultimo (che fra l'altro deve essere raffreddato poiché la reazione di assorbimento è esotermica) e pertanto si può recuperare il calore come indicato in Figura 141 ove lo scambiatore consente di preriscaldare la miscela arricchita in entrata al generatore.

In Figura 142 si ha la schematizzazione del ciclo ad assorbimento nel piano (h, ξ) di Bosnjakovic. In essa sono segnati alcuni valori della temperatura e di pressione usuali. Il liquido ricco (a concentrazione ξ_r) entra nel generatore Ge a pressione $p_1 = 12$ bar. Dopo l'evaporazione di parte di NH_3 la miscela impoverita (a concentrazione ξ_p) esce da Ge.

Il processo di impoverimento (o di rilascio di NH_3 dal generatore) si può ritenere isobaro e in figura è segnata come 12. Il punto 3 di Figura 141 ha la stessa entalpia del punto 2 per effetto della laminazione.

Per effetto dello scambiatore di calore il liquido impoverito cede calore al liquido arricchito proveniente dall'assorbitore; l'entalpia del punto 3 diminuisce e la concentrazione si mantiene costante per cui si ha la trasformazione 3'3 di figura.

Nell'assorbitore il liquido povero assorbe vapore condensato dall'evaporatore: il processo avviene a pressione costante portando la concentrazione da ξ_p ad ξ_r lungo la trasformazione 3'4 di figura.

Il liquido ormai arricchito di NH_3 viene preriscaldato dallo scambiatore di calore e portato alla pressione maggiore p_1 .

Trascurando il lavoro di compressione della pompa di trasferimento, possiamo dire che il punto 4 coincide con il punto 1. Quanto detto descrive il ciclo del liquido. Vediamo adesso il ciclo del vapore o dell' NH_3 .

Questo esce dal generatore in condizioni relative a punto 5 e alla pressione p_1 . Per mezzo della curva ausiliaria per la pressione p_1 si determina il punto 5 sulla curva di equilibrio del vapore, come indicato in Figura 142.

Il vapore di NH_3 (che è ad elevata concentrazione, come si può osservare dalla stessa figura, passa allo stato corrispondente al punto 6 all'uscita del condensatore.

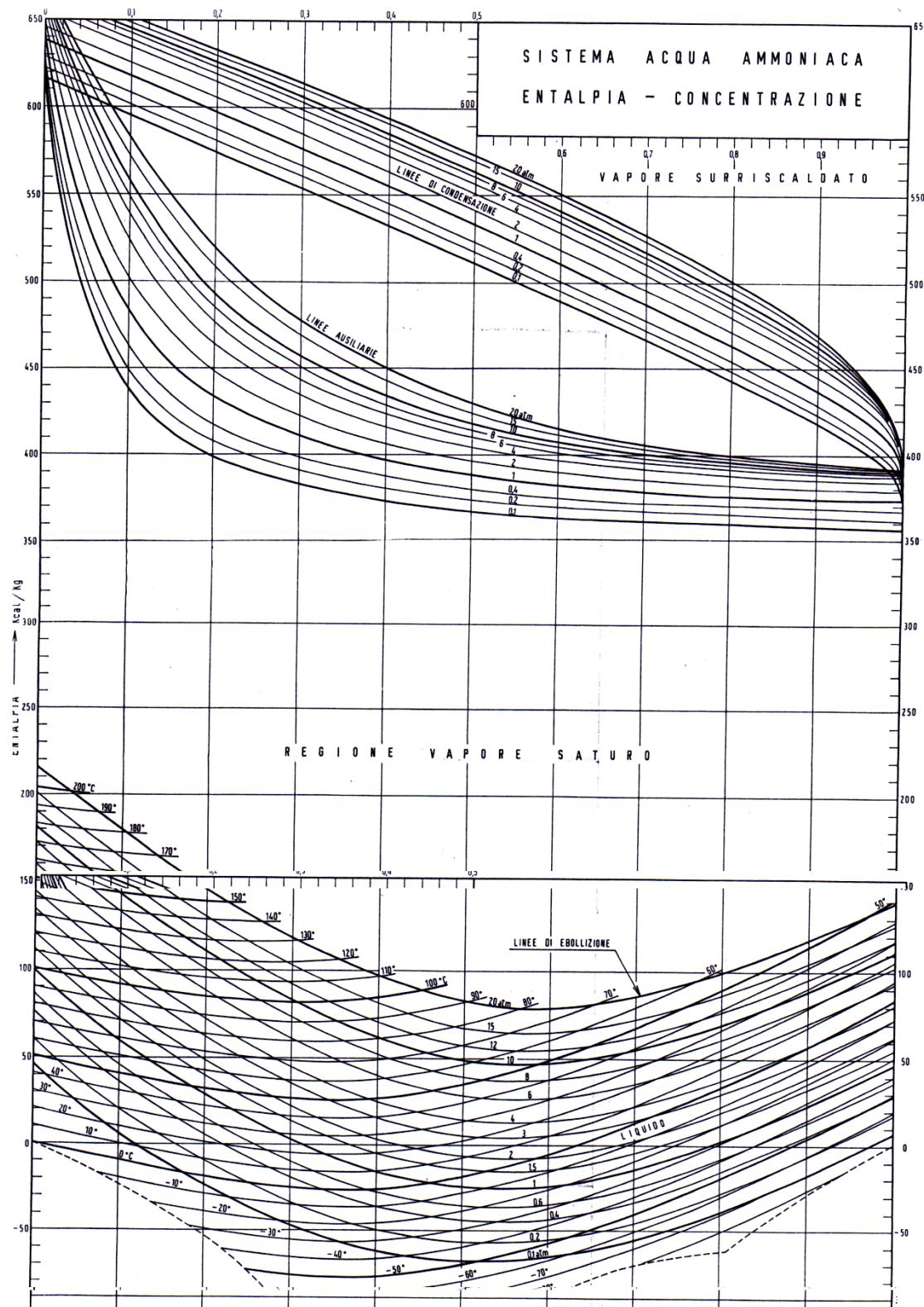


Figura 140: Abaco di Bosnjacovic per la miscela Acqua - Ammoniaca

La trasformazione 56 avviene a ξ_v costante fino alla temperatura di uscita alla pressione p_1 . Il liquido condensato è formato da NH_3 quasi pura ed attraversa la valvola di laminazione (trasformazione isoentalpica) fino al punto 7 (trasformazione $\xi = \text{costante}$ e $h = \text{costante}$) coincidente con il punto 6 prima trovato.

Il liquido laminato viene poi vaporizzato nell'evaporatore nelle condizioni relative al punto 8. A seconda della temperatura di inizio e di fine evaporazione (si osservi che si ha sempre una miscela di due componenti e che, per conseguenza, non si ha temperatura costante durante il passaggio di stato di evaporazione) il punto 8 può ricadere nella zona dei vapori saturi.

Per determinarlo occorre conoscere le condizioni della miscela tutta liquida alla temperatura di inizio vaporizzazione (L) e di quella tutta vapore nelle stesse condizioni, (V), come indicato in figura con l'ausilio delle curve ausiliarie, vedi il particolare in Figura 143.

La miscela avrà le condizioni 8 date dalla intersezione del $\xi_v = \text{costante}$ (in quanto la percentuale di NH_3 rimane costante nella miscela) con la retta LV dianzi determinata.

Il fluido nelle condizioni del punto 8 entra nell'assorbitore e il ciclo riprende nuovamente con la miscela arricchita che esce nelle condizioni del punto 4 dall'assorbitore.

La portata di fluido frigorifero all'evaporatore si determina con il rapporto:

$$\dot{m}_v = \frac{P_0}{h_8 - h_7}$$

ove si ha:

- P_0 potenzialità frigorifera, kW;
- $h_8 - h_7$ differenza di entalpia all'evaporatore, kJ/kg.

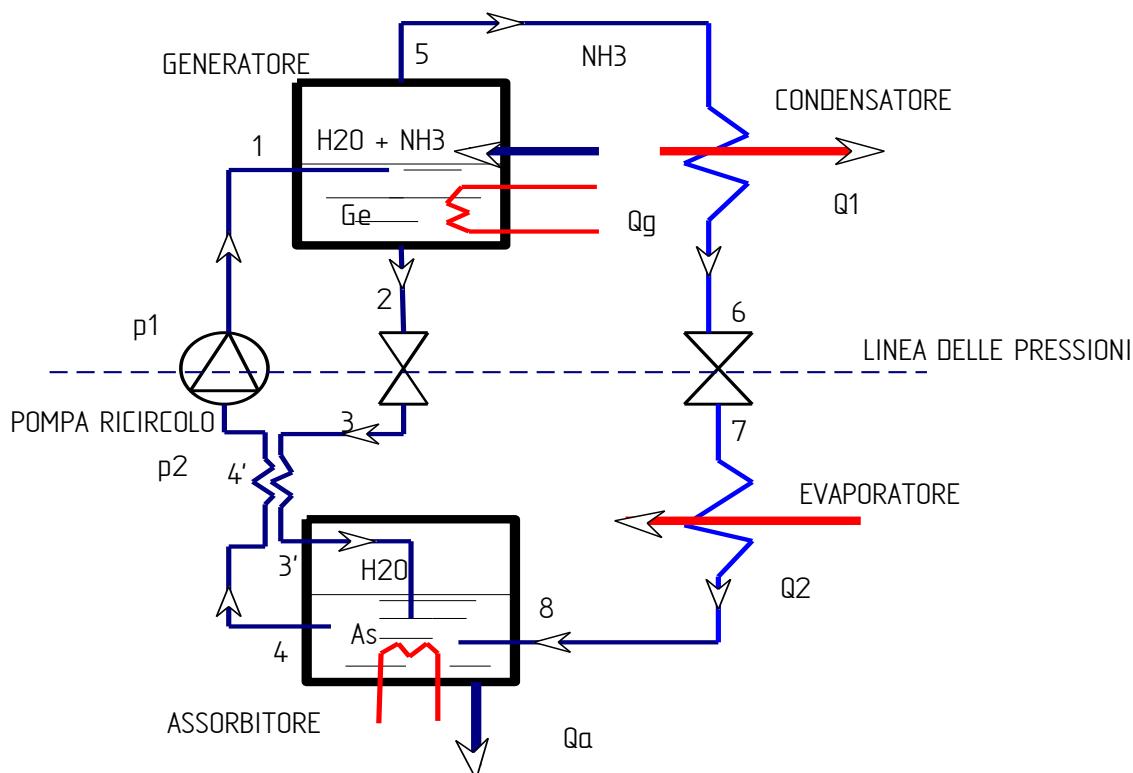


Figura 141: Ciclo ad assorbimento con recupero di calore

La portata di liquido impoverito è in rapporto ben determinato con quella del vapore nell'evaporatore e per determinarla occorre fare un bilancio delle masse di NH_3 entranti ed uscenti dal generatore, Ge. A tale scopo indichiamo con f il numero di kg di soluzione ricca da far circolare per ogni kg di vapore necessario all'evaporatore. Con riferimento alla Figura 144 si ha il seguente bilancio delle masse:

$$f \cdot \xi_r = 1 \cdot \xi_v + (f - 1) \cdot \xi_p$$

da cui ricaviamo:

$$f = \frac{\xi_v - \xi_p}{\xi_r - \xi_p}$$

espressa come $kg_{soluzione}/kg_{vapore}$.

La portata totale della soluzione è:

$$\dot{m}_r = f \cdot \dot{m}_v$$

Il calore da fornire al generatore, Q_g , può essere determinato dal bilancio energetico allo stesso generatore. Dalla Figura 144 si ha:

$$\underbrace{1 \cdot h_5 + (f-1) \cdot h_2}_{Energia uscente} = \underbrace{f \cdot h_1 + Q_g}_{Energia entrante}$$

ponendo, nel caso di recupero di calore, $h_1 = h_4$ (trascurando l'incremento di entalpia dovuto alla pompa di trasferimento del liquido) allora si ha:

$$Q_g = f \cdot (h_2 - h_4) + (h_5 - h_2)$$

Assume una certa importanza, in questo tipo di impianti, il rapporto fra il calore asportato all'evaporatore e quello fornito al generatore. Questo viene detto **rapporto termico**, R , e coincide con il coefficiente di effetto utile se si trascura il lavoro della pompa. Risulta:

$$R = \frac{Q_{ev}}{Q_g} = \frac{h_8 - h_7}{Q_g}$$

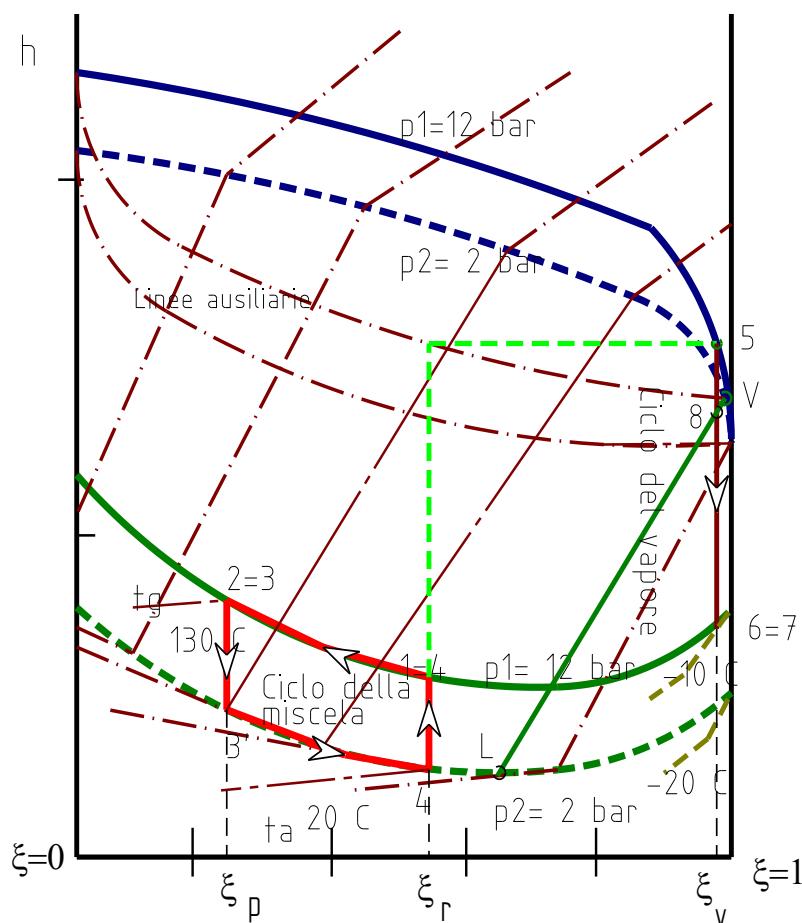


Figura 142: Ciclo ad assorbimento nel piano (h, ξ)

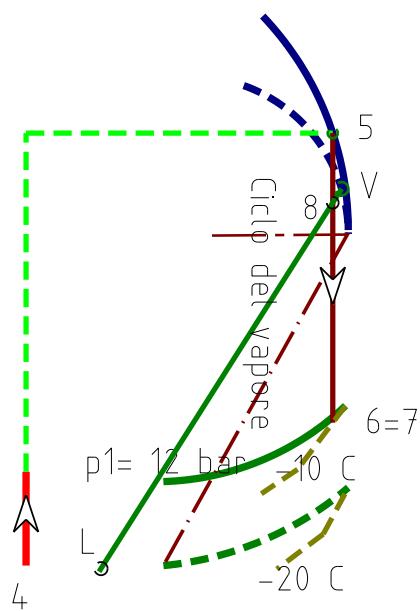


Figura 143: Particolare del ciclo del vapore

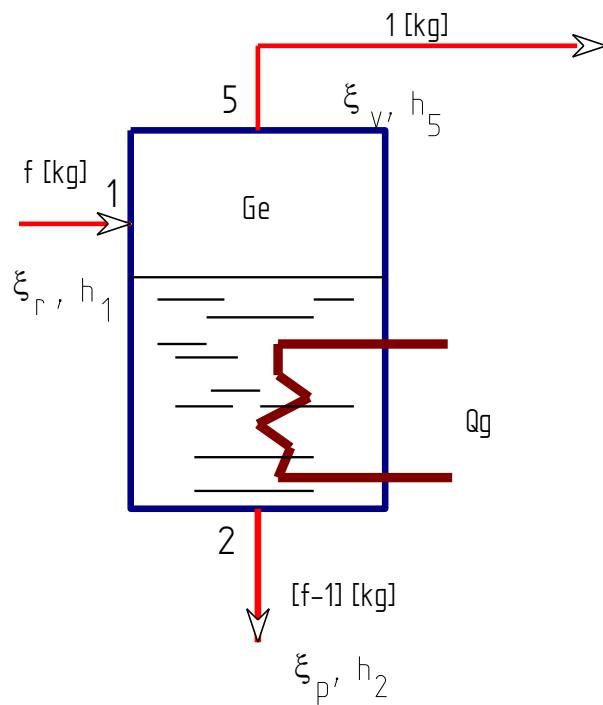


Figura 144: Bilancio delle portate al generatore

La potenza teorica della pompa di alimento del generatore vale:

$$P_p = \dot{m}_r \cdot v_r \cdot (p_1 - p_2)$$

ove si ha:

- \dot{m}_r è la portata di miscela ricircolata, (kg/s)
- v_r volume specifico della miscela, (m^3/kg)
- $p_1 - p_2$ salto di pressione fra assorbitore e generatore, (Pa).

8.11 DETERMINAZIONE DEL CICLO AD ASSORBIMENTO

Per la determinazione del ciclo di Figura 142 occorre conoscere, quali dati di progetto, la temperatura di evaporazione iniziale, t'_{ev} , e finale, t''_{ev} , la temperatura del generatore, t_g , la temperatura di uscita della soluzione ricca dall'assorbitore, t_a , e la temperatura finale di condensazione, t_c . Si determina, in primo luogo, la pressione di esercizio del condensatore, p_1 , nonché la pressione di esercizio dell'evaporatore, p_2 . Per far ciò supponiamo, inizialmente, che l'NH₃ lasci il generatore pressoché pura ($\xi_v = 1$); in questo modo sull'asse verticale a destra della Figura 140 è possibile trovare l'intersezione la $\xi=1$ e le isoterme t'_{ev} e t_c determinando le due isobare di equilibrio p_2 e p_1 . Noti questi valori, dall'intersezione della isobara p_1 con la isoterma t_g si ottiene il punto 2 di equilibrio all'uscita dal generatore e dall'intersezione dell'isobara p_2 con l'isoterma t_a si ottiene il punto 4 di equilibrio all'uscita dall'assorbitore.

