

# Appunti ed Esercizi di *Fisica Tecnica*

## Cap. 2. Termodinamica degli stati

***Paolo Di Marco***

*Versione 2022.00 – 03.01.2022.*

*La presente dispensa è redatta ad esclusivo uso didattico per gli allievi dei corsi di studi universitari dell'Università di Pisa. L'autore se ne riserva tutti i diritti. Essa può essere riprodotta solo totalmente ed al fine summenzionato, non può essere alterata in alcuna maniera o essere rivenduta ad un costo superiore a quello netto della riproduzione. Ogni altra forma di uso e riproduzione deve essere autorizzata per scritto dall'autore.*

*L'autore sarà grato a chiunque gli segnali errori, inesattezze o possibili miglioramenti.*

## Introduzione

In questo capitolo ci occuperemo delle metodologie per il calcolo delle proprietà delle sostanze in differenti stati. Una volta introdotti alcuni concetti fondamentali sul comportamento delle sostanze e sulle loro transizioni di fase, vengono illustrati i diagrammi di stato e le tavole termodinamiche, che sono la fonte primaria per ottenere i dati richiesti. Verranno quindi sviluppati modelli di comportamento semplificati, di validità più ristretta, che spesso consentono una più agevole valutazione delle proprietà stesse.

## Stati di aggregazione, fasi e transizione di fase

Si dice che un sistema è costituito da una *sostanza pura* se in esso è presente una sostanza di composizione omogenea e invariabile nel tempo. Si definisce invece *componente* una sostanza di composizione chimica fissata. Una sostanza pura, quindi può essere costituita da un solo componente o da diversi componenti. L'acqua distillata, ad esempio, avendo una formula chimica definita, è una sostanza pura avente un solo componente, mentre l'acqua potabile, a causa dei sali in essa disciolti, è una sostanza pura multicomponente. L'aria, essendo una miscela di gas, è una sostanza pura multicomponente, mentre l'ossigeno è una sostanza pura monocomponente. Fino a quando non si verificano cambiamenti di stato, non vi sono differenze di comportamento tra le sostanze pure monocomponente e pluricomponente.

Una sostanza pura può presentarsi in differenti *stati di aggregazione* fisica: *solido*, *liquido*, *aeriforme*. Per quanto a prima vista questo sia accettabile per tutti, le stesse definizioni di solido, liquido ed aeriforme sono per certi aspetti ambigue e variano a seconda del contesto scientifico in cui ci si trova: nel campo dell'ingegneria, usualmente si definisce *solido* lo stato di aggregazione dotato di forma e volume proprio, *liquido* lo stato di aggregazione dotato di volume, ma non di forma propria e *aeriforme* lo stato di aggregazione caratterizzato dal non avere né forma né volume proprio. Tuttavia, ad un esame più approfondito ed in presenza di misure accurate queste definizioni appaiono carenti, in quanto, indipendentemente dallo stato di aggregazione, una sostanza subisce comunque variazioni di volume per effetto delle variazioni di temperatura e/o di pressione. In chimica, per esempio, si usa definire solida una sostanza caratterizzata dall'aver un reticolo cristallino: in tale contesto, sostanze amorfe (ovvero prive di reticolo cristallino) quali il vetro e l'asfalto dovrebbero essere definiti liquidi! Ciascuno degli stati di aggregazione di una sostanza pura è chiamato *fase*; più propriamente si definisce fase l'insieme di tutte le parti omogenee di un sistema aventi lo stesso valore delle proprietà intensive e specifiche: es. l'insieme delle bolle di vapore all'interno di un liquido. All'interno di un sistema, possono essere presenti più fasi che sono delimitate da *interfacce* attraverso le quali alcune proprietà (ad es. la densità) sono *discontinue* (nel caso precedente, attraversando la superficie di una bolla la densità passa bruscamente dal valore tipico del liquido a quello tipico del vapore). Caratteristica tipica delle fasi è che esse possono essere separate meccanicamente (es. se si pone in quiete un sistema contenente bolle di vapore, per gravità tutto il vapore si porterà verso l'alto).

Descriviamo adesso un semplice esperimento allo scopo di esaminare il comportamento di una sostanza pura monocomponente che cambia fase

Nel seguito, ci renderemo conto che non sempre le transizioni di fase avvengono nel modo descritto, e che per particolari valori della pressione del sistema le trasformazioni possono avvenire con modalità leggermente diverse.

Si consideri una massa unitaria di sostanza pura monocomponente in fase solida contenuta in un sistema pistone-cilindro. Si supponga che la trasformazione sia reversibile. Essendo la trasformazione isobara, segue che il calore ceduto al sistema è pari all'incremento di entalpia (vedi Cap.1), il che si manifesta con un aumento della temperatura e del volume. La dilatazione per effetto del riscaldamento è tuttavia di piccolissima entità. Somministrando ancora calore ha inizio il processo di  *fusione*  (il processo inverso è detto  *solidificazione* ), ossia inizia a comparire la fase liquida e contemporaneamente si nota che la temperatura cessa di crescere e resta costante. In questa condizione il sistema è detto  *bifasico* . Sebbene la pressione e la temperatura siano uniformi all'interno del sistema bifasico, le proprietà specifiche, come la densità, presentano una discontinuità passando da una fase all'altra. La ulteriore somministrazione di calore comporta un aumento progressivo della massa della fase liquida fino alla completa scomparsa della fase solida.