Qualora non ci sia lo scambiatore di calore di recupero si traccia il ciclo di liquido, come indicato in Figura 142. Sono così determinati i valori delle concentrazioni ξ_r e ξ_p delle soluzioni ricca e povera. Con l'uso delle curve ausiliarie a pressione p_1 si può determinare il punto 5 rappresentativo del vapore all'uscita dal generatore. Il punto 6 di fine condensazione si determina dall'intersezione dell'isoterma t_c e della ξ_v . Il punto 7, a valle della laminazione, coincide (almeno per questo tipo di abachi) con il punto 6, per quanto già detto in precedenza. Il punto 8 si determina mediante l'intersezione fra la LV con la $\xi_v = \text{costante}$. Se si ha lo scambiatore di calore allora si procede come sopra detto per la determinazione delle pressioni e dei punti 4, 2, 5, 6, 7, 8.

Il punto 3' di uscita dallo scambiatore di calore di determina intersecando la $\xi_r = 0$ cost con la isoterma t_c . L'entalpia del liquido nelle condizioni del punto 1' si determina con un semplice bilancio energetico allo scambiatore di calore. Con il simbolismo di Figura 144 si ha:

$$f \cdot (h_1 - h_4) = (f - 1) \cdot (h_3 - h_{3'})$$

ovvero:

$$h_{4'} = h_4 + \frac{f-1}{f} (h_3 - h_{3'})$$

In genere si può considerare $h_{4'} = h_1$ e segnare il punto 1 lungo la $\xi = \xi_r$ nel diagramma di Figura 142. Il flusso termico che lo scambiatore deve trasmettere vale:

$$Q_{sc} = \dot{m}_v \cdot f \cdot (h_{4'} - h_4)$$

In questo modo resta completamente tracciato il ciclo ad assorbimento nel piano (h, ξ).

8.12 POMPA DI CALORE E SUE APPLICAZIONI

Si è detto che una macchina frigorifera può essere usata anche per produrre calore: in questo caso più che interessarci del serbatoio freddo ci si interessa del serbatoio caldo. In Figura 118 è indicato anche il lato *pompa di calore* nello schema di impianto a destra della stessa figura. Quando la macchina è alimentata elettricamente l'utilizzo come *pompa di calore* risulta decisamente conveniente essendo il COP maggiore di 2 e variabile fra 2 e 5 a seconda dei casi. In effetti il valore del COP dipende soprattutto dal meccanismo di scambio di calore utilizzato nei due serbatoi.

L'uso delle pompe di calore è da preferire all'uso diretto dell'energia elettrica su resistenze elettriche (*effetto Joule*). In quest'ultimo caso si ha una conversione 1:1 di energia elettrica in energia termica mentre con una pompa di calore si ha una conversione con rapporto 1:COP e quindi con un migliore utilizzo della stessa energia. Attualmente l'utilizzo e l'installazione delle pompe di calore sono favoriti dalla legislazione vigente mediante finanziamenti in parte a fondo perduto e con agevolazioni negli interessi e nel pagamento. Inoltre l'introduzione della tariffazione dell'energia elettrica differenziata fra giorno e notte può consentire notevoli risparmi e benefici economici potendosi, ad esempio, accumulare energia di notte (ad un costo più basso) e utilizzarla di giorno.

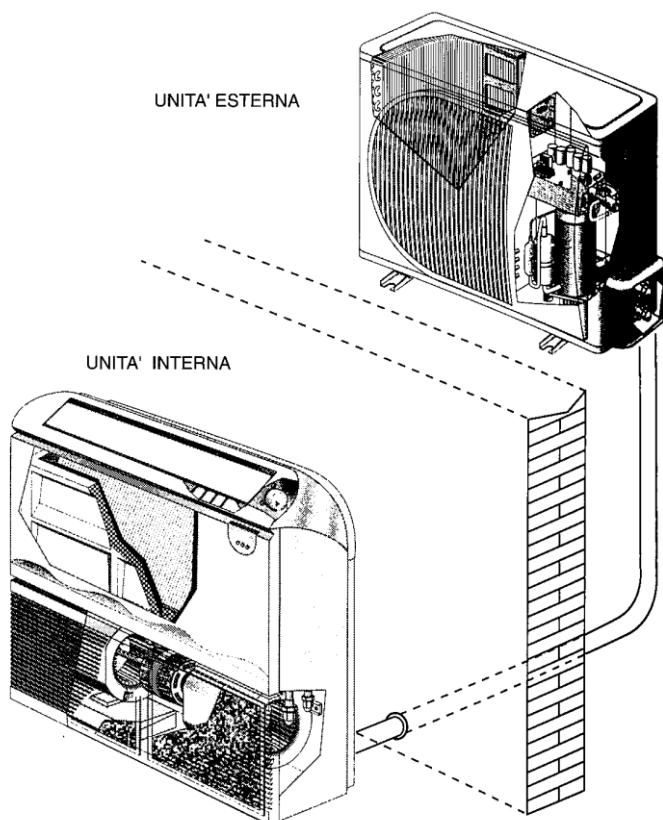


Figura 145: Schema di un sistema di tipo Split

I serbatoi freddi da cui prelevare l'energia termica sono di solito costituiti da bacini ambientali di grandi capacità, quali l'aria, l'acqua del mare o di laghi o di fiumi di grande portata. Il funzionamento delle macchine frigorifere può essere reso reversibile a pompa di calore mediante inversione delle funzioni del condensatore e dell'evaporatore.

Ciò è oggi effettuato elettronicamente mediante elettrovalvole servocomandate. In questo modo gli impianti frigoriferi (che prima venivano utilizzati solamente per il condizionamento estivo) possono essere utilizzati anche per il riscaldamento invernale con beneficio economico notevole: il costo del contratto di fornitura dell'energia elettrica non è più suddiviso nei soli mesi estivi ma in tutto l'arco dell'anno.

Alcuni costruttori hanno introdotto nel mercato pompe ad assorbimento del tipo acqua-BrLi (bromuro di litio) o FLi (Fluoruro di litio) che presentano interessanti vantaggi rispetto a quelle acqua-ammoniaca prima illustrate. Le nuove macchine, infatti richiedono una temperatura al generatore di circa 80 °C e quindi possono essere alimentate con caldaie tradizionali ovvero anche, ed è questo l'aspetto più interessante, con energia solare.

Infatti con una opportuna scelta di collettori ad alto rendimento (magari del tipo a tubi di vetro o debolmente concentranti per avere temperature di esercizio vicine agli 80 °C) si può pensare di alimentare il generatore di una macchina ad assorbimento e quindi di ottenere fresco per il raffrescamento ambientale utilizzando il calore solare.

Purtroppo queste nuove macchine hanno ancora costi elevati e pertanto la loro diffusione è ancora limitata a soli prototipi di studio.

In Figura 145 si ha un esempio di sistema *split* che in estate ha all'esterno il gruppo moto condensante e all'interno quello evaporante. In estate è possibile invertire le due funzioni e quindi si ha il condensatore all'interno e l'evaporatore all'esterno.

9 PSICROMETRIA

La *psicrometria* si occupa delle trasformazioni termodinamiche dell'*aria umida*, cioè della miscela ideale composta da *aria secca* e da *vapore d'acqua*. L'*aria secca* è composta dalla miscela di gas naturali non condensabili⁷⁷ presenti nell'aria (O_2 , O_3 , N_2 , CO_2 , He, Ne, Ar,...) in percentuali varie: la composizione volumetrica assegna il 78% all' N_2 , il 21% all' O_2 , l'1% all'Argon e percentuali sensibilmente minori agli altri componenti. Ai fini delle trasformazioni termodinamiche che ci interessano possiamo dire che l'*aria secca* si comporta come un gas omogeneo avente peso molecolare pari a 28.9 mentre il vapore acqueo ha peso molecolare pari a 18. Nelle trasformazioni dell'*aria umida* si avrà sempre una componente che resta immutata, l'*aria secca*, ed una che varia (il *vapore d'acqua*) in funzione delle condizioni di temperatura e pressione. Inoltre si suppone che i gas incondensabili dell'*aria secca* non si disciolgano nell'*acqua* quando è condensata. Per l'*aria umida*, miscela ideale di due gas ideali, valgono le seguenti leggi della Termodinamica:

Legge di Gibbs-Dalton

- La pressione parziale di ciascun componente è quella che si ottiene supponendo che il componente occupi da solo, a pari temperatura, l'intero volume. Inoltre la pressione totale della miscela è la somma delle pressioni parziali dei componenti:

$$p_t = p_a + p_v \quad [251]$$

ove p_a è la pressione parziale dell'*aria secca* e p_v è la pressione parziale del *vapore acqueo*.

Legge di Amagat - Leduc

- Il volume parziale di un componente è quello che occupa supponendo che esso sia, alla stessa temperatura, alla pressione totale della miscela:

$$V_t = V_a + V_v$$

9.1 PARAMETRI FONDAMENTALI PER L'ARIA UMIDA

Umidità Specifica Associata

Si definisce *Umidità specifica associata*, e si indica con x (da non confondere con il *titolo di vapore*) il rapporto fra la massa di vapore d'*acqua*, m_v , presente nella miscela e la massa di *aria secca*, m_a , cioè si ha:

$$x = \frac{m_v}{m_a} \quad [252]$$

Umidità Relativa

Si definisce *Umidità relativa* il rapporto fra la massa di vapore acqueo, m_v , presente in un dato volume di miscela e la massa di vapore che si avrebbe nello stesso volume in condizioni di saturazione:

$$\varphi = \frac{m_v}{m_{vs}} \quad [253]$$

Avendo supposto il comportamento ideale dei singoli componenti si ha anche:

$$\varphi = \frac{m_v}{m_{vs}} = \frac{P_v}{P_{vs}} \quad [254]$$

per cui l'*umidità relativa* è anche data dal rapporto fra la pressione di vapore reale e quella di saturazione. Si usa indicare in % l'*umidità relativa* anziché con valori compresi fra 0 e 1.

Si dimostra che esiste una precisa relazione fra *umidità assoluta* e *umidità relativa*; risulta, infatti:

⁷⁷ Nel campo di applicazione della Climatizzazione i gas presenti nell'*aria secca* (O_2 , O_3 , N_2 , CO_2 , He, Ne, Ar,...) non sono condensabili e si comportano da gas ideali. Al contrario il *vapore acqueo* (H_2O) si comporta come vapore saturo secondo il noto diagramma di Andrews.

$$x = 0.623 \frac{\varphi p_{vs}}{p_t - \varphi p_{vs}} \quad [255]$$

Grado Igrometrico

Si definisce *grado igrometrico* ψ il rapporto fra l'umidità assoluta nelle condizioni attuali e quella corrispondente alle condizioni di saturazione a pari pressione:

$$\psi = \frac{x}{x_s}$$

Dalla definizione [255] si può ancora scrivere:

$$\psi = \frac{x}{x_s} = \frac{0.622 \frac{\varphi p_{vs}}{p_t - \varphi p_{vs}}}{\frac{0.622 \frac{p_{vs}}{p_t - p_{vs}}}{p_t - p_{vs}}} = \frac{p_t - p_{vs}}{p_t - \varphi p_{vs}} \frac{\varphi p_{vs}}{p_{vs}}$$

Ovvero anche, ricordando la definizione di *umidità relativa* φ :

$$\psi = \varphi \frac{p_t - p_{vs}}{p_t - \varphi p_{vs}}$$

In genere, almeno per i campi di applicazioni tipici per l'applicazione dell'aria umida agli impianti di climatizzazione, si ha che :

$$\frac{p_t - p_{vs}}{p_t - \varphi p_{vs}} \approx 1$$

e pertanto il *grado idrometrico* risulta pari all'*umidità relativa*:

$$\psi \equiv \varphi$$

Per applicazioni dell'aria umida in campo industriale ($t > 50^\circ\text{C}$) allora la precedente approssimazione non risulta più valida e pertanto risulta:

$$\psi \neq \varphi$$

Entalpia dell'Aria Umida

Per le applicazioni termotecniche risulta di fondamentale importanza conoscere l'entalpia dell'aria umida. Avendo supposto il comportamento ideale dei componenti vale anche l'additività delle entalpie dei singoli componenti e pertanto l'entalpia di una miscela composta di 1 kg di aria secca e di x g/kg di vapore è data dalla relazione:

$$h_{1+x} = 1 \cdot h_a + x \cdot h_v \quad [256]$$

Si preferisce considerare una quantità $1+x$ di miscela per comodità di calcolo (come si vedrà nel prosieguo). Valgono le seguenti relazioni (assumendo entalpia nulla a 0°C):

$$\begin{aligned} h_a &= c_{p_a} \cdot t \\ h_v &= (r + c_{p_v} \cdot t) \end{aligned} \quad [257]$$

e pertanto risulta, dalla (121):

$$h_{1+x} = h_a + x h_v = c_{p_a} \cdot t + x \cdot (r + c_{p_v} \cdot t) \quad [258]$$

che è l'espressione dell'entalpia dell'aria umida cercata. Con riferimento al S.I. si ha, numericamente:

$$h_{1+x} = h = 1.003 \cdot t + x(2501 + 1.93t) \quad \text{kJ/kg}_{\text{as}} \quad [259]$$

e si esprime in $\text{kJ}/\text{kg}_{\text{as}}$ cioè in kJ per kg di aria secca, intendendo che x , (g/kg), di vapore sono associati nelle condizioni di temperatura e pressione totale della miscela.

Nel S.T. la precedente relazione si scrive nella forma:

$$h = 0.24t + x(597.5 + 0.448t) \quad \text{in kcal/kg}_{\text{as}}$$

La conoscenza delle forme analitiche dell'entalpia dell'aria umida risulta utile nel calcolo delle grandezze di scambio mediante computer.

Volume totale dell'Aria Umida

Nell'ipotesi di comportamento ideale si può scrivere, per la Legge di Amagat-Leduc, che il volume della miscela di 1 kg di aria secca e x kg di vapore acqueo è:

$$V = (R_a + xR_v) \frac{T}{p} = \frac{R_a T}{p} (1 + 1.608x)$$

Se si vuole riportare il precedente volume totale a grandezza specifica, cioè riferita ad 1 kg di miscela) allora si ha:

$$v = \frac{V}{1+x} = \frac{R_a + xR_v}{1+x} \frac{T}{p}$$

9.2 DIAGRAMMA PSICROMETRICO

Risulta utile nelle applicazioni impiantistiche riportare la [259] in forma grafica. A questo scopo il primo diagramma per l'aria umida, detto anche *psicrometrico*, è stato quello di Mollier riportato in Figura 146. Esso riporta su assi obliqui l'*umidità specifica*, x , e l'*entalpia*, h , secondo le equazioni sopra riportate.

Nel diagramma sono anche segnate le curve ad *umidità relativa*, φ , costanti, le curve a *volume costante*, v , e le *isoterme*, T .

Il diagramma psicrometrici è costruito in modo tale da avere l'isoterna $t=0$ orizzontale, come schematicamente illustrato in Figura 147. Si osserva, inoltre, che le isoterme generiche incontrano l'isoterna $t=0$ in un punto avente coordinate date dalla soluzione del sistema di equazioni:

$$\begin{cases} h = c_{pa}t + x(r + c_{pv}t) \\ t = 0 \end{cases}$$

ovvero nel punto avente coordinate:

$$x' = -\frac{c_{pa}}{c_{pv}} ; \quad h' = -r \frac{c_{pa}}{c_{pv}}$$

Questo punto non ha significato per l'aria umida poiché non ha senso una umidità specifica negativa. Esso rappresenta il centro di un fascio di rette (le isoterme), come indicato in Figura 148.

L'essere il centro di proiezione molto lontano dall'origine degli assi porta ad avere le isoterme sensibilmente orizzontali nell'intervallo di temperature da -10 °C a 50 °C.

Ciò porta a quotare l'asse delle ordinate (asse delle entalpie totali) come asse **fittizio** delle temperature. Allo stesso modo si proietta l'asse delle x sulla retta che rappresenta l'isoterna $t=0$ ottenendo un asse **fittizio** dell'umidità specifica.

Ne consegue che spesso il diagramma psicrometrici di Mollier appare (ma non lo è) come un diagramma ad assi rettangolari (t,x) anziché ad assi obliqui (h,x), come si può osservare dalla stessa Figura 146. Nel piano qui considerato si tracciano anche le curve ad umidità relativa costante e quelle a volume costante, mediante la relazione che lega il volume specifico ad x :

$$pv = (R_a + xR_v)T$$

da cui si trae:

$$x = \frac{pv}{RT} - \frac{R_a}{R_v}$$

In definitiva il diagramma psicrometrici rappresenta un vero e proprio diagramma di stato dell'aria umida in quanto, a data pressione totale, in esso si individuano, per un punto assegnato, le variabili x , b , t , v , φ . Negli ultimi decenni sta avendo grande successo anche in Europa il diagramma psicrometrico ASHRAE.

Si tratta sostanzialmente dello stesso diagramma di *Mollier* ruotato attorno alla retta a 45° e ribaltato. In questo diagramma (sempre ad assi obliqui) si hanno come assi delle ascisse e delle ordinate apparenti⁷⁸ la *temperatura* e l'*umidità specifica*. La curva $\varphi = 100\%$ è la *curva di saturazione* che delimita la zona di esistenza dell'aria umida (all'interno del diagramma) da quella detta delle *nebbie*⁷⁹ che non ha interesse impiantistico.

Il diagramma *psicrometrico* è un vero e proprio diagramma di stato dell'aria umida: bastano due qualsiasi valori delle variabili (T , x , v , φ) per individuare un punto di esistenza dell'aria umida e da questo si possono conoscere le altre variabili.

Ad esempio se si individua il punto avente $t=30^\circ\text{C}$ e $\varphi=50\%$ si trovano in corrispondenza anche le altre variabili: $v=0.817 \text{ m}^3/\text{kg}$, $h=15 \text{ kcal/kg}=63 \text{ kJ/kg}$ e $x=15 \text{ g/kg}_{\text{as}}$.

Le trasformazioni che si possono eseguire sull'aria umida trovano facile rappresentazione nei due diagrammi psicrometrici e se ne danno qui una breve descrizione.

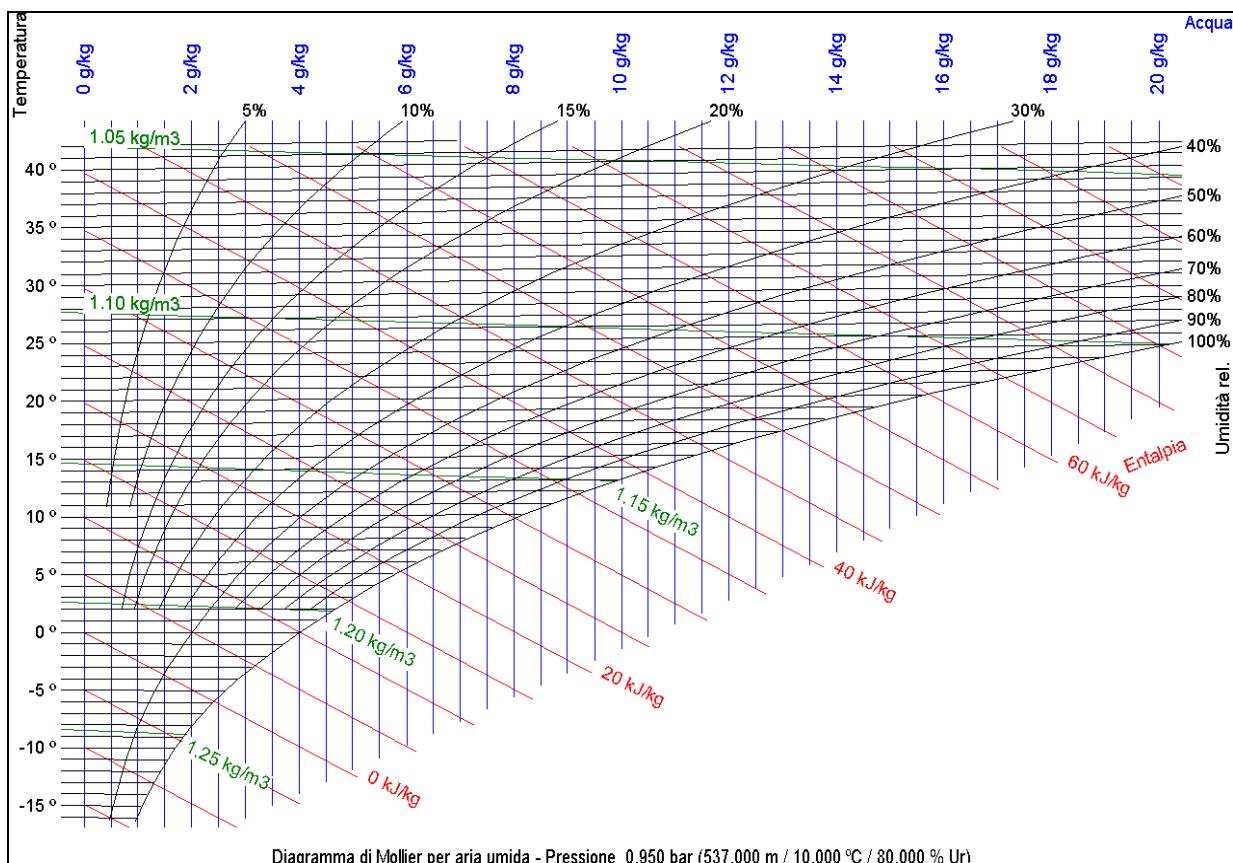


Figura 146: Diagramma psicrometrico di Mollier

⁷⁸ La disposizione del diagramma e la scelta opportuna dell'angolo fra gli assi obliqui porta ad avere le isoterme apparentemente verticali e quindi ad immaginare l'asse delle ascisse come quello delle temperature. L'asse delle ordinate è quello dell'umidità specifica, x . Le isoentalpiche (asse delle ascisse vero) sono rette oblique riportate nel diagramma come dipartentesi da un asse obliquo quotato con i valori dell'entalpia dell'aria umida.

⁷⁹ La *nebbia* è uno stato metastabile nel quale dell'acqua in sospensione risulta miscelata ad aria umida satura. L'interesse pratico di questo stato (come pure l'*aria nevosa*) è tipico della *Meteorologia* più che dell'impiantistica.

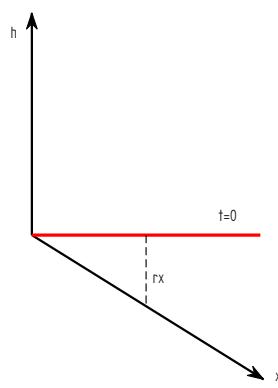
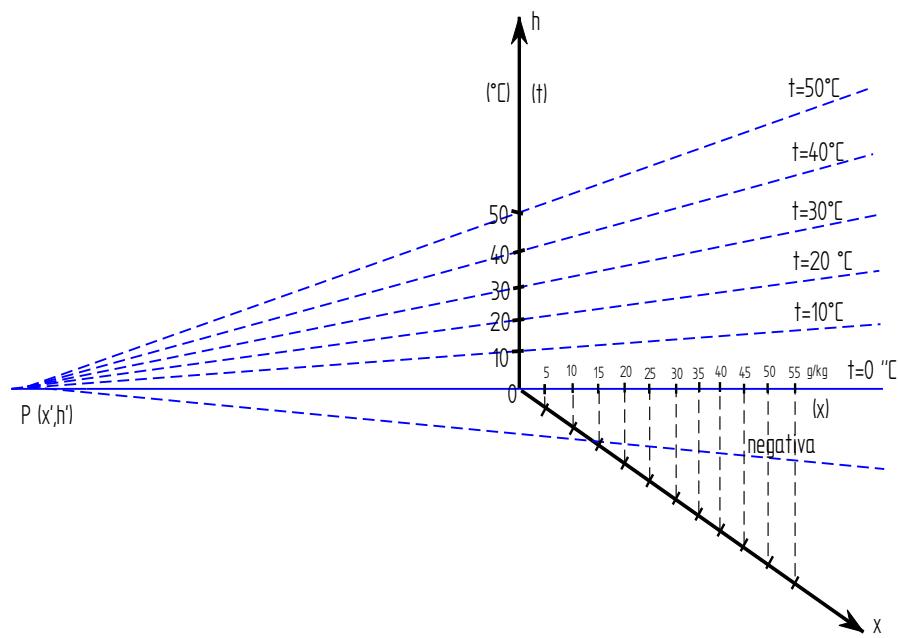
Figura 147: Tracciamento dell'isoterma $t=0$ nel piano di Mollier

Figura 148: Costruzione delle isoterme nel piano di Mollier

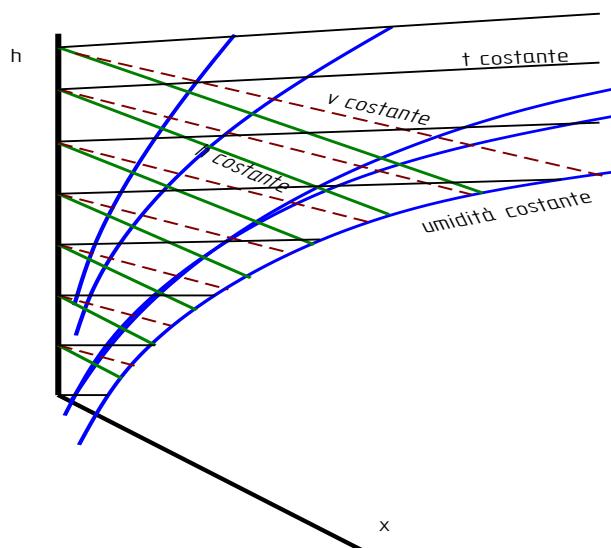


Figura 149: Diagramma psicrometrici di Mollier - Schematizzazione

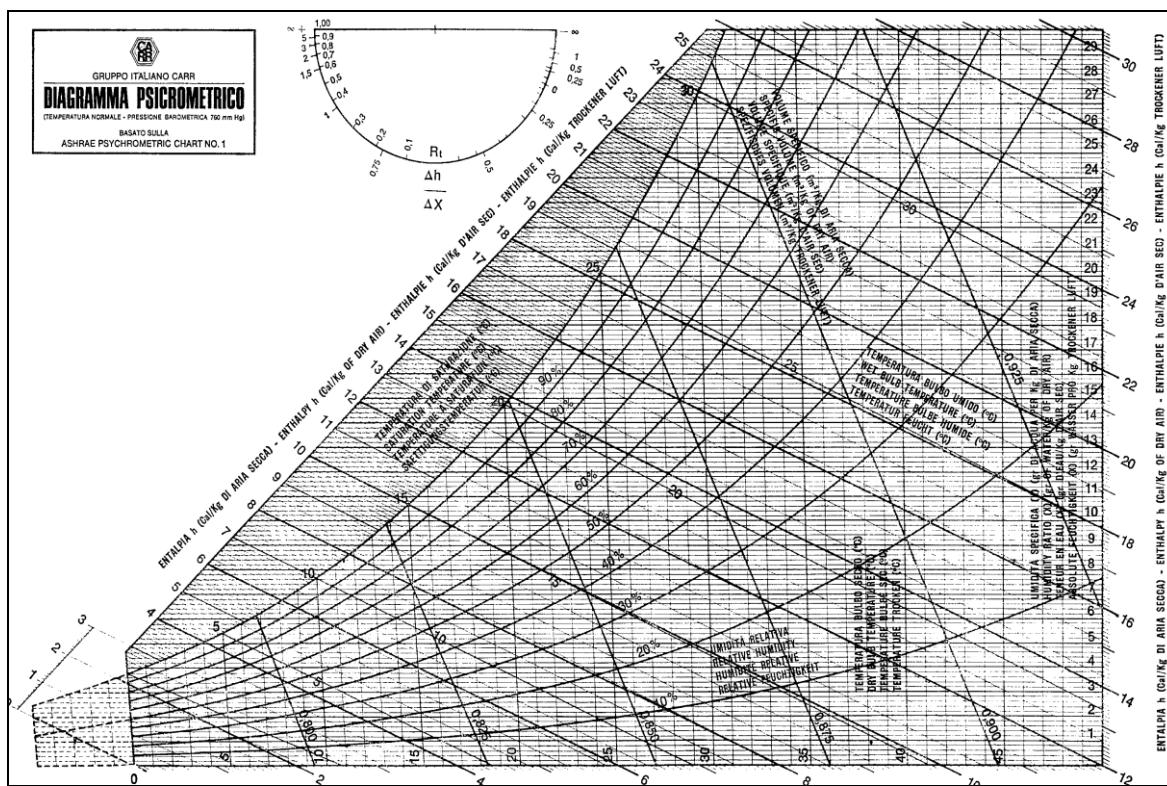


Figura 150: Diagramma ASHRAE

9.3 MISCELA DI DUE CORRENTI D'ARIA

Se supponiamo di avere due canali coibentati che trasportano ciascuno due flussi d'aria avente condizioni termoigrometriche indicate dai punti 1 e 2, rispettivamente.

$$\text{Corrente 1: } (m_1, \varphi_1, t_1, x_1)$$

$$\text{Corrente 2: } (m_2, \varphi_2, t_2, x_2)$$

Allora la miscelazione (supposta per semplicità adiabatica, cioè in assenza di scambio di calore con l'esterno) porta a scrivere tre equazioni di bilancio: una per la massa di aria secca, una per l'entalpia e una per la massa specifica di vapore acqueo. Si hanno, quindi, le equazioni:

$$m_1 + m_2 = m_0$$

$$m_1 x_1 + m_2 x_2 = m_0 x_0$$

$$m_1 h_1 + m_2 h_2 = m_0 h_0$$

Da queste è immediato ricavare:

$$x_0 = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \quad [260]$$

$$h_0 = \frac{m_1 h_1 + m_2 h_2}{m_1 + m_2} \quad [261]$$

E ancora, in analogia:

$$t_0 = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2} \quad [262]$$

Quindi le condizioni di miscelazione si calcolano facendo la media baricentrica delle grandezze desiderate pesate secondo le portate di aria secca. La rappresentazione di questa trasformazione è data in Figura 151 nei due tipi di diagrammi psicrometrici.

9.4 RISCALDAMENTO DI UN FLUSSO DI ARIA UMIDA

Se si riscalda una quantità di aria umida l'umidità associata x rimane costante e la trasformazione è una retta ad $x = \text{costante}$ a temperatura crescente passante per il punto rappresentativo delle condizioni iniziali, come raffigurato in Figura 152. In termini di bilancio energetico si può scrivere:

$$m_1 h_1 + Q = m_2 h_2 \quad [263]$$

dalla quale si ricava, tenendo conto della [259]:

$$Q = m(h_2 - h_1) = m \left[c_{p_a}(t_2 - t_1) + c_{p_v}(t_2 - t_1) \right] = m(c_{p_a} + c_{p_v})(t_2 - t_1) \quad [264]$$

9.5 RAFFREDDAMENTO DI UN FLUSSO D'ARIA

L'operazione di raffreddamento di una corrente d'aria è un po' più complessa poiché inizialmente si ha una retta ad $x = \text{costante}$ e temperatura decrescente ma questa non può decrescere oltre la curva di saturazione $\varphi=100\%$ e pertanto, raggiunto questo limite (detto *punto di rugiada*) si ha anche una diminuzione della temperatura e dell'umidità specifica.

In pratica, al di là del punto di rugiada l'aria libera sotto forma di condensa parte dell'umidità presente inizialmente. E' quello che avviene, ad esempio, nella batterie delle UTA (*Unità di Trattamento Aria*) che richiedono sempre uno scarico della condensa prodotta dal vapore acqueo dell'aria. Nella Figura 158 si ha la rappresentazione schematica, per entrambi i due tipi di diagrammi psicrometrici, della trasformazione qui esaminata.

Temperatura bulbo umido [°C]	Entalpia [kJ/kg]						
-60	-60,334	-20	-18,545	18	51,008	58	414,850
-59	-59,326	-19	-17,380	19	54,216	59	437,185
-58	-58,317	-18	-16,201	20	57,555	60	460,863
-57	-57,308	-17	-15,006	21	61,035	61	486,036
-56	-56,298	-16	-13,793	22	64,660	62	512,798
-55	-55,288	-15	-12,582	23	68,440	63	541,266
-54	-54,278	-14	-11,311	24	72,385	64	571,615
-53	-53,267	-13	-10,039	25	76,500	65	603,995
-52	-52,255	-12	-8,742	26	80,798	66	638,571
-51	-51,243	-11	-7,421	27	85,285	67	675,566
-50	-50,230	-10	-6,072	28	89,976	68	715,196
-49	-49,216	-9	-4,693	29	94,878	69	757,742
-48	-48,202	-8	-3,283	30	100,006	70	803,448
-47	-47,186	-7	-1,838	31	105,369	71	852,706
-46	-46,170	-6	-0,357	32	110,979	72	905,842
-45	-45,151	-5	1,164	33	116,857	73	963,323
-44	-44,132	-4	2,728	34	123,011	74	1025,603
-43	-43,111	-3	4,336	35	129,455	75	1093,375
-42	-42,088	-2	5,995	36	136,209	76	1167,172
-41	-41,063	-1	7,706	37	143,290	77	1247,881
-40	-40,037	0	9,473	38	150,713	78	1336,483
-39	-39,007			39	158,504	79	1433,918
-38	-37,976			40	166,683	80	1541,781
-37	-36,942	1	11,203	41	175,265	81	1661,552
-36	-35,905	2	12,982	42	184,275	82	1795,148
-35	-34,864	3	14,811	43	193,749	83	1945,158
-34	-33,820	4	16,696	44	203,699	84	2114,603
-33	-32,772	5	18,639	45	214,164	85	2307,436
-32	-31,718	6	20,644	46	225,179	86	2528,677
-31	-30,661	7	22,713	47	236,759	87	2784,660
-30	-29,597	8	24,852	48	248,955	88	3084,551
-29	-28,529	9	27,064	49	261,803	89	3429,925
-28	-27,454	10	29,352	50	275,345	90	3867,599
-27	-26,372	11	31,724	51	389,624		
-26	-25,282	12	34,179	52	304,682		
-25	-24,184	13	36,726	53	320,596		
-24	-23,078	14	39,370	54	337,388		
-23	-21,961	15	42,113	55	355,137		
-22	-20,834	16	44,963	56	373,922		
-21	-19,695	17	47,926	57	383,798		

Tabella 26: Valori dell'entalpia dell'aria umida

La quantità di condensa si può facilmente calcolare dalla relazione di bilancio:

$$m_{acqua} = m(x_2 - x_3) \quad [265]$$

Il bilancio energetico vale, supposto di essere in regime stazionario:

$$m_1 h_1 - Q_{13} - m_{acqua} h_{acqua} = m h_3$$

ovvero anche, per la [259]:

$$Q_{13} = m[(h_1 - h_3) - (x_3 - x_1)h_{acqua}] \quad [266]$$

Se nella precedente equazione trascuriamo l'entalpia dell'acqua di condensa, h_{acqua} , allora si può semplificare la relazione nella forma:

$$Q_{13} = m(h_1 - h_3) \quad [267]$$

Il raffreddamento dell'aria umida è importante sia per le applicazioni impiantistiche climatologiche sia per la piena comprensione del metodo di *Glaser*⁸⁰ per la formazione della condensa nelle pareti.