La quantità di calore fornita al sistema per effettuare il  *cambiamento di fase*  dell'intera massa presente è una misura dell' *entalpia di fusione* . Quest'ultima può anche essere vista come somma della variazione di energia interna del sistema e del lavoro di dilatazione scambiato con l'ambiente durante la trasformazione del solido in liquido.

Quando la fase solida è completamente scomparsa, la temperatura comincia nuovamente ad aumentare fino a quando non compare la fase aeriforme ed ha inizio l' *evaporazione*  (il processo inverso è detto  *condensazione o liquefazione* ). L'energia termica fornita successivamente comporta un aumento della quantità di aeriforme a temperatura costante. Quando la sostanza è tutta in fase aeriforme, il suo volume è notevolmente maggiore di quello della fase liquida, e, continuando a somministrare calore al sistema, la temperatura cresce nuovamente.

Ripetendo l'esperimento per differenti valori di pressione si osserva che i passaggi di fase solido-liquido e liquido-aeriforme avvengono sempre a temperatura costante, ma il valore di tale temperatura varia al variare della pressione.

Ad esempio, per l'acqua, alla pressione di 0.5 bar la transizione liquido-vapore avviene alla temperatura di 76 °C; alla pressione di 1 atm (1.01325 bar) la transizione avviene a  $T = 100$  °C; alla pressione di 2 bar la transizione avviene a  $T = 120.2$  °C. In alta montagna (2000 m) dove la pressione atmosferica media vale 79.5 kPa, la transizione avviene a 93 °C.

La  *regola delle fasi*  (o di  *Gibbs* ) dà importanti informazioni sui legami tra temperatura e pressione per una sostanza pura monocomponente e nella forma semplificata che ci interessa è:

$$V = 3 - F \tag{2.1}$$

dove  $F$  indica il numero delle fasi coesistenti in equilibrio e  $V$ , detta  *varianza* , indica il numero di variabili indipendenti tra  $p$  e  $T$ . Da tale regola si evince che:

- un sistema costituito da  *una sola*  fase è  *bivariante* : è possibile variare arbitrariamente sia la pressione che la temperatura senza mutare il numero di fasi presenti.
- un sistema costituito da  *due*  fasi in equilibrio è  *monovariante* : una volta assegnata o la pressione o la temperatura, non è possibile cambiare arbitrariamente l'altra variabile senza

mutare il numero di fasi presenti; ovvero, esiste una *corrispondenza biunivoca* tra la temperatura e la pressione di un sistema bifasico in equilibrio.

- un sistema costituito da tre fasi in equilibrio è *zerovariante*: ovvero, esiste una sola coppia di valori di temperatura e di pressione per cui questo può avvenire. Tali valori sono detti *pressione tripla e temperatura tripla*.

## LA SUPERFICIE $p-v-T$

Abbiamo più volte ribadito che lo stato di una sostanza pura è completamente identificato da due variabili di stato indipendenti, oltre alla massa del sistema stesso.

Più precisamente, il *principio di stato* stabilisce ulteriori limitazioni a questa regola: in particolare, il sistema deve interagire con l'esterno scambiando solo calore e lavoro meccanico e l'influenza del moto macroscopico e del campo gravitazionale deve essere trascurabile. Un tale sistema viene detto *sistema semplice*.

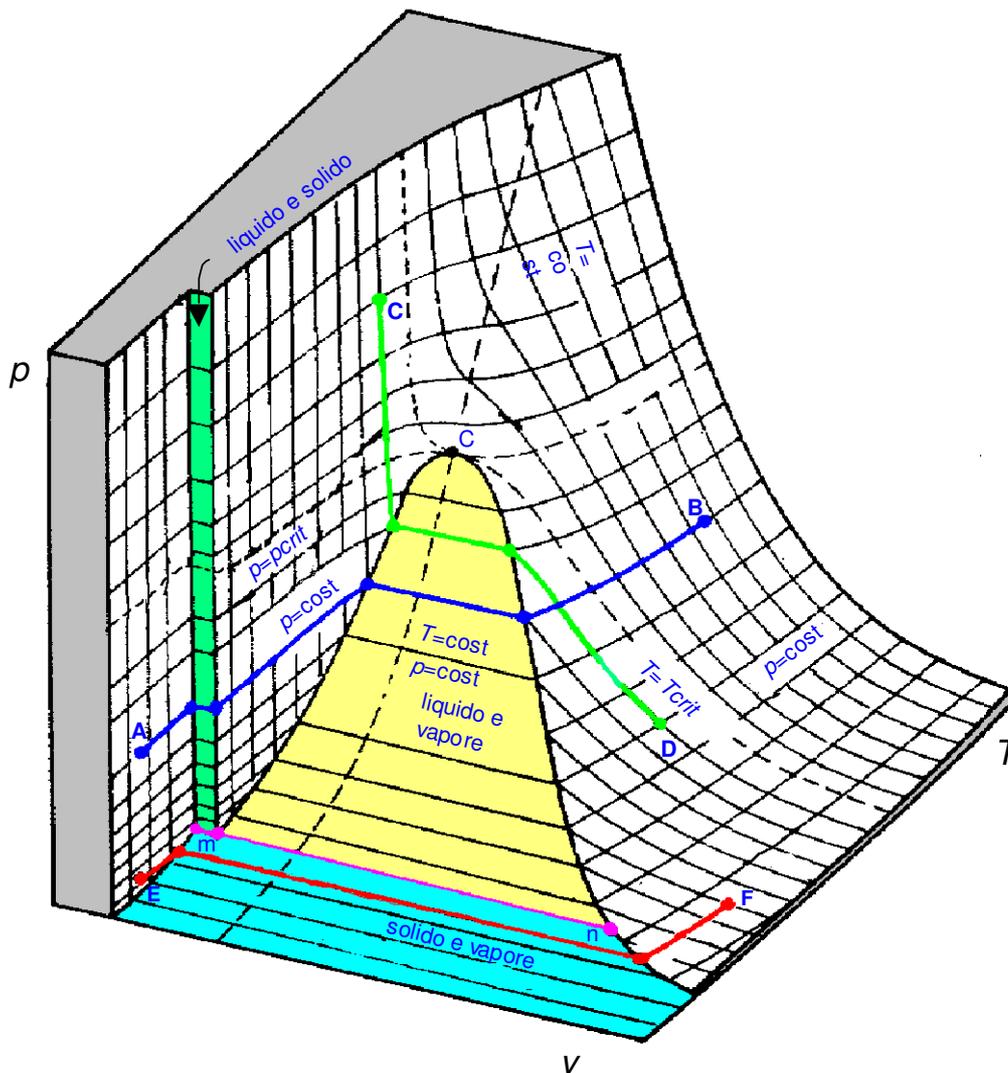


Figura 2.1. Superficie  $p-v-T$

Conseguentemente tutti gli stati di equilibrio di un tale sistema possono essere rappresentati da una superficie in uno spazio a tre dimensioni  $p, v, T$ ; tale superficie è detta *superficie caratteristica*, o *superficie  $p$ - $v$ - $T$*  della sostanza. La superficie suddetta ha qualitativamente l'aspetto indicato in Fig.1. E' da notare che la figura non è in scala in quanto i volumi specifici del solido e del liquido sono in genere di alcuni ordini di grandezza inferiori a quello dell'aeriforme.

Si nota che i punti rappresentativi dei possibili *stati monofasici* costituiscono tre regioni corrispondenti alle fasi solida, liquida ed aeriforme. Tali regioni sono separate da altre tre (in colore) che rappresentano gli *stati bifasici*: un sistema plurifasico in equilibrio è detto *saturo*.

Osservando la superficie caratteristica  $f(p, v, T) = 0$  appare chiaro che nelle tre regioni monofasiche lo stato è univocamente determinato dalla conoscenza dei valori di una qualsiasi coppia di coordinate tra  $p, v$  e  $T$ , in quanto le tre proprietà sono tra loro indipendenti.

Nelle regioni bifasiche, invece, temperatura e pressione sono tra loro dipendenti; fissata ad esempio la temperatura, due fasi possono coesistere in equilibrio in corrispondenza di un solo valore di pressione. Per tale motivo le tre regioni bifasiche sono dei settori cilindrici con generatrice parallela all'asse dei volumi specifici. La conoscenza di  $p$  e  $T$ , in questo caso, non permette di individuare univocamente lo stato, ma il segmento luogo degli infiniti possibili stati di equilibrio per la miscela, ciascuno dei quali corrisponde ad un diverso valore del volume specifico.

Si osserva ancora che le zone di coesistenza delle fasi liquido-vapore, solido-liquido e solido-vapore confinano lungo una linea ( $m$ - $n$ ): in queste condizioni le tre fasi coesistono in equilibrio e lo stato è quindi detto *stato triplo*: come anticipato precedentemente, questo stato è caratterizzato da un'unica coppia di valori di pressione e temperatura, (detti *pressione tripla* e *temperatura tripla*) caratteristici della sostanza considerata.

Sul diagramma è anche rappresentato l'andamento di trasformazioni a *pressione costante* (A-B, E-F) ed a *temperatura costante* (C-D).

Per continuare le nostre considerazioni sulla superficie caratteristica, appare più opportuno considerare le sue proiezioni sul piano  $p$ - $v$  (diagramma di Andrews) e sul piano  $p$ - $T$  (diagramma di Regnault).