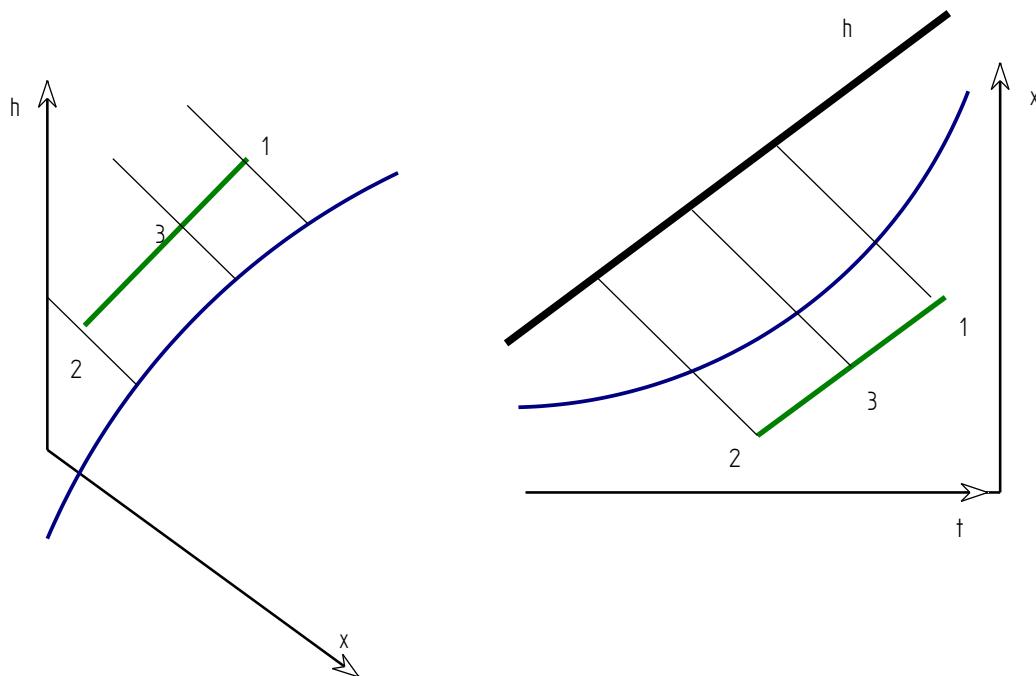


Figura 151: Rappresentazione della miscelazione adiabatica di due correnti d'aria umida

Infatti se raffreddiamo le pareti per effetto degli scambi termici fra interno ed esterno il vapore acqueo che si trova all'interno dei materiali (isolanti, materiali porosi, superfici a contatto con l'aria) si mantiene sotto forma di vapore fin quando si trova al di sopra del *punto di rugiada*.

Se la temperatura scende al di sotto si libera condensa che si deposita sulla superficie esterna della parete o all'interno dell'isolante o del materiale poroso.

⁸⁰ Il diagramma di *Glaser* è molto utilizzato nell'impiantistica civile per rappresentare graficamente l'andamento delle pressioni di vapore nei vari strati di una parete e delle pressioni di vapore di saturazione alle temperature medie degli stessi strati. Quando le due curve si intersecano allora si ha formazione di condensa interna nella parete. In pratica per effetto delle distribuzioni di temperature negli strati e delle caratteristiche termofisiche degli stessi, all'interno delle pareti si può scendere al di sotto del *punto di rugiada* con conseguente formazione di *condensa liquida* interstiziale che, di solito, produce guasti strutturali (sbriciolamento dei materiali, formazione di muffe superficiali,).

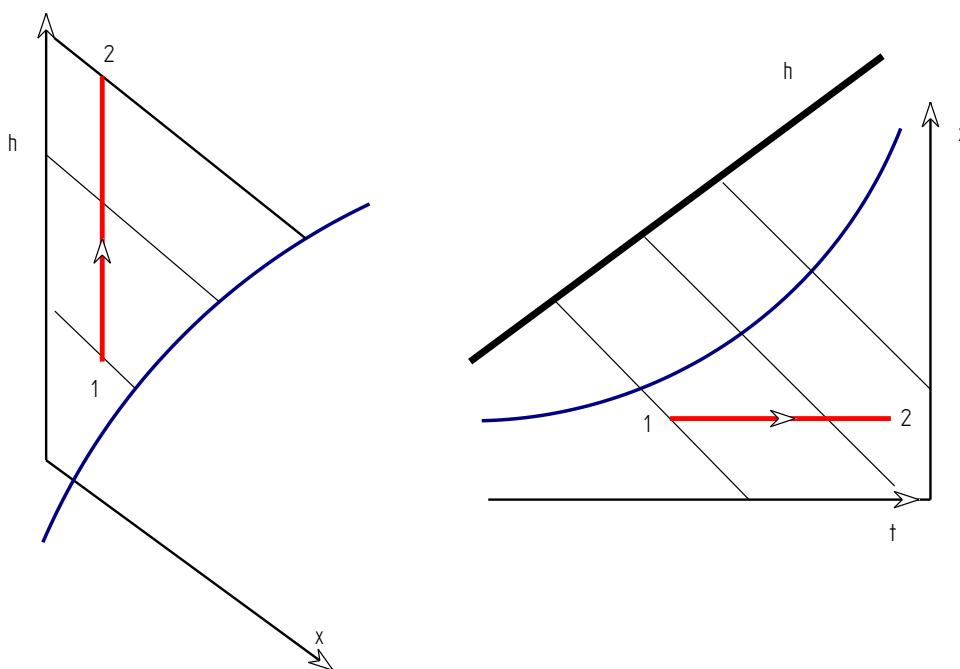


Figura 152: Rappresentazione del riscaldamento dell'aria umida.

La condensa rievapora non appena l'umidità relativa sale al di sopra della $\varphi = 100\%$ ma i materiali che sono stati bagnati possono deteriorarsi facilmente.

9.5.1 DEUMIDIFICATORI A BATTERIE ALETTATE A SATURAZIONE

Si tratta del tipo di deumidificatori più utilizzati, soprattutto nel campo della climatizzazione, e consistono in batterie alettate nelle quali un fluido freddo porta l'aria umida (che fluisce esternamente) in condizioni al di sotto del punto di *rugiada* e quindi facendo condensare il vapore in eccesso.

La batteria alettata è del tipo ad alette ma in questo caso alla base si deve avere una vasca di raccolta della condensa ed un sistema di scarico. Il processo di deumidificazione avviene per variazioni successive delle condizioni igrometriche dell'aria, come mostrato nella Figura 153: dalla temperatura iniziale t_1 si passa ad una temperatura t_{21} nella quale inizia il distacco dal raffreddamento ad x costante per assumere un andamento curvilineo che tende ad un punto di tangenza t_s la cui determinazione è importante e verrà calcolato nel prosieguo.

Analizziamo la trasformazione assumendo che la portata di aria umida G_a nelle condizioni iniziali b_1 e x_1 si porti a contatto con la superficie esterna della batteria che è raffreddata ad una temperatura t_s inferiore alla temperatura di *rugiada* t_r . Parte del vapore in eccesso condensa sulla superficie stessa e possiamo immaginare su questa una situazione del tipo indicata in Figura 154. In un volume di controllo abbiamo che entra la portata G_a di aria umida che è posta a contatto con una superficie dS di batteria alla temperatura t_s .

L'aria passa dalle condizioni x, t, b alle condizioni di uscita $x + dx, t + dt, b + db$. Il vapore condensato (si suppone condensazione a film) scorre lungo la superficie della batteria e pertanto la portata di vapore passa dal valore iniziale G_v al valore $G_v + dG_v$ con la medesima temperatura della superficie dell'alettatura, t_s . Il bilancio del vapore acqueo ci dice che:

$$dG_v = -G_a dx$$

mentre il bilancio di energia fra le sezioni di ingresso e di uscita fornisce:

$$dq = -G_a dh - dG_v c_l t_s$$

con dq positivo se uscente (cioè ceduto dall'acqua alla superficie) che è il flusso di calore scambiato attraverso la superficie di contatto della batteria, dS , e ancora c_l è il calore specifico a pressione costante del condensato.

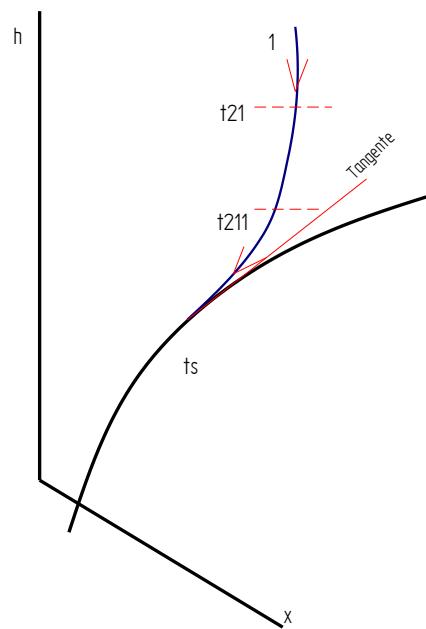


Figura 153: Andamento della fase di raffreddamento con deumidificazione

Nella precedente equazione la variazione di entalpia del condensato è di fatto trascurabile e quindi essa può semplificarsi nella:

$$dq = -G_a dh \quad [268]$$

L'aria a contatto con la superficie della batteria a temperatura $t_s < t_R$ (temperatura di rugiada) e dovendo essere in equilibrio con il liquido condensato si trova in condizioni di saturazione, come illustrato nella Figura 155 e nella Figura 156 rispettivamente nel piano di Mollier e ASHRAE.

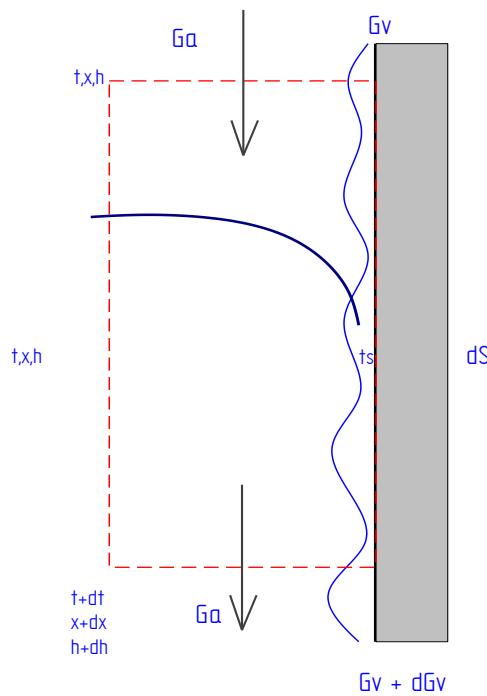


Figura 154: Bilancio di massa per il processo di deumidificazione

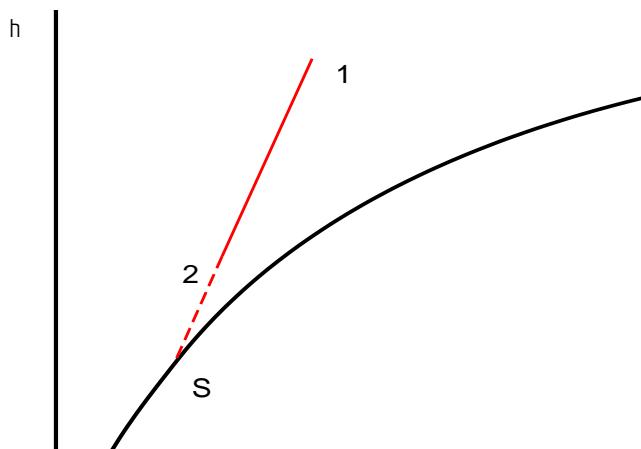


Figura 155: Deumidificazione nel piano di Mollier

In corrispondenza della superficie dS si ha un flusso convettivo (e quindi di tipo *sensibile*) dato dalla relazione:

$$q_s = h dS (t - t_s)$$

con h coefficiente di convezione termica da calcolare opportunamente.

Il vapore condensato sulla dS si sposta secondo le leggi del trasporto di massa (*Legge di Fick*) e si può scrivere, in analogia alla convezione termica, la relazione:

$$dG_v = D dS (x - x_s) \quad [269]$$

con D coefficiente di trasporto di massa. La condensazione di vapore è associata ad un flusso termico *latente* che possiamo scrivere pari a:

$$dq_l = dG_v r$$

con r calore latente di condensazione dell'acqua ($r=2501 \text{ kJ/kg}$).

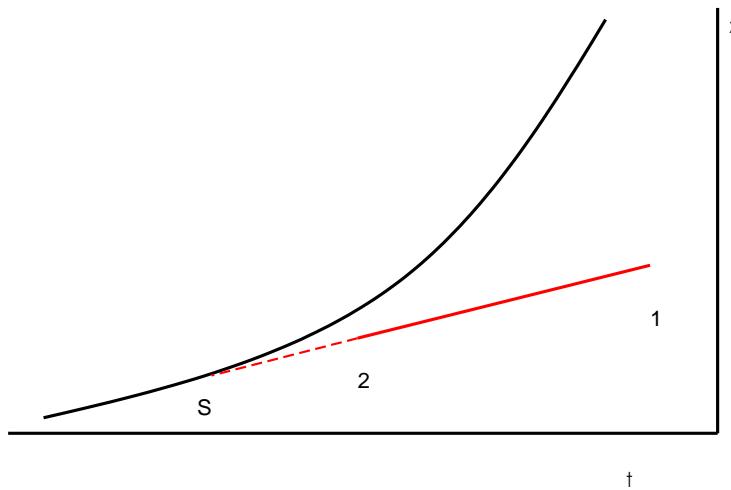


Figura 156. Deumidificazione nel piano ASHRAE

Il flusso termico totale scambiato dalla superficie dS vale, per le precedenti relazioni:

$$dq = dq_s + dq_l = [h(t - t_s) + D(x - x_s)r]dS$$

Possiamo riscrivere questa relazione, moltiplicando e dividendo per c_p calore specifico dell'aria umida, nella forma:

$$dq = \frac{h}{c_p} \left[c_p (t - t_s) + \frac{c_p D}{h} (x - x_s)r \right] dS$$

In questo modo si è evidenziato il gruppo adimensionale:

$$Le = \frac{h}{c_p D}$$

detto *Numero di Lewis* che riveste grande importanza nei fenomeni di trasporto e rappresenta il rapporto fra fenomeni convettivi (rappresentati da h) e diffusivi (rappresentati da $c_p D$). Nel caso di scambi fra aria umida e la superficie fredda delle batterie alettate in regime turbolento si può ritenerne $Le \approx 1$ e quindi la diviene:

$$dq = \frac{h}{c_p} [c_p(t - t_s) + (x - x_s)r] dS \quad [270]$$

Poiché l'entalpia dell'aria umida vale:

$$h = c_{pa}t + (r + c_{pv}t)x$$

e il calore specifico dell'aria umida vale ($c_p = dh/dt$):

$$c_p = c_{pa} + c_{pv}x$$

si può riscrivere la [270] nella forma:

$$dq = \frac{h}{c_p} (h - h_s) dS \quad [271]$$

Se ora dividiamo membro a membro la [268] e la $dG_v = -G_a dx$ si ha:

$$\frac{dq}{dG_v} = \frac{dh}{dx}$$

che per la [271] e la [269] possiamo scrivere:

$$\frac{dh}{dx} = \frac{h}{Dc_p} \frac{h - h_s}{x - x_s}$$

Ricordando che $Le \approx 1$ e integrando fra le condizioni iniziali e finali si ottiene:

$$\int_1^2 \frac{dh}{h - h_s} = \int_1^2 \frac{dx}{x - x_s}$$

che fornisce:

$$\frac{h_2 - h_s}{h_1 - h_s} = \frac{x_2 - x_s}{x_1 - x_s} \quad [272]$$

Ne segue, sempre con le approssimazioni fatte confermate dalle osservazioni sperimentalì, che i punti 1 e 2 stanno sulla stessa retta che contiene il punto S . Pertanto congiungendo il punto iniziale, 1, con il punto S si ha il *luogo geometrico* nel quale si deve trovare il punto finale 2. Dalla Figura 155 e dalla Figura 156 si può osservare che il punto 2 è più o meno lontano dal punto S a seconda dei valori dei coefficienti convettivi h (nonché dall'estensione della superficie di scambio termico).

Nelle applicazioni impiantistiche la [272] viene applicata raramente, tranne nei calcoli diretti alla progettazione delle batterie alettate, e si preferisce introdurre un nuovo parametro detto *fattore di bypass*, indicato con l'acronimo inglese BPF. Esso rappresenta il rapporto fra la frazione di aria che non subisce il processo di deumidificazione (segmento $\overline{2S}$) rispetto alla frazione che invece lo subisce (segmento $\overline{1S}$) e pertanto vale:

$$BPF = \frac{\overline{2S}}{\overline{1S}}$$

La schematizzazione di funzionamento della batteria alettata è data in Figura 157 dove si ipotizza che una parte del flusso d'aria non lambisce le alette ($BPF \cdot G_a$) mentre la restante parte ($(1-BPF) \cdot G_a$) la lambisce. Il *fattore di by pass* è fornito dai vari costruttori per le batterie commerciali.

Esso dipende dal *numero dei ranghi*, cioè dal numero alette per pollice, con il quale sono costruite le batterie: al crescere di tale numero si ha un BPF minore perché l'aria ha maggiore possibilità di lambire una aletta fredda.

Viceversa, al diminuire del numero dei ranghi (e quindi anche del costo della batteria) si ha BPF maggiore. In mancanza di dati dei costruttori si può utilizzare la relazione:

$$BPF = 0.67^n$$

con n numero dei ranghi.

Valori usuali per batterie a 3 ranghi portano ad avere $BPF=0.2$ mentre per batterie a quattro o più ranghi (di solito non standard e quindi non facilmente reperibili a magazzino) hanno valori di $0.1 \div 0.05$. Si tenga presente che il costo delle batterie dipende fortemente dal numero dei ranghi e che di norma le batterie standard sono a tre ranghi mentre quelle a più ranghi sono sempre costruite su ordinazione.

Geometricamente, assunto $BPF=0.2$, il punto di miscelazione si trova ad una distanza pari al 20% del segmento 1S partendo da S, ovvero ad una distanza dell'80% di 1S partendo da 1, per la nota regola della leva nella media baricentrica.

Il punto S dipende dalla temperatura media delle alette della batteria più 1°C e quindi dalla temperatura dell'acqua di alimentazione della batteria stessa. Di solito si hanno i seguenti valori: $t_i = 7^{\circ}\text{C}$ e $t_u = 12^{\circ}\text{C}$. Il valore medio è, quindi, 9.5°C e il punto S si troverà al di sopra dell'isoterma pari a 10.5°C .

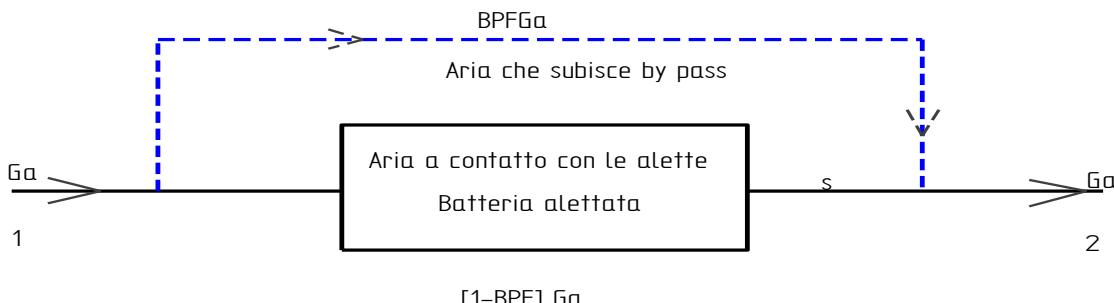


Figura 157: Schema ideale del raffreddamento con deumidificazione

Per la trasformazione di deumidificazione 12 è possibile valutare separatamente gli scambi di calore sensibile e latente e pertanto è possibile definire sia la *pendenza* della trasformazione che il *fattore termico*, così come detto in precedenza. La retta 12S è detta *retta della batteria*. Occorre distinguere due fasi di progetto.