### **Diagramma pressione-volume specifico (diagramma di Andrews)**

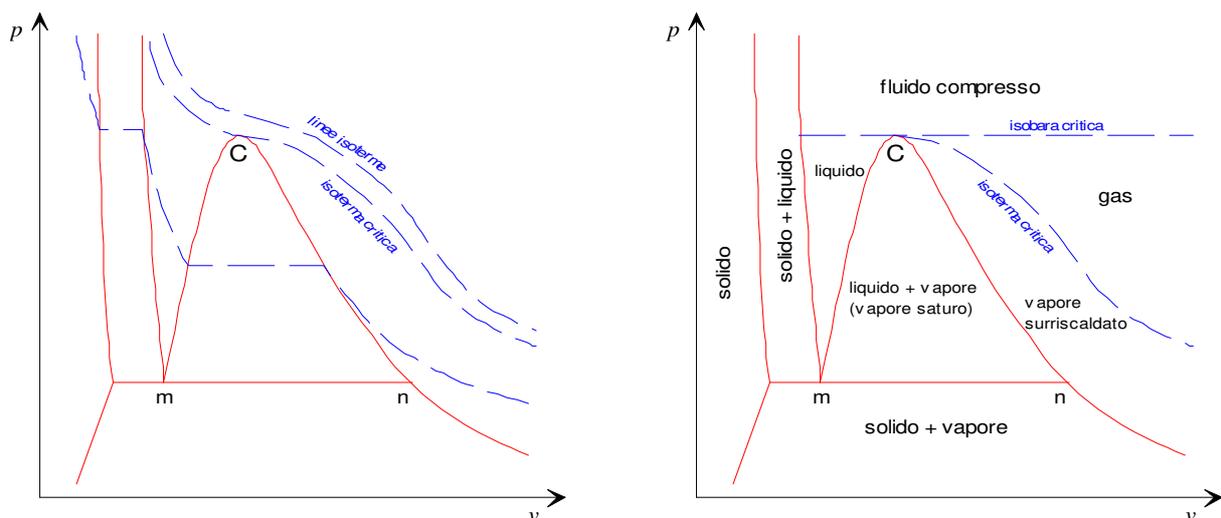
Il diagramma  $p$ - $v$ , ottenuto proiettando la superficie caratteristica  $f(p, v, T) = 0$  sul piano pressione-volume specifico, è riportato qualitativamente in Fig.2 per una sostanza pura monocomponente con una sola fase solida che fondendo espande. Sia le regioni monofasiche che quelle bifasiche della superficie caratteristica si proiettano in questo piano come aree. La linea tratteggiata  $abcdef$  rappresenta una *trasformazione isoterma*. Si nota che le curve *isoterme* (luogo degli stati che corrispondono alla stessa temperatura) hanno un tratto orizzontale all'interno delle zone bifasiche: infatti, poiché in tali regioni pressione e temperatura non sono indipendenti, le isoterme divengono anche isobare (e per questo talvolta sono dette *isotermobariche*).

Le linee che delimitano le regioni bifasiche sono rappresentative di stati in cui la sostanza è ancora in condizioni di saturazione: in particolare per la miscela liquido-aeriforme si avranno rispettivamente solo liquido saturo e solo vapore saturo secco, e quindi le linee  $mC$  ed  $nC$  sono dette *curva limite inferiore* e *curva limite superiore*. Tali curve tendono a convergere con l'aumento della pressione (il che vuol dire che la differenza tra il volume specifico del vapore saturo secco e del liquido saturo diminuisce all'aumentare della pressione) e si uniscono in un

punto che viene detto *punto critico*. I valori di temperatura e pressione corrispondenti a tale stato sono detti *temperatura critica* e *pressione critica* e sono caratteristici di ogni particolare sostanza (es. per l'acqua si ha  $p_c = 221$  bar,  $T_c = 364$  °C; per le altre sostanze, vedi Tab.a1 in appendice). La particolare isoterma che passa per il punto critico viene detta *isoterma critica*. Si denotano inoltre con le dizioni di (v. Fig.2):

- *liquido sottoraffreddato* o *compresso* gli stati il cui punto rappresentativo è a sinistra della curva limite inferiore e al di sotto della isobara critica;
- *liquido saturo* gli stati che sono sulla curva limite inferiore;
- *vapore saturo* o *miscela bifase* gli stati interni alla regione bifasica liquido-gas;
- *vapore saturo secco* gli stati che sono sulla curva limite superiore;
- *vapore surriscaldato* gli stati compresi tra la curva limite superiore e l'isoterma critica.
- *gas* gli stati compresi al di sopra della isoterma critica ed al di sotto della isobara critica.
- *fluido compresso* gli stati al di sopra della isobara critica;

Le definizioni di *gas* e *fluido compresso* variano leggermente da un testo ad un altro. Alcuni testi definiscono *gas* tutti gli stati al di sopra dell'isoterma critica.



**Figura 2.2.** Diagramma di Andrews ( $p$ - $v$ ) e relative zone di esistenza delle fasi

### ***Titolo del vapore saturo***

Osservando il piano  $p$ - $v$  si nota che la conoscenza del volume specifico e della pressione (oppure della corrispondente temperatura) identifica lo stato di un vapore saturo. Risulta comodo definire una nuova proprietà di stato, detta *titolo* del vapore saturo ed indicata con  $x$ , che esprime la composizione massica della miscela

$$x = \frac{\text{massa del vapore}}{\text{massa totale del sistema}} = \frac{M_g}{M_{TOT}} \quad (2.2)$$

Il titolo è una grandezza adimensionale definita solo per il vapore saturo, e può assumere valori compresi tra 0 (curva limite inferiore) ed 1 (curva limite superiore).

Il luogo dei punti aventi eguale titolo definisce sui diagrammi di stato le curve *isotitole* che, come quelle estreme coincidenti con le curve limiti inferiore e superiore, convergono tutte nel punto critico.

Il volume specifico può essere espresso in funzione del titolo e dei volumi del liquido saturo e del vapore saturo secco sfruttando il fatto che il volume è una proprietà additiva (nel seguito, i pedici *f* e *g* fanno riferimento rispettivamente al liquido saturo ed al vapore saturo secco)

$$V = V_f + V_g = M_f v_f + M_g v_g$$

$$v = \frac{V}{M} = \frac{M_f}{M} v_f + \frac{M_g}{M} v_g = (1-x)v_f + xv_g \quad (2.3)$$

da cui infine

$$v = v_f + x(v_g - v_f)$$

La relazione precedente mostra che per un vapore saturo esiste, a ciascuna pressione o temperatura, una corrispondenza biunivoca tra volume specifico e titolo; lo stato può quindi essere caratterizzato anche dalla coppia di proprietà *p* (oppure *T*) ed *x*.

La relazione suddetta ha anche una facile interpretazione grafica: il titolo nel punto *d* di Fig.2 è dato infatti dal rapporto delle lunghezze dei segmenti,  $\underline{cd} / \underline{ce}$ .

Relazioni simili valgono ovviamente per le altre proprietà specifiche, ovvero energia interna, entalpia ed entropia (la dimostrazione è analoga a quella riportata sopra per *v*):

$$u = u_f + x(u_g - u_f) = u_f + x u_{fg}$$

$$h = h_f + x(h_g - h_f) = h_f + x h_{fg} \quad (2.4)$$

$$s = s_f + x(s_g - s_f) = s_f + x s_{fg}$$

Le relazioni suddette permettono di ricavare *v*, *u*, *h* e *s* per una miscela bifase noti *x* e le corrispondenti proprietà del liquido saturo e del vapore saturo secco. Consentono anche, viceversa, di ricavare il titolo, una volta nota una qualsiasi tra le variabili *v*, *u*, *h* e *s*, e le corrispondenti proprietà del liquido saturo e del vapore saturo secco.

Oltre al titolo, in alcune applicazioni ha interesse definire il *grado di vuoto*,  $\epsilon$ , ovvero il rapporto tra il *volume* occupato dalla fase vapore ed il volume totale, come illustrato nel seguente esempio.

### **ESEMPIO 2.1**

Si consideri una bombola del volume  $V = 15$  L che contiene  $M = 2$  kg di propano, a temperatura ambiente di  $20$  °C. Determinare titolo e grado di vuoto.

 *La soluzione è riportata nel file C2GVUOTO.XLS*

Il volume specifico vale:

$$v = \frac{V}{M} = \frac{0.015}{2} = 0.0075 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Le tabelle termodinamiche forniscono per il propano in condizioni di saturazione alla temperatura di  $20$  °C, una pressione di saturazione di  $0.83$  MPa, ed i volumi specifici del liquido saturo e del vapore saturo secco valgono rispettivamente  $v_f = 0.001999$  e  $v_g = 0.05525$

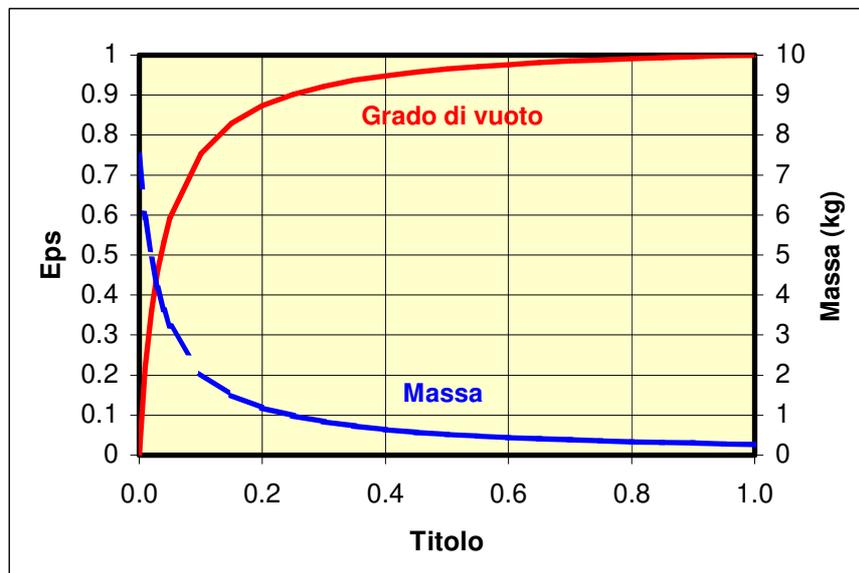
m<sup>3</sup>/kg. Conseguentemente, dato che il volume specifico è compreso tra i due valori indicati, il fluido è effettivamente in condizioni di saturazione ed il titolo è dato da, v. Eq.(2.3)

$$x = \frac{v - v_f}{v_g - v_f} = \frac{0.0075 - 0.001999}{0.05525 - 0.001999} = 0.1033$$

Il grado di vuoto si può determinare da

$$\varepsilon = \frac{V_g}{V} = \frac{M_g v_g}{V} = \frac{x M v_g}{V} = \frac{x v_g}{v} = \frac{0.1033 \cdot 0.05525}{0.0075} = 0.761$$

Notare che a causa dell'alto volume specifico della fase vapore, il grado di vuoto cresce molto più rapidamente del titolo. Questo è mostrato in Fig.3 , dove, *a parità di volume totale del recipiente*, si riporta in funzione del titolo la massa di fluido contenuta nel recipiente ed il corrispondente grado di vuoto. Inoltre, trattandosi di fluido in saturazione, la pressione della bombola dipende solo dalla temperatura e non dà alcuna indicazione sulla massa di fluido contenuta nel recipiente.