E' nota la temperatura media del refrigerante e si deve determinare t_s

Se si desidera progettare una centrale di trattamento dell'aria allora si dovranno utilizzare batterie di scambio già costruite modularmente dalle varie Case produttrici. In funzione della temperatura media dell'acqua di refrigerazione che circola all'interno della batteria alettata e del punto iniziale 1 si può subito tracciare la retta (*se esiste!*) che da 1 risulti tangente alla $\varphi=100\%$ e su questa retta si può individuare il punto 2 finale noto il BPF fornito dal Costruttore per la batteria selezionata. Si osservi che la t_s come sopra individuata deve essere congruente con il flusso termico scambiato:

$$q = G_a (h_2 - h_1)$$

In caso contrario occorre modificare la scelta. Di solito si procede per tentativi.

E' nota la temperatura t_s e si deve determinare la temperatura del refrigerante

Sono note le condizioni iniziali e finali (1 e 2) e si deve determinare la temperatura di alimento della batteria. Sul diagramma psicrometrico si traccia la retta 12 fino all'intersezione con la curva di saturazione. In questo caso è fondamentale conoscere il BPF fornito dal costruttore e quindi, individuato t_s si determina la temperatura del refrigerante:

$$q = G_a (h_2 - h_1) = \dot{m}_w c_w (t_i - t_u)$$

ove il pedice w si riferisce all'acqua refrigerata di alimento della batteria e con \dot{m} si è indicata la portata di massa.

9.6 SATURAZIONE ADIABATICA CON ACQUA FREDDA

Una trasformazione di grande importanza nella climatizzazione (soprattutto estiva) degli ambienti è quella di saturazione adiabatica dell'aria umida. Essa consiste nello spruzzare sull'aria umida (in controcorrente per migliorare lo scambio) dell'acqua fredda finemente suddivisa (ad esempio con un diffusore a doccia) in modo da far raggiungere all'aria le condizioni di saturazione ($\varphi = 100\%$).

Avviene, infatti, che l'acqua finemente suddivisa (e quindi con grande superficie di scambio termico) evapora passando nella fase di vapore acqueo.

L'aria umida di partenza può assorbire una quantità di vapore sufficiente a farle raggiungere le condizioni di saturazione oltre le quali non accetta più vapore. In queste condizioni (aria saturata) l'acqua spruzzata non ha più alcun effetto e viene totalmente rigettata. In Figura 160 si ha la rappresentazione schematica per i due tipi di diagrammi psicrometrici della saturazione adiabatica.

Analiticamente la *saturazione adiabatica* (si trascurano gli scambi con l'esterno) si studia impostando le equazioni di bilancio dell'entalpia e dell'umidità specifica della corrente d'aria umida prima e dopo l'operazione di lavaggio con acqua fredda ottenendo le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned} m_1 &= m_2 \\ m_1 \frac{x_1}{1000} + m_w &= m_2 \frac{x_2}{1000} \quad [273] \\ m_1 h_1 + m_w h_w &= m_2 h_2 \end{aligned}$$

ove si è tenuto presente, come si può osservare dal diagramma psicrometrico di Figura 146, che le quantità di umidità specifica associate ad 1 kg di aria secca sono molto piccole (pochi g/kg_{as} o qualche decina di g/kg_{as}) e pertanto per riportiamo le x in kg occorre dividerle per 1000.

Si ha il simbolismo della Figura 159 e si è indicata con h_w l'entalpia dell'acqua introdotta con portata m_w (kg/s).

Si osservi che nelle [273] la portata di aria secca non varia ma varia solo l'umidità specifica per effetto dell'acqua spruzzata.

E' questo il motivo fondamentale per cui le grandezze psicrometriche sono sempre riferite al kg di aria secca. Con semplici passaggi si ottiene:

$$R = \frac{h_2 - h_1}{x_2 - x_1} = \frac{h_w}{1000} = \frac{\dot{m}_w c_{p_w}}{1000} \quad [274]$$

Questa relazione ci dice che il rapporto direttivo R (si ricordi che i diagrammi psicrometri sono in assi obliqui h , x) della retta luogo dei punti della trasformazione considerata è pari all'entalpia dell'acqua che spruzziamo.

Ora l'ultimo membro esprime un rapporto molto piccolo tanto che si considera praticamente pari a zero e pertanto il rapporto direttivo della retta è nullo.

Ciò significa che essa è parallela all'asse delle x ovvero che la trasformazione qui considerata è, con buona approssimazione (tanto più vera quanto minore è la temperatura dell'acqua spruzzata) una *isoentalpica*, come visibile in Figura 160.

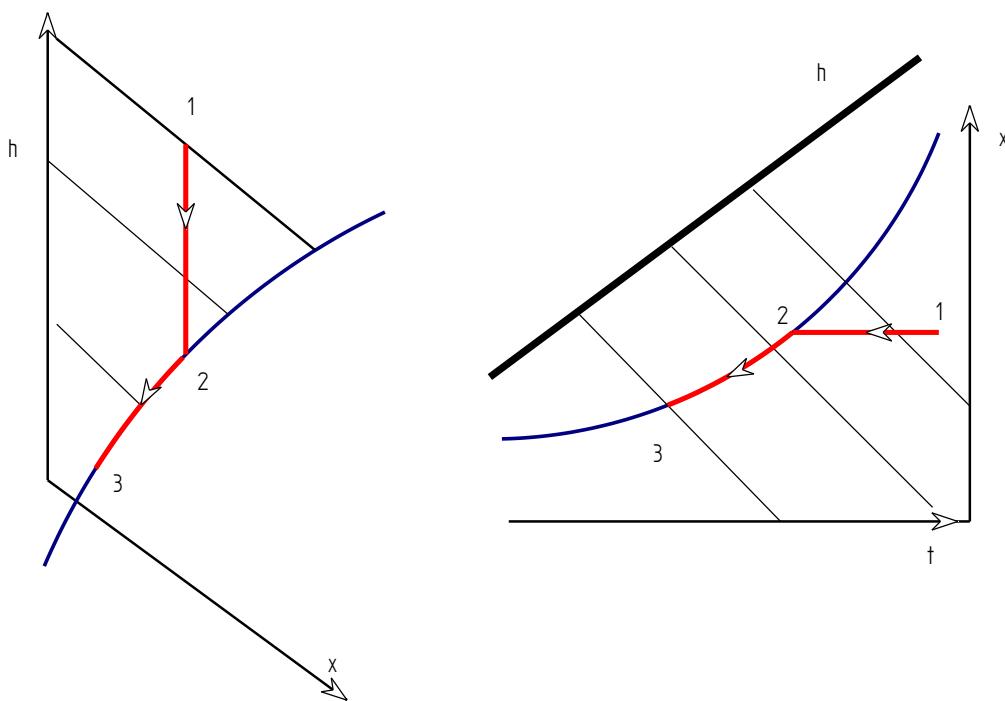


Figura 158: Rappresentazione del raffreddamento di un flusso di aria umida

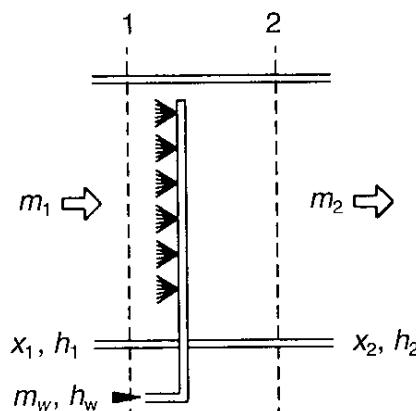


Figura 159: Schematizzazione del saturatore adiabatico ad acqua fredda

Se si osserva bene l'andamento delle linee di trasformazione che passano dal punto 1 (iniziale) al punto 2 (finale, saturo) si deduce che la saturazione adiabatica oltre a far aumentare l'umidità specifica (sino alla condizione di saturazione) fa anche scendere la temperatura dell'aria in entrata nel saturatore.

Pertanto si può anche pensare di utilizzare questo sistema (invero semplice ed economico) per far diminuire la temperatura dell'aria. E' proprio quello che gli arabi hanno fatto per secoli: *mediante un uso sapiente e raffinato dell'acqua delle fontane essi saturavano l'aria che veniva mandata all'interno degli edifici mediante canali in muratura e ciò contribuiva (e contribuisce tuttora) a mantenerli accettabilmente freschi.*

Un'antica usanza meridionale per difendersi dal vento caldo di scirocco è quella di porre nei battenti delle porte e delle finestre pezzi di lana bagnate: l'aria di infiltrazione (originariamente calda) che attraversa i battenti si arricchisce di vapore proveniente dai panni bagnati e, inumidendosi, si porta a temperatura inferiore a quella esterna.

⁸¹ Nella pratica non tutta l'aria riesce a saturarsi poiché le goccioline non hanno un contatto esteso con tutta la massa dell'aria che attraversa gli ugelli. Ne consegue che il punto finale, 2, è sempre leggermente al di sopra del punto rappresentato nella Figura 160. In ogni caso si ha sempre un incremento sensibile dell'umidità specifica e un decremento della temperatura dell'aria.

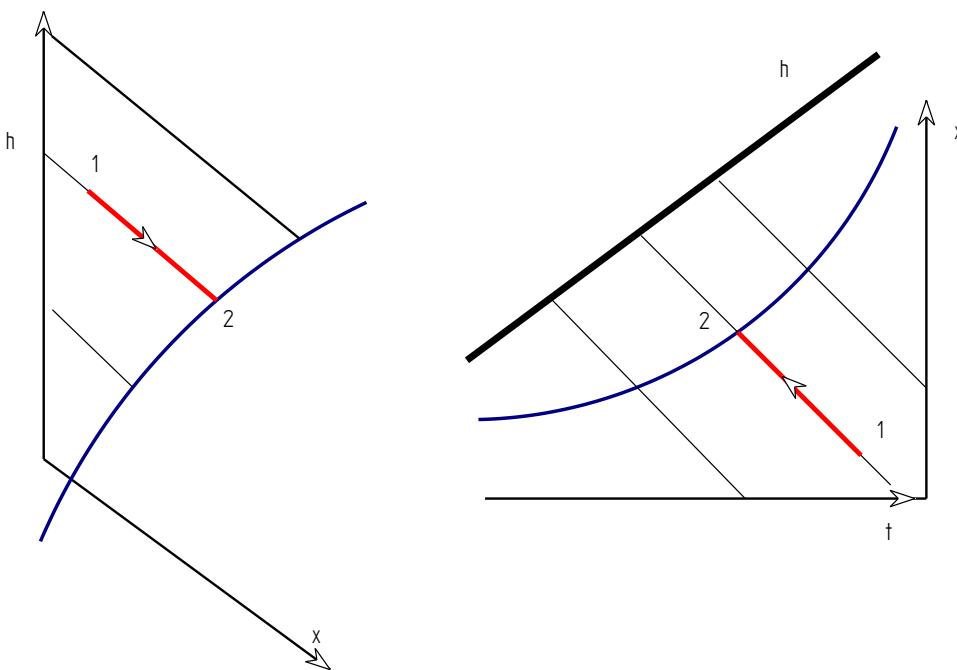


Figura 160: Rappresentazione della saturazione adiabatica dell'aria umida

Allo stesso modo l'antico uso di serbatoi in argilla per custodire l'acqua si giustifica con una saturazione adiabatica dell'aria circostante ottenuta avvolgendo il serbatoio con un panno di lana (più poroso del normale panno di cotone) imbevuto con acqua: questa evaporando nell'aria circostante (se l'umidità relativa è inferiore al 100%) assorbe calore latente di vaporizzazione dal contenuto del serbatoio e quindi raffresca, seppur moderatamente, l'acqua contenuta all'interno.

Quanto detto spiega anche la sensazione di fresco che si ha in campagna o vicino ai giardini: la traspirazione di vapore dalle foglie assorbe calore latente dall'ambiente contribuendo a renderlo più fresco delle zone circostanti e lontane dagli alberi.

La **temperatura di saturazione adiabatica**, t_b , è, per quanto sopra detto, la temperatura raggiunta da una quantità di aria umida quando, con un processo adiabatico verso l'esterno, viene portata a saturazione mediante evaporazione di una certa quantità di acqua che si trovi alla temperatura t_b . Nell'ipotesi di processo adiabatico si può scrivere:

$$h_b = h + (x_b - x)h_{ls} \quad [275]$$

ove h e x sono l'entalpia e l'umidità specifica della miscela prima del trattamento e h_b e x_b sono le analoghe grandezze dopo la saturazione adiabatica, h_b è l'entalpia dell'acqua evaporata a temperatura t_b .

Poiché l'aria nelle condizioni finali si hanno le condizioni di saturazione allora queste sono solo funzioni della temperatura t_b e lo stesso si può dire per l'entalpia del liquido h_r .

Ne segue che t_b è solo funzione di h e x e quindi è una *funzione di stato*.

Tenendo presente le espressioni delle grandezze interessate, la [275] fornisce:

$$x = \frac{1.006(t_b - t_a) + x_b(2501 - 2.364t_b)}{2501 + 1.83t_a - 4.194t_b} \quad [276]$$

9.7 MISURA DELL'UMIDITÀ RELATIVA

Si può dimostrare, utilizzando le equazioni della diffusione e la legge di *Fick*, che la temperatura di saturazione adiabatica coincide (con grande approssimazione) con la temperatura dell'aria in moto turbolento attorno ad un bulbo bagnato di un termometro sul quale si faccia evaporare l'acqua.

Questa temperatura viene detta **a bulbo umido**.

Per contro la temperatura misurata mediante un termometro con bulbo senza garza bagnata viene detta **temperatura a bulbo secco**. Se si considera nella [275] (x_b - x) trascurabile rispetto ad b allora si può dire che $b_b \approx b$ e quindi t_b è la temperatura dell'aria satura alla stessa entalpia dello stato in esame.

Per la misura dell'umidità specifica si utilizza un particolare strumento detto *psicrometro* costituito da due termometri al mercurio posti all'interno di due canne cromate.

Uno dei termometri viene ricoperto da una garza di cotone mentre l'altro resta con bulbo libero. Bagnata la garza di cotone con dell'acqua, si procede a farla evaporare mediante una ventolina che è posta in rotazione da una molla precaricata.

Dopo alcuni minuti di rotazione della ventola e quindi di evaporazione dell'acqua, il termometro con bulbo bagnato si porta in equilibrio con l'aria satura (adiabaticamente, poiché non vi sono scambi con l'esterno per via della protezione delle canne cromate) segnando la *temperatura a bulbo umido* mentre l'altro termometro segna la *temperatura a bulbo asciutto*.

Nelle ipotesi sopra dette di (x_b - x) trascurabile si può allora pensare di utilizzare il diagramma psicrometrico e di individuare il punto ambiente dall'intersezione della retta di saturazione adiabatica (circa isoentalpica passante per il punto di rugiada) e la isoterma a bulbo secco.

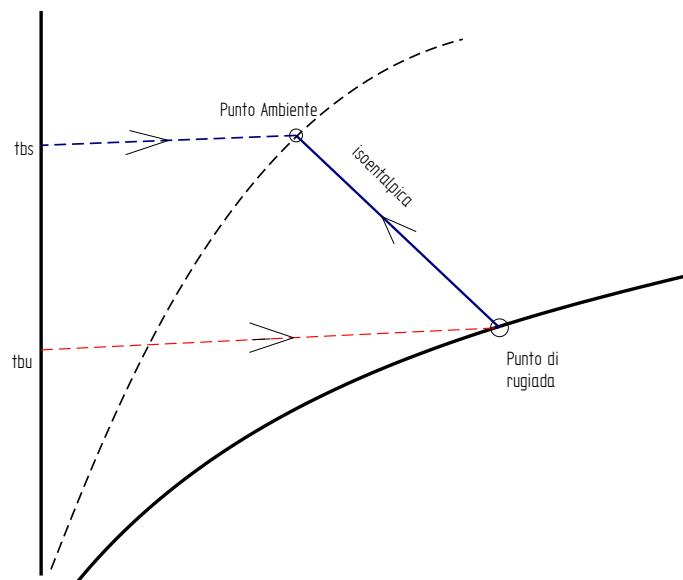


Figura 161: determinazione del punto ambiente mediante uno psicrometro

La procedura di calcolo è schematizzata in Figura 161 mentre lo schema dello psicrometro a ventolina è in Figura 162.

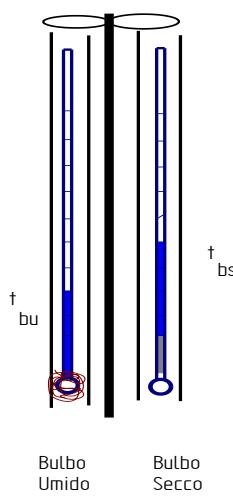


Figura 162: Psicrometro a ventolina

10 TERMOELETTRICITÀ

A completamento di questo volume sulla *Termodinamica Applicata*, vogliamo presentare una applicazione importante che lega gli effetti elettrici e quelli termici e fornisce un importante contributo alla comprensione del fenomeno delle irreversibilità. Prima di procedere alla discussione delle applicazioni vere e proprie dobbiamo introdurre alcuni concetti relativi a tre effetti termoelettrici fondamentali.