**Figura 2.3.** Variazione della massa contenuta nel recipiente e del titolo con il grado di vuoto.

□

### **Diagramma $p$ - $T$ (diagramma di Regnault)**

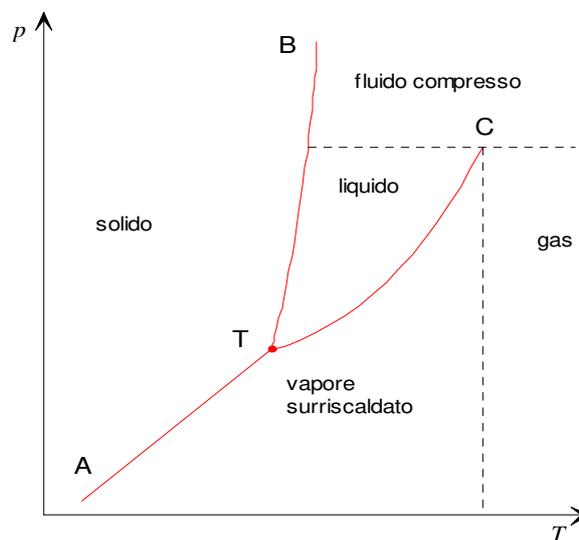
La proiezione della superficie caratteristica sul piano  $p$ - $T$  è detta appunto diagramma  $p$ - $T$  o *diagramma di Regnault* o anche *diagramma di fase*. In Fig.4 è riportato il diagramma  $p$ - $T$  relativo ad una sostanza pura monocomponente che fondendo espande.

Poiché, come si è visto le regioni bifasiche della superficie caratteristica sono rappresentate da settori cilindrici con generatrice parallela all'asse del volume specifico, le loro proiezioni sul piano  $p$ - $T$  sono delle linee e, in particolare, la linea comune alle tre regioni bifasiche (linea tripla) si proietta in un punto detto *punto triplo*. La linea AT è detta (a seconda del verso in cui viene attraversata) di *sublimazione o brinamento*, la linea BT è detta di *fusione o solidificazione*, la linea CT è detta di *evaporazione o condensazione*. Esse delimitano i domini di esistenza delle fasi solida, liquida ed aeriforme, come indicato in Fig.4.

La linea di solidificazione ha pendenza positiva nella figura, mentre il contrario accade per sostanze che solidificando espandono (come l'acqua).

La corrispondenza biunivoca tra  $p$  e  $T$  per sistemi bifasici in equilibrio, è di notevole importanza applicativa; in questo ambito lo è soprattutto quella relativa alle miscele liquido vapore in condizioni di saturazione. Il legame funzionale rappresentato dalla linea CT è fornito in forma tabellare per i vari fluidi nelle cosiddette *tabelle del vapore saturo*, che riportano anche altre grandezze utili che utilizzeremo in seguito. Un esempio per l'acqua è riportato in Tab.1.

E' bene sottolineare infine che la conoscenza della pressione e della temperatura sebbene non sempre consenta l'identificazione dello stato, permette in ogni caso d'individuare la fase o le fasi presenti, come chiarito dal seguente esempio.



**Figura 2.4.** Diagramma di fase o di Regnault ( $p$ - $T$ ) e relativi campi di esistenza delle fasi.

### ***ESEMPIO 2.2 – Identificazione dello stato***

Si consideri un sistema costituito da acqua alla temperatura di  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ed alla pressione di  $7 \times 10^5\text{ Pa}$ ; ci si chiede se lo stato è identificato e quali fasi costituiscono il sistema.

Consultando la Tab.1, od un programma di calcolo delle proprietà termodinamiche, si deduce che la pressione è maggiore di quella a cui il sistema dovrebbe trovarsi per essere in condizione di saturazione alla temperatura di  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (ovvero 0.2 bar) ed inferiore alla pressione critica (221.5 bar). Esso è quindi costituito dalla sola fase liquida (liquido sottoraffreddato) e, per la regola delle fasi, lo stato è identificato dalla conoscenza dei valori di pressione e temperatura.

□

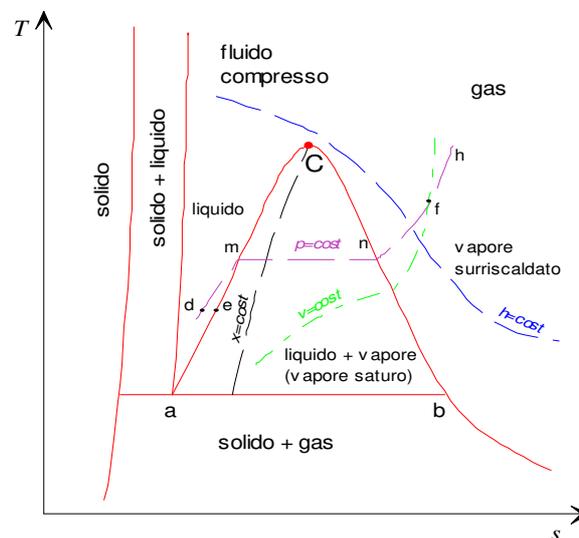
### **Altri diagrammi di stato**

#### ***Diagramma temperatura-entropia***

In Fig.5 è riportato un diagramma qualitativo temperatura-entropia specifica per una sostanza pura monocomponente con una sola fase solida che fondendo espande. La zona bifasica

liquido-aeriforme è delimitata dall'isoterma del punto triplo (segmento  $ab$ ) e dalle curve limiti inferiore e superiore,  $ac$  e  $bc$ . All'interno di questa regione le isoterme sono anche isobare. Le curve a pressione costante (dette *isobare*) hanno andamento  $d-m-n-h$ . Nella regione del liquido le isobare si addensano sulla curva limite inferiore in quanto, come si vedrà in seguito, l'entropia della sostanza in fase liquida è poco dipendente dalla pressione. Pertanto in due stati di equilibrio caratterizzati dalla stessa temperatura ma da valori di pressione diversi, come i punti  $d$  ed  $e$  riportati in Fig.5, il valore dell'entropia specifica è praticamente lo stesso e quindi i due punti sono di fatto coincidenti.

Si noti che in Fig.5 la zona del liquido sottoraffreddato è stata esageratamente espansa per meglio evidenziare quanto detto; su di un diagramma quantitativo la regione del liquido è praticamente coincidente con la curva limite inferiore. Una rappresentazione in scala per l'acqua è riportata in appendice, Fig.a2.



**Figura 2.5.** Diagramma entropico o  $T$ - $s$  e relativi campi di esistenza delle fasi. La isobara critica (che delimita inferiormente la zona del fluido compresso) e la isoterma critica (che divide la zona del gas da quella del vapore surriscaldato) non sono riportate per non sovraccaricare il disegno.

La pendenza di un'isobara può essere valutata dalla relazione tra entropia, temperatura e pressione:

$$ds = \frac{c_p}{T} dT + \frac{(B_h - v)}{T} dp$$

da cui

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T} \quad , \quad \left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_p = \frac{T}{c_p}$$

Ne segue che l'isobara è una curva monotona crescente, avendo pendenza positiva pari a  $T/c_p$ . In relazione a questo ultimo punto si nota che spostandosi lungo un'isobara verso valori

crescenti della temperatura, dal punto  $n$  al punto  $h$  di Fig.5, la pendenza della curva aumenta, essendo trascurabile la variazione di  $c_p$  rispetto a quella di  $T$ .

Dalla seconda relazione di Gibbs ( $dh = Tds + vdp$ ) segue che le aree sottese dalle isobare rappresentano le variazioni di entalpia specifica; in particolare, l'area sottesa al tratto di isobara-isoterma compreso tra le curve limiti rappresenta l'entalpia di vaporizzazione.

Sul diagramma possono essere tracciate anche le linee a volume costante, dette *isocore*. Procedendo in maniera analoga a quanto fatto per le isobare, si determina che la loro pendenza è data da  $T/c_v$ . Dato che è sempre  $c_v < c_p$ , le isocore sono più inclinate delle isobare.

### Diagramma entalpia-entropia

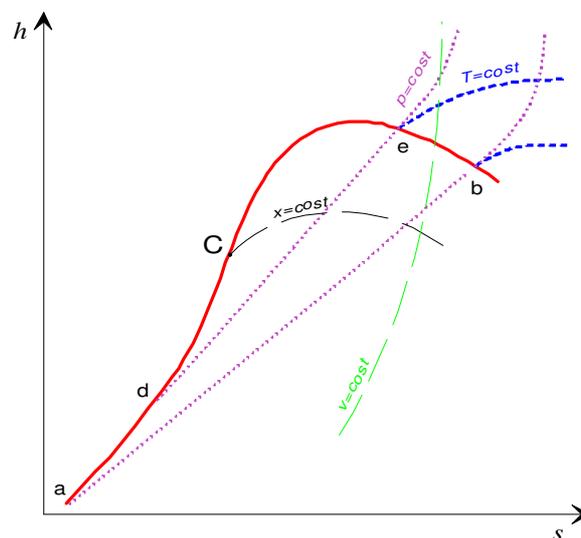
Il diagramma entalpia-entropia specifiche, introdotto nel 1904 dal triestino Ricard Mollier (1863-1935), è, come si vedrà nel seguito, di grande utilità pratica per il calcolo dei sistemi aperti a regime.

In Fig.6 è riportato un diagramma qualitativo  $h-s$ , per una sostanza pura monocomponente, relativamente alle zone di maggior interesse, ovvero alla regione bifasica liquido-gas ed a quella dell'aeriforme. Iniziando col considerare la regione bifasica, si osserva che le isobare-isoterme hanno andamento lineare; infatti, la seconda equazione di Gibbs fornisce:

$$ds = \frac{1}{T} dh - \frac{v}{T} dp$$

da cui

$$\left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_p = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T \quad (2.6)$$



**Figura 2.6.** Diagramma di Mollier ( $h-s$ )

Dalla Fig.6 si rileva che l'isobara  $de$  ha pendenza maggiore della  $ab$ ; ciò è deducibile dalla equazione precedente notando che la temperatura di saturazione corrispondente alla pressione della  $de$  è maggiore di quella corrispondente alla pressione della  $ab$ . Si deduce ancora che al punto critico è:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T_c \neq 0 \quad (2.7)$$

e che quindi il punto critico *non* è il massimo della curva *acb* (vedi Fig.6).

Dalla Eq.(2.7) segue anche che l'isobara è una curva monotona crescente. Le isoterme in corrispondenza della curva limite superiore si separano dalle isobare e tendono, al diminuire della pressione, a diventare orizzontali. Come vedremo in seguito, ciò è in accordo con il fatto che l'entalpia, secondo il modello di gas ideale, è funzione soltanto della temperatura.

Percorrendo l'isobara nel verso delle temperature crescenti la pendenza (data dalla temperatura stessa) va aumentando, pertanto le curve a pressione costante presentano la concavità rivolta verso l'alto.

In Appendice è riportato il diagramma di Mollier per l'acqua, Fig.a3. Lo stato scelto come riferimento è quello in cui si ha solo liquido saturo al punto triplo; per tale stato si ritiene arbitrariamente  $h = s = 0$ .