10.1 EFFETTO SEEBECK

Se due materiali diversi, A e B come indicato in Figura 163, sono posti a contatto formando due giunzioni e se ciascuna giunzione è posta a temperatura T e T_0 allora ai capi del circuito si sviluppa una f.e.m. data dalla relazione:

$$E = \alpha_{AB}(T - T_0) \quad (277)$$

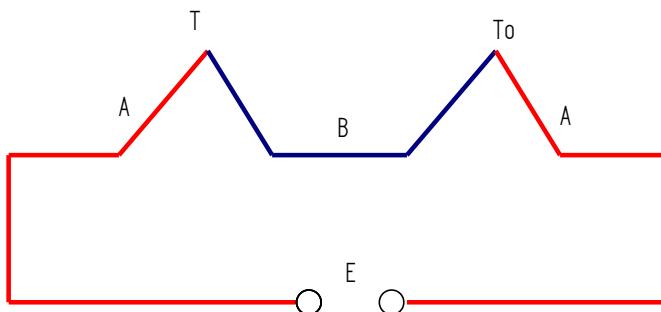


Figura 163: Effetto Seebeck

Il coefficiente α_{AB} è detto *coefficiente di Seebeck relativo* fra i due materiali considerati A e B. La *Termodinamica Irreversibile* (Onsager, Callen) dimostra che è possibile definire i poteri termoelettrici assoluti α_A e α_B di ciascuno dei due materiali dato dal rapporto (*cambiato di segno*) tra il gradiente di potenziale elettrico ed il gradiente di temperatura nel materiale considerato a corrente nulla. Il potenziale termoelettrico assoluto può essere positivo e negativo e risulta, inoltre:

$$\alpha_{AB} = \alpha_A - \alpha_B \quad (278)$$

Il *potere termoelettrico* è definito, in forma differenziale, dalla relazione:

$$\alpha_{AB} = \left. \frac{dE}{dT} \right|_{T_0(\text{costante})} \quad (279)$$

In genere si utilizza un valore medio di α_{AB} nell'intervallo $T \div T_0$, come illustrato in Figura 164. I valori usuali del potere termoelettrico è dell'ordine di 50 $\mu V/K$ per materiali metallici e 200÷300 $\mu V/K$ per i materiali semiconduttori. L'effetto sopra descritto è detto *Effetto Seebeck* e risulta di grandissima importanza nella applicazioni elettroniche e nel campo delle misure termiche. Esso, infatti, rappresenta il legame fra campi termici e fenomeni elettrici.

Scegliendo opportunamente l'intervallo ΔT si può utilizzare un valore medio che è sensibilmente vicino al valore puntuale di α_{AB} e pertanto si può immaginare una legame funzionale lineare che lega ΔT con la forza elettromotrice E che si manifesta ai capi dei morsetti. Se una coppia si mantiene a temperatura nota (*ad esempio* T_0) allora la (277) lega univocamente la E con la T e quindi, dopo una opportuna taratura, mediante un voltmetro sufficientemente sensibile, si può conoscere il valore della temperatura T.

Si osservi che le *termocoppie* non solo risolvono il problema della misura della temperatura senza dover fare ricorso a termometri a fluido di tipo convenzionale, esse consentono anche di avere un segnale elettrico di tipo analogico che può essere utilizzato in campo controllistico (*dispositivi elettromeccanici*) con elevate precisioni e rapidità di risposta.

Oggi le termocoppia sono strumenti standard nel campo delle misure termiche e gli stessi dispositivi di raccolta dati (*Data Logger*) provvedono a correggere le misure con riferimento ad un giunto freddo convenzionale a 0 °C.

Le dimensioni delle termocoppie possono essere davvero piccole potendosi oggi costruire giunzioni con diametri inferiori a 0.2 mm e quindi inseribili in punti di misura tanto piccoli da disturbare molto poco il campo di misura.

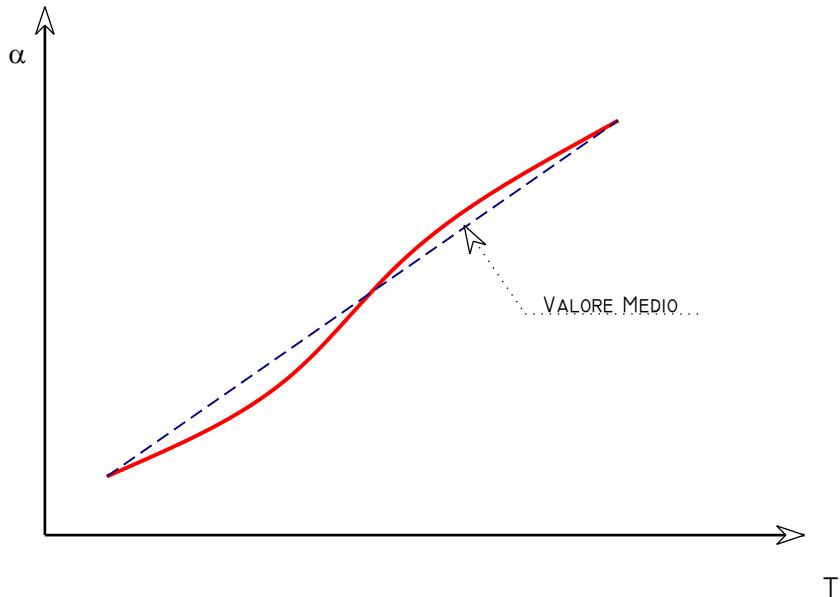


Figura 164: Andamento del potere termoelettrico al variare della temperatura

Le coppie di metalli usate sono *Ferro – Stagno*, *Ferro – Costantana*, ed altre ancora.

10.2 EFFETTO PELTIER

Si consideri adesso il circuito di Figura 165 nel quale le due giunzioni composte dai materiali A e B sono mantenute alle temperature T e T_1 con circuito chiuso e con una corrente circolante I . Si dimostra che allora in corrispondenza delle due giunzioni si ha cessione ed assorbimento di flussi termici dati dalla relazione:

$$|q_P| = |\pi_{AB} I| \quad (280)$$

ove π_{AB} è detto *coefficiente relativo di Peltier* tra i materiali A e B. Le dimensioni di questo coefficiente sono di $[W/A]=[V]$. Il coefficiente di Peltier deve essere valutato alla temperatura del giunto a cui si riferisce.

Anche l'effetto Peltier è reversibile per cui invertendo le polarità della generatore di tensione, e quindi il verso della corrente, si ha l'inversione dei flussi termici.

Fra i coefficienti di Seebeck e quello di Peltier si dimostra (vedi *Onsager*) valere la seguente relazione:

$$\pi_{AB} = \alpha_{AB} T \quad (281)$$

Ove T è la temperatura del giunto considerato. Pertanto l'effetto Peltier si può anche scrivere nella forma:

$$q_P = \alpha_{AB} \cdot T \cdot I = (\alpha_A - \alpha_B) \cdot T \cdot I \quad (282)$$

Si osservi che oltre ai flussi termici di *Peltier* si hanno contemporaneamente i flussi *Joule* (per effetto della resistenza elettrica dei materiali) e *Fourier* (di conduzione termica per effetto della differenza di temperatura fra i due giunti).

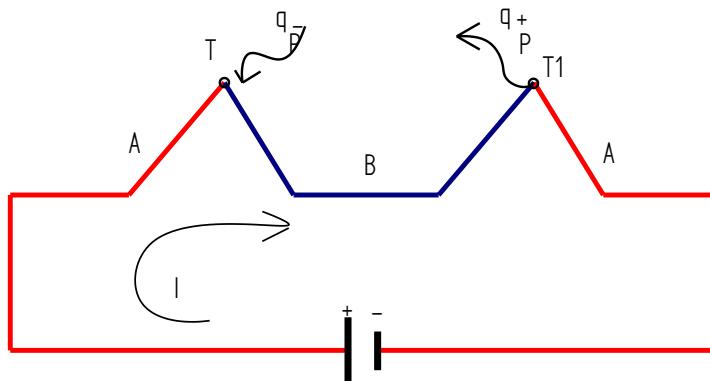


Figura 165: Effetto Peltier

Questo effetto risulta di grande importanza perché consente di costruire dispositivi termoelettrici (*frigoriferi termoelettrici, generatori termici*) di grande importanza nella applicazioni.

10.3 EFFETTO THOMSON

Questo effetto si manifesta quando un conduttore è attraversato da corrente. In esso si sviluppa (*o si assorbe, a seconda del verso della corrente*) una potenza termica data dalla relazione:

$$|dq_T| = \left| \tau I \frac{dT}{dx} dx \right| \quad (283)$$

con τ detto *coefficiente di Thomson* (espresso nel S.I. in $[V/K]$), dT/dx il gradiente di temperatura.

Si dimostra ancora (vedi *Onsager*) che vale la relazione:

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (284)$$

Anche l'effetto *Thomson* è reversibile, come gli altri due effetti sopra indicati.

Si osservi che questo flusso termico è spesso mascherato da quello generato dall'effetto Joule e si somma (con il suo segno) ad esso nelle normali operazioni.

10.4 REFRIGERAZIONE TERMOELETTRICA

Una applicazione interessantissima degli effetti termoelettrici sopra descritti è la refrigerazione per effetto *Peltier* che sta trovando oggi notevoli applicazioni nel campo elettronico ed astronautico.

Consideriamo lo schema di Figura 166 nel quale una coppia di semiconduttori di tipo, rispettivamente p^{82} ed n^{83} (*giustificheremo fra breve il motivo di questa scelta*) uniti in modo da formare due giunti, quello caldo in alto e quello freddo in basso. Il circuito è chiuso e circola una corrente di intensità I alimentata da un generatore di tensione ΔV .

Il bilancio di energia al giunto freddo è dato da:

$$q_P = q_0 + q_i \quad (285)$$

ove si ha:

- q_P calore generato o assorbito per effetto *Peltier*;
- q_0 calore assorbito al giunto freddo,

⁸² Un semiconduttore di tipo p è drogato con elementi positivi e quindi si hanno lacune elettriche positive disponibili.

⁸³ Un semiconduttore di tipo n è drogato con elementi negativi e quindi si hanno elettroni liberi che sono caricati negativamente.

- q_i calore generato internamente per effetto Joule e per conduzione termica fra i giunti.

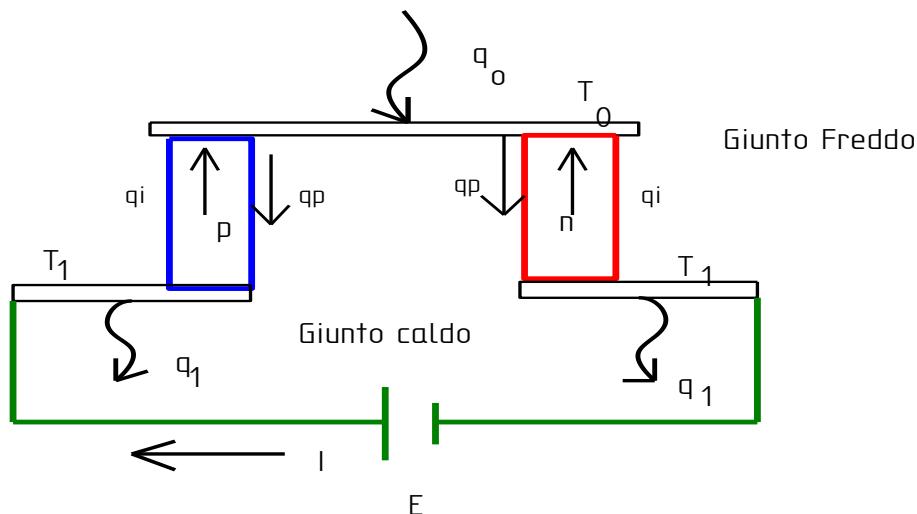


Figura 166: Schema di un frigorifero termoelettrico

Il calore interno può essere esplicitato dalla relazione:

$$q_i = K(T_1 - T_0) + 0.5RI^2 \quad (286)$$

ove si è supposto, per semplicità (*ma con buona approssimazione*) che il calore prodotto per effetto Joule si suddivida in parti eguali verso i due giunti. Nella precedente relazione K è la trasmittanza termica totale che dipende dai materiali utilizzati per i due componenti p ed n .

Inoltre R è la resistenza elettrica totale del circuito. Sostituendo le espressioni del calore di Peltier data dalla (282) nella (285) si ha:

$$q_0 = (\alpha_p - \alpha_n)T_0I - [K(T_1 - T_0) + 0.5RI^2] \quad (287)$$

Questo è l'*effetto frigorifero* prodotto da questo circuito. Esso dipende dai materiali (tramite α_{pn}) e dalle loro proprietà termofisiche (K) ed elettriche (R). Di un frigorifero si suole calcolare l'efficienza frigorifera definita dal rapporto fra l'effetto frigorifero ottenuto e la potenza elettrica impegnata, cioè:

$$\varepsilon = \frac{q_0}{P} \quad (288)$$

Osserviamo ora che la caduta di tensione nel circuito è la somma della caduta ohmica e di quella per effetto Seebeck, cioè si ha:

$$\Delta V = \alpha_{pn}(T_1 - T_0) + RI \quad (289)$$

Pertanto la potenza elettrica spesa vale:

$$P = \Delta V \cdot I = \alpha_{pn}(T_1 - T_0)I + RI^2 \quad (290)$$

L'efficienza frigorifera risulta allora data dal rapporto (per la (287) e la (290) sopra scritte):

$$\varepsilon = \frac{\alpha_{pn}T_0I - K(T_1 - T_0) - 0.5RI^2}{\alpha_{pn}(T_1 - T_0)I + RI^2} \quad (291)$$

Questa relazione è interessante poiché ci consente di osservare che in assenza di perdite irreversibili dovute alla *conduzione termica* e all'effetto Joule avremmo ottenuto una efficienza pari a:

$$\varepsilon = \frac{\alpha_{pn}T_0I}{\alpha_{pn}(T_1 - T_0)I} = \frac{T_0}{T_1 - T_0}$$

che è l'efficienza massima ottenibile da un ciclo di Carnot inverso. Le irreversibilità, quindi, riducono l'effetto frigorifero e quindi occorre ridurle al massimo. In pratica si può dimostrare che occorre massimizzare il parametro:

$$z = \frac{\alpha_{pn}^2}{KR} \quad (292)$$

detto *figura di merito* della coppia di materiali utilizzati. Si osservi come in questo rapporto siano comprese sia le proprietà termoelettriche (α_{pn}) che quelle elettriche (R) e termiche (K). Attualmente sono disponibili materiali aventi figura di merito pari a $z=0.003\text{ K}^{-1}$ ed aventi le seguenti caratteristiche:

- potere termoelettrico assoluto: $\alpha=0.00021\text{ V/K}$
- resistività elettrica. $\rho=0.00001\text{ }\Omega\text{m}$
- conducibilità termica: $\lambda=1.5\text{ W/(mK)}$.

Si tratta di leghe di *bismuto – tellurio – antimonio* per gli elementi di tipo *p* e di *bismuto – tellurio – selenio* per gli elementi di tipo *n*.

In Figura 167 si ha un abaco che indica l'andamento dell'efficienza frigorifera ϵ in funzione della differenza di temperatura (T_1-T_0) in ascissa e della figura di merito z (assumendo che la temperatura del giunto caldo sia pari a quella atmosferica $T_1=300\text{ K}$).

Come si può osservare per una figura di merito $z=0.003\text{ K}^{-1}$ si possono avere efficienze comprese fra 2 e 4 per ΔT compresi fra 10 e 20 °C.

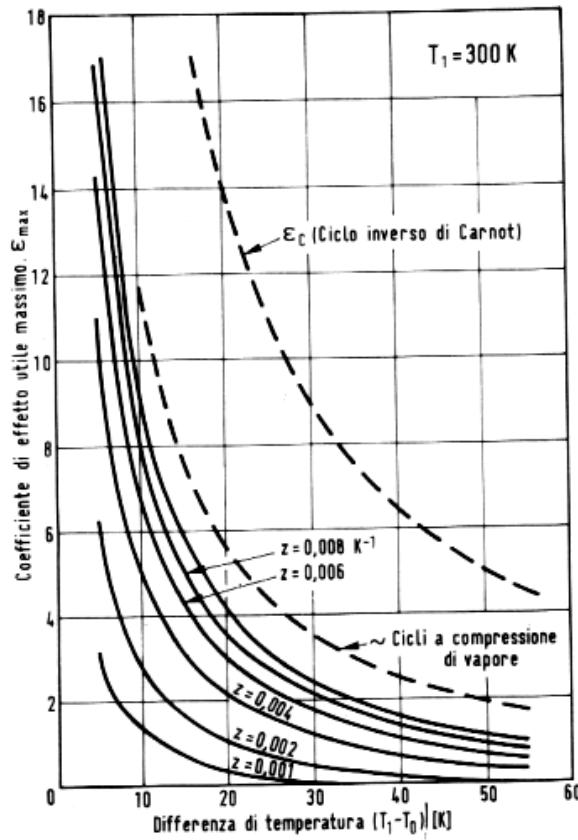


Figura 167: Efficienza di frigorifero termoelettrico in funzione delle figure di merito

Questi valori sono del tutto comparabili a quelli dei frigoriferi a compressione di vapori saturi ma con l'indubbio vantaggio di non avere organi meccanici in movimento e quindi di potere avere effetti frigoriferi anche in assenza di gravità o in condizioni operative di particolare disagio. In Figura 168 si ha lo schema costruttivo di un frigorifero ad effetto Peltier.

Ecco spiegato, quindi, l'interesse di questo dispositivo per applicazioni aeronautiche e spaziali e in questi ultimi anni anche per alcune applicazioni elettroniche.

Sono infatti disponibili (*ad un costo contenuto di circa 5 €/W*) piccoli frigoriferi Peltier da applicare al di sopra di microprocessori per mantenerli a temperatura accettabile.

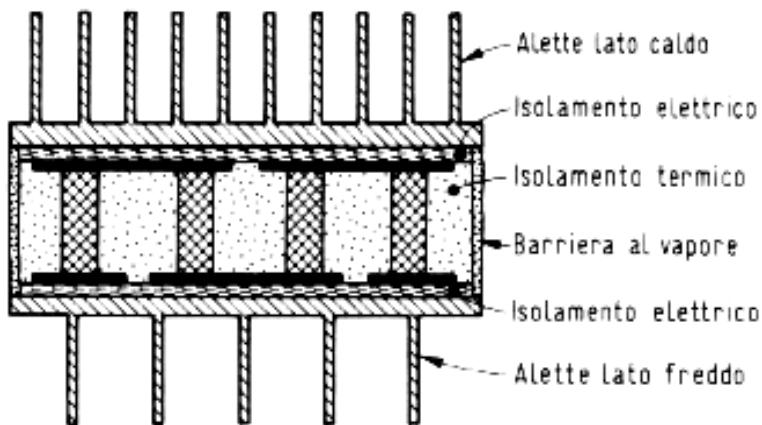


Figura 168: Schema costruttivo di un frigorifero Peltier

Questi componenti, infatti, presentano forti dissipazioni termiche (*20÷90 W per una superficie di scambio effettiva di qualche cm²*) e richiedono un accoppiamento con opportuni sistemi di dispersione.

Soltamente si utilizzano le piastre con alette di alluminio ma per potenze specifiche elevate queste possono non essere sufficienti.

Inoltre se manca la circolazione dell'aria le piastre alettate non possono lavorare correttamente (*vedi computer portatili*).

Quando si vuole ottenere un raffreddamento certo e maggiore che ne casi normali le piastre Peltier sono una valida alternativa.

10.5 GENERATORI TERMO ELETTRICI

Una seconda applicazione interessante è quella del generatore termoelettrico che si differenzia dalla cellule fotovoltaiche per il fatto che possono utilizzare calore e non radiazione solare.

In Figura 169 si ha lo schema elettrico di un generatore termoelettrico formato da giunti di materiali di tipo *p* ed *n* collegati su un carico *r*.

Il giunto caldo assorbe la potenza termica q_e mentre il giunto freddo cede (*cioè è raffreddato esternamente*) la potenza termica q_c . Con riferimento ai versi dei flussi segnati si ha il seguente bilancio al giunto caldo:

$$q_e + q_j = q_p + q_{cond} \quad (293)$$

Il flusso di Peltier vale al giunto caldo:

$$q_p = \alpha_{pn} IT_1 \quad (294)$$

e al giunto freddo:

$$|q_p| = \alpha_{pn} IT_2 \quad (295)$$

Con il solito ragionamento di flusso Joule diviso in due fra giunto caldo e giunto freddo, la (293) diviene:

$$q_p + K(T_1 - T_2) = q_e + 0.5RI^2 \quad (296)$$

ove K indica la trasmittanza termica ed R la resistenza dei giunti.

Isolando il termine q_e che è la potenza termica esterna fornita si ha:

$$q_e = \alpha_{pn} IT_1 + K(T_1 - T_2) - 0.5RI^2 \quad (297)$$

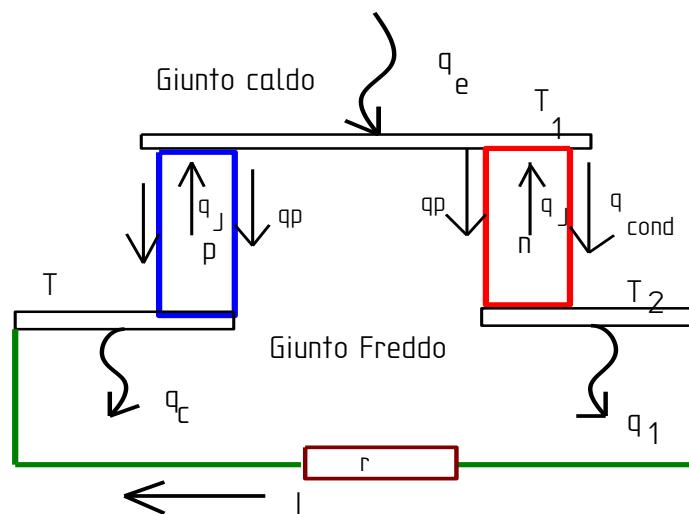


Figura 169: Schema di un generatore termo elettrico

La potenza elettrica ceduta al carico r vale:

$$P = rI^2 \quad (298)$$

e pertanto il rendimento di trasformazione di questo generatore, dato dal rapporto fra la potenza elettrica ottenuta e quella termica spesa, vale:

$$\eta = \frac{P}{q_e} = \frac{rI^2}{\alpha_{pn}IT_1 + K(T_1 - T_2) - 0.5RI^2} \quad (299)$$

La corrente che circola nel circuito vale:

$$I = \frac{E}{R+r} = \frac{\alpha_{pn}(T_1 - T_2)}{R+r} \quad (300)$$

Si dimostra che per ottenere il massimo trasferimento di potenza debbono essere eguali la resistenza interna (R) e quella del carico r (*carico adattato*). Anche per questi dispositivi si definisce una nuova *figura di merito* data dal rapporto:

$$z' = \frac{\alpha_{pn}}{KR} \quad (301)$$

Per i generatori che è possibile costruire oggi si hanno valori compresi fra $0.002 \div 0.004 \text{ K}^{-1}$.

Il rendimento del generatore in funzione della figura di merito è dato in Figura 170 con temperatura del giunto freddo sempre pari a quella ambiente (300 K).

Al crescere della temperatura del giunto caldo e per figure di merito pari a 0.003 K^{-1} si ha un rendimento dell'ordine di $0.15 \div 0.20$.

Si tratta di valori interessanti e del tutto paragonabili a quelli ottenuti con buone celle fotovoltaiche.

Come si vede, anche senza fluido di lavoro circolante nel dispositivo, si ha sempre un rendimento effettivo di gran lunga inferiore rispetto a quello ottenibile con un ciclo di *Carnot*.

Anche per i dispositivi elettrici vale la 2° Legge della Termodinamica!

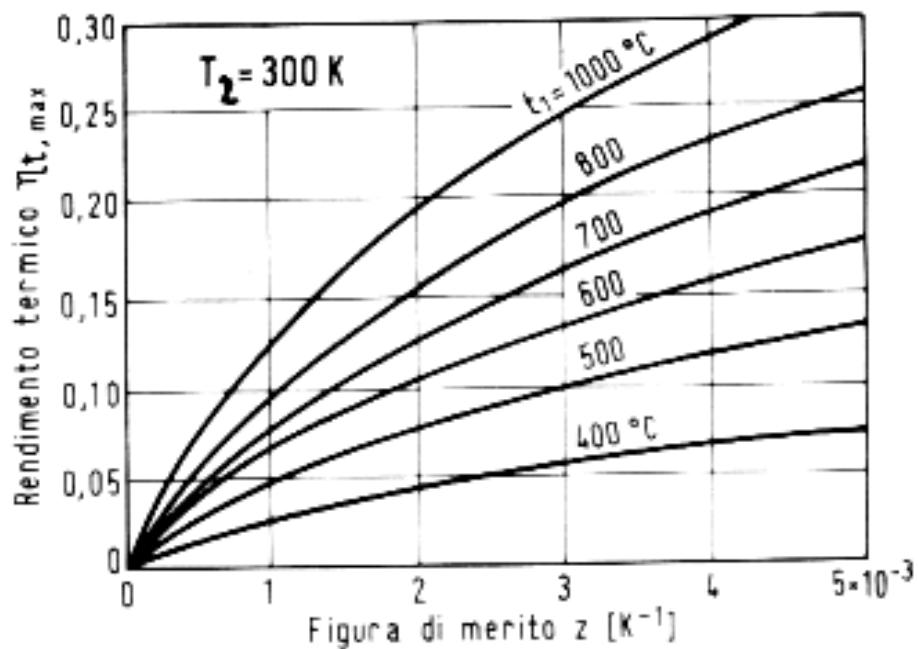


Figura 170: Rendimento dei generatori termoelettrici

11 BIBLIOGRAFIA

Testi fondamentali

1. G. CAMMARATA: "Fisica Tecnica Ambientale", Dispense A.A. 2001/2002, Facoltà di Architettura, Siracusa.
2. G. CAMMARATA: "Impianti Termotecnici" Vol. 1 ÷ 3, Dispense A.A. 2004-2005, Facoltà di Ingegneria di Catania.
3. G. CAMMARATA: "Complementi di Impianti Termotecnici", Volume unico, A.A. 2005-2005, Facoltà di Ingegneria di Catania
4. G. CAMMARATA: "Impianti Tecnici Edili" Vol. 1 e 2, Dispense A.A. 2005-2006, Facoltà di Architettura, Siracusa.
5. G. CAMMARATA: "Climatologia dell'ambiente costruito", Vol. I e II, Dispense A.A. 1999/2000, Facoltà di Architettura, Siracusa.
6. A. CAVALLINI – L. MATTAROLO: "Termodinamica Applicata" . Ed. CLEUP Padova
7. Y. A. CENGEL: "Termodinamica e Trasmissione del Calore", Mc. Graw Hill, 1998
8. M. FELLI: "Lezioni di Fisica Tecnica" . Vol. 1. Ed. ESA
9. A. SELLERIO: "Fisica Tecnica", Vol. I e II, Ed. Pezzino, Palermo
10. H. CALLEN : "Termodinamica", Ed. Tamburini
11. Y. ZEMANSKY: "Calore e Termodinamica", Ed. Zanichelli
12. A. CAVALLINI, M. SOVRANO: "Gasdinamica", Patron Editore, Padova
13. A BONACINA - A CAVALLINI – L MATTAROLO: "Trasmissione del Calore". CLEUP. Padova
14. GUGLIELMINI - PISONI : "Elementi di Trasmissione del Calore ". Ed. VESCHI
15. MASTRULLO – MAZZEI - NASO - VANOLI: "Fondamenti di trasmissione del calore". Ed. Liguori Napoli. Vol. 1 per la teoria e Vol. 2 per le esercitazioni.
16. L. C. THOMAS: "Fundamentals of heat transfer". Ed. Prentice Hall Inc.
17. M JACOB: "Heat Transfer", Vol. 1, N.Y., 1949.
18. A. SACCHI – G. CAGLIERIS : "Climatizzazione", UTET 1977
19. A. BADAGLIACCA: "Fondamenti di trasmissione del calore", Aracne, 1997
20. H. BUCKIUS: "Fundamentals of Engineering Thermodynamics", Mc Graw Hill
21. MORAN-SHAPIRO: "Fundamentals of Engineering Thermodynamics", J. Wiley e Son
22. MYERS: "Engineering Thermodynamics", Prentice Hall
23. J.A. DUFFIE – W.A. BECKMAN: "Solar Engineering of thermal processes", J. Wiley, 1991
24. CADZOW, MARTENS: "Discrete time and computer control systems", Prentice Hall, 1970.
25. ASHRAE: "Fundamentals", cap. 26. 1981 e seguenti: 1985,1989,1993
26. AICARR: "Mini Guida CARR", Vol 1, Milano 1998

INDICE GENERALE

1	<u>UNITÀ DI MISURA E SISTEMI DI UNITÀ DI MISURA</u>	4
1.1	CONVERSIONE DELLE UNITÀ DI MISURA PIÙ RICORRENTI	5
1.2	COSTANTI FISICHE NOTEVOLI ED UNIVERSALI	6
1.3	VALORI COMUNI DI ALCUNE PROPRIETÀ TERMOFISICHE DEI CORPI	7
2	<u>INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA CLASSICA</u>	8
2.1	GRANDEZZE MICROSCOPICHE E MACROSCOPICHE	10
2.1.1	LA TRASFORMAZIONE TERMODINAMICA	10
2.1.2	GRANDEZZE TERMODINAMICHE INTERNE ED ESTERNE	10
2.2	CENNI STORICI DELLA TERMODINAMICA CLASSICA	12
2.3	IL SISTEMA TERMODINAMICO	14
2.4	EQUAZIONE DELL'ENERGIA PER I SISTEMI APERTI	16
2.4.1	GRANDEZZE SPECIFICHE	16
2.4.2	FORME DI ENERGIA FONDAMENTALI	16
	Energia Cinetica:	17
	Energia Potenziale	17
	Energia Termica	17
	Lavoro Termodinamico	17
	Energia Elettrica	17
	Energia Chimica	18
	Energia di Flusso	18
2.4.3	EQUAZIONE DI BILANCIO PER UN SISTEMA APERTO	18
2.5	EQUAZIONE DELL'ENERGIA PER I SISTEMI APERTI	19
2.6	EQUAZIONE DELL'ENERGIA PER I SISTEMI CHIUSI	21
2.7	EQUAZIONE DELL'ENERGIA PER I SISTEMI ISOLATI	21
2.8	EQUAZIONE DELL'ENERGIA PER SISTEMI APERTI STAZIONARI	22
2.9	TRASFORMAZIONI REVERSIBILI	23
2.10	IL FLUIDO IDEALE	26
	Equazione elasto-termometrica	26
	Equazione energetico - calorimetrica	26
	Lavoro nelle trasformazioni adiabatiche	27
	Calore scambiato lungo una isobara	28
	Calcolo delle grandezze di scambio	28
	Relazione di Mayer per i Fluidi ideali	28
	Calore specifico in una politropica	28
3	<u>PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA</u>	30
3.1	POTENZIALI TERMODINAMICI: ENERGIA INTERNA, ENTALPIA	30
3.2	LAVORO TERMODINAMICO	31
3.3	IL LAVORO TECNICO	32
3.4	PIANO TERMODINAMICO DI CLAPEYRON	33
4	<u>SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA</u>	35
4.1	ENUNCIATI DI KELVIN, CLAUSIUS, CARNOT, DUHEM	35

	Enunciato di Clausius	35
	Enunciato di Kelvin	36
	Enunciato di Carnot	36
	Enunciato di Duhem	36
4.1.1	ENUNCIATO DI CLAUSIUS	36
4.1.2	ENUNCIATO DI KELVIN	36
4.1.3	ENUNCIATO DI CARNOT	37
	Irreversibilità negli scambi termici	38
	Irreversibilità negli scambi di lavoro	39
4.1.4	ENUNCIATO DI DUHEM	40
4.2	SCALA ASSOLUTA E TERMODINAMICA DELLA TEMPERATURA	40
4.3	ENTROPIA E SUO SIGNIFICATO FISICO	41
4.3.1	ENUNCIATO DI PERRIN E LONGEVIN E LEGGE DI POTIER E PELLAT	46
	Il calore interno	46
	Principio della massima entropia	47
	Esperienza di Potier e Pellat	48
4.3.2	PROCESSI INTERNAMENTE REVERSIBILI ED INTERNAMENTE IRREVERSIBILI	50
4.4	NUOVA DEFINIZIONE DI TEMPERATURA E PRESSIONE	51
	La Temperatura	51
	La Pressione	53
4.5	ESPRESSIONE DELL'ENTROPIA PER SISTEMI NON ISOLATI	54
4.5.1	SISTEMI CHIUSI (A CONTROLLO DI MASSA)	54
	Serbatoi reversibili di calore	55
	Serbatoi reversibili di lavoro	55
4.5.2	SISTEMI APERTI (A CONTROLLO DI VOLUME)	56
4.6	PRODUZIONE DI ENTROPIA NEI PROCESSI NATURALI	57
4.6.1	SCAMBIO DI CALORE FRA SORGENTE E SISTEMA CON DIFFERENZA DI TEMPERATURA FINITA	57
4.6.2	FLUSSO ADIABATICO DI UN FLUIDO REALE (CON ATTRITO)	59
4.6.3	SECONDO ASSIOMA DI KARATHEODORY	61
4.7	CONFRONTO FRA TERMODINAMICA CLASSICA E IRREVERSIBILE	61
	Strutture dissipative	62
	Biforcazioni	62
4.7.1	INFLUENZA DEL RUMORE AMBIENTALE	65
4.8	AUTO ORGANIZZAZIONE NEI SISTEMI COMPLESSI	65
	Autorganizzazione	66
4.8.1	ISOMORFISMO	67
	Attrattori	67
	Risonanza	67
	Membrane semipermeabile	67
	Benessere delle parti e del tutto	67
	Differenziazioni delle diversità interattive	67
	Strutture frattali (<i>autosimilarità</i>)	67
	Autonomia interattiva	67
	Collegamenti e forma flessibili	68
	Messaggeri, trasmettitori rappresentativi	68
	Stabilità mediante fluttuazione	68
	Dissipazione di energia bloccata	68
	Aumento della produzione di <i>entropic drift</i>	68
	Ritmi, cicli, vibrazioni	68
	Balzi evolutivi improvvisi, emergenze	68
	Dipendenza sensitiva	68
	Conferme delle novità	68
	Feedback autoriferito	68

Direzione della coevoluzione	69
Ipercicli	69
Conclusioni	69
4.9 ENTROPIA PER I GAS IDEALI	69
4.10 ENTROPIA NEL CAMBIAMENTO DI FASE	70
4.11 PIANO TERMODINAMICO DI GIBBS	70
4.11.1 SIGNIFICATO DELLA SOTTOTANGENTE NEL PIANO (T,S)	71
4.12 PIANO DI MOLLIER O ENTALPICO	73
4.13 PROCESSI ISOENTROPICI E ADIABATICI	74
Espansione isoentropica e reale	74
Compressione isoentropica e reale	75
4.14 EQUAZIONI DI MAXWELL	75
4.15 FORME DIFFERENZIALI DELL'ENTROPIA	78
4.16 FORMA DIFFERENZIALE DELL'ENERGIA INTERNA	78
4.17 FORMA DIFFERENZIALE DELL'ENTALPIA	79
4.18 RELAZIONE DI MAYER GENERALIZZATA	79
4.19 STUDIO ELASTO-TERMOMETRICO E ENERGETICO-CALORIMETRICO DEI CORPI	80
Esempio di studio Energetico – Calorimetrico	81
5 EXERGIA	84
5.1 EXERGIA DI UN SISTEMA APERTO STAZIONARIO	85
Caso dei sistemi chiusi	86
Caso di sistemi senza scambi di energia con l'esterno	87
5.2 TEOREMA DI GOUY STODOLA	87
5.3 COSTRUZIONE DI BOSNIAKOVIC PER L'EXERGIA	88
5.4 RENDIMENTO EXERGETICO DI ESPANSIONE	89
5.5 RENDIMENTO EXERGETICO DI COMPRESSIONE	90
5.6 IL FATTORE DI QUALITÀ, FQ	91
5.7 ESPRESSIONI DEI RENDIMENTI ENERGETICI ED EXERGETICI	91
6 I FLUIDI REALI	93
Equazione di Van der Waals	95
Equazione di Beattie - Bridgeman	96
Equazione di Benedict – Webb - Rubin	97
Equazione del Viriale	97
Equazione di Dietirici	97
6.1 ESPERIENZA DI JOULE - THOMPSON	97
7 I VAPORI SATURI	101
7.1.1 EQUAZIONI DI MAXWELL APPLICATE AI CAMBIAMENTI DI STATO	102
7.1.2 CALORE LATENTE	103
7.1.3 CALORE TOTALE DI VAPORIZZAZIONE E SURRISCALDAMENTO	104
7.1.4 TITOLO DEL VAPORE	104
7.1.5 ESPRESSIONE DI δQ PER UN VAPORE SATURO	106
7.1.6 CURVA DI INVERSIONE	107
7.2 CURVA DI ANDREWS NEL PIANO DI MOLLIER	108
8 MACCHINE TERMICHE	111

8.1	RENDIMENTI IDEALI E REALI	111
8.1.1	RAPPORTO DEI LAVORI	112
8.2	LA MACCHINA A VAPORE (CICLO RANKINE)	113
8.2.1	IL CICLO TERMODINAMICO IDEALE	114
8.2.2	CONSUMO SPECIFICO DI VAPORE	116
8.2.3	COMPONENTI DELLE CENTRALI TERMICHE A VAPORE	117
	La Caldaia	117
	La Turbina a vapore	118
	Condensatore	120
	Pompe di alimentazione in caldaia	120
8.2.4	CICLO HIRN	120
8.2.5	CICLI RIGENERATIVI	123
8.2.6	CICLI A SPILLAMENTO	124
8.2.7	COMBUSTIBILI UTILIZZATI NEGLI IMPIANTI A VAPORE	126
8.3	FUNZIONAMENTO DEI GENERATORI DI CALORE	126
	Temperatura teorica di combustione	129
	Rendimenti e Perdite	129
8.3.1	CICLI COMBINATI E COGENERATIVI	130
	Impianti a derivazione e condensazione	130
8.3.2	IMPIANTI A CONTROPRESSIONE	132
8.3.3	DIAGRAMMA DI SUNKEY	133
	Perdite per combustione adiabatica nel generatore	133
	Perdite nello scambio di calore fumi – acqua nel generatore termico	134
	Perdite per lo scarico dei fumi al camino	134
	Perdite per espansione non isoentropica del vapore nella turbina	135
	Perdite nel condensatore	136
8.4	MOTORI ENDOTERMICI	136
8.4.1	CICLO OTTO	136
	Ciclo Termodinamico	137
8.4.2	CICLO DIESEL	139
	Ciclo Termodinamico	140
8.4.3	CICLO SABATHE '	144
8.4.4	COMBUSTIBILI UTILIZZATI DAI DIESEL	146
8.5	IL CICLO JOULE - BRYTON	146
	Rapporto dei lavori e Backwork ratio	149
8.5.1	CICLI JOULE - BRYTON CON TRASFORMAZIONI NON ISOENTROPICHE	152
	Rapporto dei lavori per cicli non isoentropici	154
8.5.2	CICLI JOULE – BRYTON RIGENERATIVI	155
	Ciclo J-B con trasformazioni non isoentropiche e rigenerazione termica	157
8.5.3	IMPIANTI DI TERRA CON TURBINE A GAS HEAVY DUTY	161
8.5.4	COMBUSTIBILI UTILIZZATI DALLE TURBINE A GAS	161
8.5.5	POSSIBILITÀ DI COGENERAZIONE DELLE TURBINE A GAS	162
8.6	LA MACCHINA DI CARNOT A CICLO INVERSO	164
8.7	MACCHINA FRIGORIFERA A COMPRESSEIONE DI VAPORI	165
8.7.1	IMPIANTI FRIGORIFERI	170
	Impianti Frigoriferi a ciclo Joule – Bryton inverso	170
8.7.2	LAMINAZIONE	172
	Valvola Termostatica	172
8.7.3	FLUIDI FRIGORIGENI	173
	Il Problema dell'Ozono	174
	Rilascio dei CFC in ambiente	175
	Caratteristiche Termofisiche dei Fluidi Frigorigeni	176
8.8	MACCHINE FRIGORIFERE AD ASSORBIMENTO	181
8.8.1	FUNZIONAMENTO DELLA MACCHINA AD ASSORBIMENTO	182

8.9	RICHIAMI DI TERMODINAMICA DELLE SOLUZIONI	183
8.10	PROGETTO DI UN IMPIANTO AD ASSORBIMENTO	184
8.11	DETERMINAZIONE DEL CICLO AD ASSORBIMENTO	189
8.12	POMPA DI CALORE E SUE APPLICAZIONI	189
9	<u>PSICROMETRIA</u>	191
	Legge di Gibbs-Dalton	191
	Legge di Amagat - Leduc	191
9.1	PARAMETRI FONDAMENTALI PER L'ARIA UMIDA	191
	Umidità Specifica Associata	191
	Umidità Relativa	191
	Grado Igrometrico	192
	Entalpia dell'Aria Umida	192
	Volume totale dell'Aria Umida	193
9.2	DIAGRAMMA PSICROMETRICO	193
9.3	MISCELA DI DUE CORRENTI D'ARIA	196
9.4	RISCALDAMENTO DI UN FLUSSO DI ARIA UMIDA	197
9.5	RAFFREDDAMENTO DI UN FLUSSO D'ARIA	197
9.5.1	DEUMIDIFICATORI A BATTERIE A LETTATE A SATURAZIONE	199
	E' nota la temperatura media del refrigerante e si deve determinare t_s	203
	E' nota la temperatura t_s e si deve determinare la temperatura del refrigerante	204
9.6	SATURAZIONE ADIABATICA CON ACQUA FREDDA	204
9.7	MISURA DELL'UMIDITÀ RELATIVA	206
10	<u>TERMOELETTRICITÀ</u>	208
10.1	EFFETTO SEEBECK	208
10.2	EFFETTO PELTIER	209
10.3	EFFETTO THOMSON	210
10.4	REFRIGERAZIONE TERMOELETTRICA	210
10.5	GENERATORI TERMO ELETTRICI	213
11	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	216
	Testi fondamentali	216

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1: Rappresentazione di un sistema termodinamico	15
Figura 2: Schematizzazione del lavoro termodinamico.	17
Figura 3: Sistema Aperto – Condizioni di scambio	20
Figura 4: Esempio di trasformazione non reversibile	24
Figura 5: Rappresentazione delle trasformazioni reversibili e irreversibili.	24
Figura 6: Trasformazioni reversibili e irreversibili	25
Figura 7: Trasformazioni che dipendono dal percorso	31
Figura 8: Lavoro tecnico di un sistema termodinamico	32
Figura 9: Lavoro ideale nel piano di Clapeyron	34
Figura 10: Lavoro tecnico nel piano di Clapeyron	34
Figura 11: Trasformazione con ciclica di calore in lavoro	37
Figura 12: Rappresentazione della Macchina di Carnot	37
Figura 13: Confronto fra ciclo di Carnot e ciclo a infinite sorgenti	42
Figura 14: Trasmissione di calore fra due sistemi	45
Figura 15: Esempio di scambio positivo di calore interno	46
Figura 16: Esperienza di Potier - Pellat	49
Figura 17: Esempio di sistema isolato formato da 4 sottosistemi	51
Figura 18: Verifica del concetto di temperatura	52
Figura 19: Verifica del concetto di pressione	54
Figura 20: Produzione di entropia per differenza di temperatura	58
Figura 21: Produzione di entropia nel moto dei fluidi reali	60
Figura 22: Rappresentazione nel piano (p,v) di una trasformazione irreversibile	61
Figura 23: Esempio di biforcazioni successive	63
Figura 24: Esempio di biforcazioni primarie successive	64
Figura 25: Schematizzazione di un circuito a circolazione naturale	64
Figura 26: Andamento degli attrattori per protestabili (sinistra) e instabili (destra)	65
Figura 27: Celle di Bénard	66
Figura 28: Piano di Gibbs	71
Figura 29: Andamento delle isocore e delle isobare nel piano (T,s)	71
Figura 30: Rappresentazione di un ciclo di Carnot nel piano (Ts)	72
Figura 31: Andamento delle trasformazioni nel piano di Gibbs	72
Figura 32: Significato della sottotangente nel piano (Ts)	72
Figura 33: Rappresentazione della Legge di Mayer sul piano (Ts)	73
Figura 34: Piano entalpico di Mollier	73
Figura 35: Calcolo della temperatura nel piano di Mollier	73
Figura 36: Espansione ideale e reale	74
Figura 37: Compressione ideale e reale	75
Figura 38: Exergia di una massa a temperatura T_1	84
Figura 39: Sistema termodinamico stazionario	86
Figura 40: Costruzione di Bosniakovic	89
Figura 41: Espansione ideale e reale nel piano (h,s)	89
Figura 42: Costruzione di Bosniakovic per il rendimento exergetico	90
Figura 43: Costruzione di Bosniakovic per il rendimento exergetico di compressione	90
Figura 44: Andamento del Fattore di Carnot	91
Figura 45: Curve di Amagat per i gas reali	93
Figura 46: Curve di Amagat per alcuni gas reali	94
Figura 47: Curve di Amagat per valori delle grandezze ridotte	94
Figura 48: Isoterme di Van der Waals	96
Figura 49: Esperienza di Joule - Thompson	98
Figura 50: Andamento delle curve isoentalpiche	98
Figura 51: Vapori saturi nel piano (pv)	101

Figura 52: Calcolo del titolo del vapore	104
Figura 53: Curve isotitolo nel piano (pv)	105
Figura 54: Curva di Andrews nel piano (Ts)	106
Figura 55: Espressione di δQ per un vapore saturo	106
Figura 56: Curva di inversione dei vapori saturi	107
Figura 57: Piano di Mollier	108
Figura 58: Rapporto dei rendimenti in funzione del Rapporto Lavori	112
Figura 59: Curva di Andrews per il vapore d'acqua	113
Figura 60: Ciclo di Carnot con vapore saturo	115
Figura 61: Ciclo delle macchine a vapore di Rankine	115
Figura 62: Ciclo Rankine nel piano (Ts)	116
Figura 63: Confronto fra il ciclo Rankine e il ciclo di Carnot	116
Figura 64: Layout di una caldaia di potenza per grandi centrali	118
Figura 65: Schema di una turbina a vapore	119
Figura 66: Turbina a vapore aperta	119
Figura 67: Turbina a vapore ad anelli contrapposti	120
Figura 68: Spostamento del punto D verso sinistra al crescere della pressione in caldaia	121
Figura 69: Ciclo Hirn nel piano (T,s)	122
Figura 70: Ciclo Hirn con due surriscaldamenti	122
Figura 71: Ciclo Rankine con rigenerazione termica	123
Figura 72: Layout di un ciclo Hirn con 4 spillamenti	124
Figura 73: Cicli a spillamento	125
Figura 74: Bilancio energetico per un generico recuperatore di calore	125
Figura 75: Sistema termodinamico di un generatore	127
Figura 76: Bilancio energetico per un generatore	128
Figura 77: Ciclo a vapore a derivazione e condensazione	131
Figura 78: Schema di un impianto a vapore con turbina in contropressione	131
Figura 79: Schema di un impianto a contropressione con due turbine e due livelli di scarico vapore	132
Figura 80: Schema di un sistema cogenerativo con turbina a vapore a contropressione per reti di teleriscaldamento	132
Figura 81: Cicli Hirn con un solo surriscaldamento	133
Figura 82: Layout del ciclo Hirn ai fini del calcolo delle perdite	134
Figura 83: Diagramma di Sunkey per un ciclo Hirn	135
Figura 84: Ciclo Otto nel piano (p,v)	137
Figura 85: Ciclo Otto per motori a benzina	138
Figura 86: Ciclo Otto reale nel piano (p,v)	139
Figura 87: Ciclo Diesel nel piano (p,v)	140
Figura 88: Ciclo ideale Diesel	141
Figura 89: Confronto fra ciclo Otto e Diesel a pari rapporto di compressione	142
Figura 90: Confronto fra i cicli Otto e Diesel a pari rapporto di compressione nel piano (p,v)	142
Figura 91: Confronto fra i cicli Otto e Diesel a pari temperatura massima	143
Figura 92: Confronto fra i cicli Otto e Diesel a pari temperatura massima nel piano (p,v)	143
Figura 93: Ciclo Diesel reale nel piano (p,v)	144
Figura 94: Ciclo Sabathè nel piano (p,v)	144
Figura 95: Ciclo ideale Sabathè	145
Figura 96: Ciclo Joule – Bryton con aria standard	147
Figura 97: Andamento del rendimento del ciclo Joule – Bryton e del Rapporto dei lavori	148
Figura 98: Layout del ciclo Joule – Bryton	149
Figura 99: Andamento del ciclo J-B al variare del rapporto delle pressioni a pari T_{max}	149
Figura 100: Ciclo Bryton in una turbina di tipo aeronautico	151
Figura 101: Turbina a gas heavy duty Mitsubishi da 131 MW	151
Figura 102: Ciclo Joule Bryton con trasformazioni adiabatiche	153

Figura 103: Rendimenti reali per T_C/T_A pari a 3.5 e 5 e ciclo ideale	154
Figura 104: Rigenerazione termica in un ciclo J-B ideale	156
Figura 105: Ciclo rigenerativo con l'evidenziazione del calore trasferito	156
Figura 106: Layout di un ciclo Joule Bryton ideale con rigenerazione	157
Figura 107: Andamento del rendimento del ciclo J-B ideale rigenerato e del ciclo ideale	157
Figura 108: Ciclo reale J-B con rigenerazione termica	158
Figura 109: Ciclo rigenerativo reale con aree di scambio	158
Figura 110: rendimento di un ciclo JB reale rigenerato con vari rapporti T_C/T_A ed $\epsilon=0.85$	160
Figura 111: Rendimento di un ciclo JB reale rigenerato con vari rapporti T_C/T_A ed $\epsilon=0.8$ ed $\epsilon=0.7$	160
Figura 112: Andamento di un ciclo J-B reale con intercooler	161
Figura 113: Impianti a gas di terra	161
Figura 114: Bilancio energetico per una turbina a gas	163
Figura 115: Ciclo combinato a gas e a vapore	163
Figura 116: Ciclo combinato turbina a gas - vapore	164
Figura 117: Ciclo inverso	164
Figura 118: Ciclo inverso a compressione di vapori saturi	165
Figura 119: Ciclo frigorifero a compressione nel piano (T_s)	166
Figura 120: Ciclo frigorifero reale con compressione adiabatica	166
Figura 121: Ciclo frigorifero con compressione multipla	168
Figura 122: Ciclo frigorifero con sottoraffreddamento prima della laminazione	168
Figura 123: Ciclo frigorifero con sottoraffreddamento e surriscaldamento	169
Figura 124: Ciclo frigorifero nel piano (h,p)	169
Figura 125: Layout del ciclo Joule inverso	171
Figura 126: Ciclo Joule inverso per frigoriferi a gas	171
Figura 127: batteria evaporatrice con valvola termostatica	172
Figura 128: Azione della valvola Termostatica	173
Figura 129: Layout della valvola termostatica	173
Figura 130: Uso di R11 in Occidente	175
Figura 131: Uso di R12 in Occidente	176
Figura 132: Uso combinato di R11 ed R12 in Occidente	176
Figura 133: Diagramma $h-p$ per R22	178
Figura 134: Diagramma $h-p$ per R134a	179
Figura 135: Diagramma $h-p$ per R717 (Ammoniaca)	180
Figura 136: Schema di una macchina frigorifera ad assorbimento	181
Figura 137: Rappresentazione del ciclo ad assorbimento	182
Figura 138: Esempio di curve Vaporos – Liquidus	183
Figura 139: Esempio di curve (h,ξ)	184
Figura 140: Abaco di Bosnjacovic per la miscela Acqua – Ammoniaca	185
Figura 141: Ciclo ad assorbimento con recupero di calore	186
Figura 142: Ciclo ad assorbimento nel piano (h,ξ)	187
Figura 143: Particolare del ciclo del vapore	188
Figura 144: Bilancio delle portate al generatore	188
Figura 145: Schema di un sistema di tipo Split	190
Figura 146: Diagramma psicrometrico di Mollier	194
Figura 147: Tracciamento dell'isoterma $t=0$ nel piano di Mollier	195
Figura 148: Costruzione delle isoterme nel piano di Mollier	195
Figura 149: Diagramma psicrometrici di Mollier - Schematizzazione	195
Figura 150: Diagramma ASHRAE	196
Figura 151: Rappresentazione della miscelazione adiabatica di due correnti d'aria umida	198
Figura 152: Rappresentazione del riscaldamento dell'aria umida.	199
Figura 153: Andamento della fase di raffreddamento con deumidificazione	200
Figura 154: Bilancio di massa per il processo di deumidificazione	200

Figura 155: Deumidificazione nel piano di Mollier	201
Figura 156. Deumidificazione nel piano ASHRAE	201
Figura 157: Schema ideale del raffreddamento con deumidificazione	203
Figura 158: Rappresentazione del raffreddamento di un flusso di aria umida	205
Figura 159: Schematizzazione del saturatore adiabatico ad acqua fredda	205
Figura 160: Rappresentazione della saturazione adiabatica dell'aria umida	206
Figura 161: determinazione del punto ambiente mediante uno psicrometro	207
Figura 162: Psicrometro a ventolina	207
Figura 163: Effetto Seebeck	208
Figura 164: Andamento del potere termoelettrico al variare della temperatura	209
Figura 165: Effetto Peltier	210
Figura 166: Schema di un frigorifero termoelettrico	211
Figura 167: Efficienza di frigorifero termoelettrico in funzione delle figura di merito	212
Figura 168: Schema costruttivo di un frigorifero Peltier	213
Figura 169: Schema di un generatore termo elettrico	214
Figura 170:Rendimento dei generatori termoelettrici	215

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1: Unità fondamentali del Sistema Internazionale	4
Tabella 2: Unità fondamentali del Sistema Tecnico	5
Tabella 3: Unità fondamentali del Sistema Anglosassone	5
Tabella 4: Alcune corrispondenze fra grandezze nei sistemi di misura	5
Tabella 5: Unità di misura per la Forza	6
Tabella 6: Unità di misura per la Pressione	6
Tabella 7: Unità di misura per l'Energia	6
Tabella 8: Unità di misura per la Potenza	6
Tabella 9: Alcune costanti universali	7
Tabella 10: Alcune proprietà dell'acqua	7
Tabella 11: Alcune proprietà dell'aria	7
Tabella 12: Relazioni fra le unità di misura	18
Tabella 13: Rapporto exergia-potere calorifico inferiore per alcuni combustibili	92
Tabella 14: Proprietà dei frazioni leggere per Diesel	146
Tabella 15: Proprietà dei frazioni pesanti per Diesel	146
Tabella 16: Proprietà dei combustibili gassosi per turbine a gas	162
Tabella 17: Proprietà dei combustibili liquidi per turbine a gas	162
Tabella 18: Efficienze frigorifere per varie tipologie di scambio	167
Tabella 19: Classificazione degli impianti frigoriferi	170
Tabella 20: Indici ODP per alcuni CFC	175
Tabella 21: Proprietà termofisiche di alcuni fluidi frigorigeni	177
Tabella 22: Confronto delle efficienze per funzionamento standard $-10, +30^{\circ}\text{C}$	177
Tabella 23: Grandezze termodinamiche per R22	178
Tabella 24: Grandezze termodinamiche per R134a	179
Tabella 25: Grandezze termodinamiche per R717 (Ammoniaca)	180
Tabella 26: Valori dell'entalpia dell'aria umida	197