### Diagramma pressione-entalpia

In Fig.7 è riportato un diagramma qualitativo pressione-entalpia specifica per una sostanza pura monocomponente, relativamente alle zone di maggior interesse nell'ambito della termodinamica applicata. Questo diagramma è di particolare utilità per il calcolo delle proprietà nei componenti costituenti un ciclo frigorifero.

La zona delle miscele bifasiche è delimitata dalle curve limite; il vertice di tale regione è il punto critico, C. La lunghezza del tratto di isobara nella regione bifasica rappresenta l'entalpia di vaporizzazione corrispondente a quella pressione di saturazione. La lunghezza di questi segmenti decresce all'aumentare della pressione. Le isoterme hanno andamento praticamente verticale nella zona dei liquidi in quanto, come si vedrà successivamente, la dipendenza dell'entalpia di un liquido dalla pressione è trascurabile. Nella regione bifasica l'isoterma è ovviamente orizzontale; nella zona del vapore surriscaldato assume pendenza negativa e tende a diventare verticale nel campo delle basse pressioni in quanto (vedi in seguito) l'entalpia di un aeriforme a bassa pressione è funzione solo della temperatura.

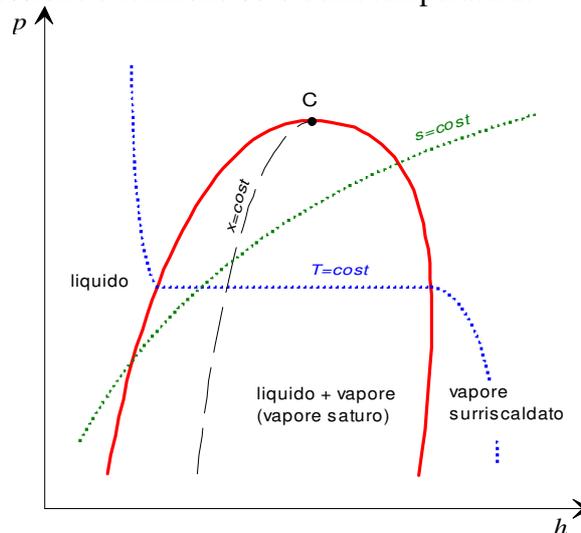


Figura 2.7. Diagramma  $p-h$

Le *isoentropiche*, linee ad entropia costante, sono anch'esse rappresentate in Fig.7.

Dalla seconda equazione di Gibbs si può ricavare che le isoentropiche hanno in ciascun punto pendenza pari al valore della densità nel punto stesso.

## Le tavole termodinamiche ed i programmi di calcolo

I diagrammi termodinamici forniscono utili informazioni qualitative sull'andamento delle trasformazioni ed anche risultati quantitativi non troppo accurati. Per ottenere tali risultati con una migliore precisione, si ricorre alle tabelle termodinamiche o ai programmi per il calcolo delle proprietà termodinamiche.

Le tabelle termodinamiche sono in genere di due tipi: *tabelle del vapore saturo* (notare che il termine vapore non fa necessariamente riferimento all'acqua) e *tabelle del liquido compresso e del vapore surriscaldato*.

La tabella del vapore saturo fa riferimento alla sostanza in condizioni di saturazione. Sebbene talvolta essa possa avere una forma leggermente differente, essa contiene in genere le informazioni riportate in Tab.1. Le colonne A e B contengono rispettivamente la pressione e la temperatura di saturazione: esse rappresentano quindi quantitativamente il legame funzionale rappresentato dalla linea di evaporazione-condensazione sul diagramma  $p-T$ . Le colonne C e D contengono rispettivamente il volume specifico del liquido saturo e quello del vapore saturo secco: da esse, noto (oltre naturalmente alla pressione od alla temperatura) il titolo e tramite la Eq.(2.3) è possibile ricavarsi il volume specifico della miscela bifasica. Tali colonne sono anche la rappresentazione numerica delle curve limite inferiore e superiore sul diagramma  $p-v$ . Le colonne E e F rappresentano rispettivamente l'entalpia specifica del liquido saturo e quella del vapore saturo secco (curve limiti inferiore e superiore nel diagramma  $p-h$ ). Infine le colonne G ed H rappresentano l'entropia specifica del liquido saturo e quella del vapore saturo secco (curve limiti inferiore e superiore nel diagramma  $T-s$ ). Ovviamente, noto il titolo (oltre naturalmente alla pressione od alla temperatura) è possibile con questa tabella calcolare il volume specifico, l'entalpia e l'entropia specifica di una miscela bifasica utilizzando le Eq.(2.3)-(2.4). Anche l'energia interna può essere calcolata sottraendo il prodotto  $pv$  al valore dell'entalpia.

Le tabelle del liquido compresso e vapore surriscaldato hanno l'aspetto riportato in Tab.2. Esse contengono l'andamento delle proprietà  $v$ ,  $h$  ed  $s$  in funzione della temperatura lungo una isobara. Si noti il brusco salto che tali proprietà subiscono quando la temperatura supera il valore di saturazione e si passa dalla fase liquida quella di vapore surriscaldato (tra 120 e 130°C nel caso considerato).

Le tabelle termodinamiche presentano una serie di inconvenienti, tra cui il maggiore consiste nella necessità di interpolare il valori quando non è riportato in esse il valore esatto di temperatura o pressione richiesto. Nel caso del vapore surriscaldato, è talvolta necessario interpolare tra due tabelle relative a differenti pressioni. A questo ha fatto di recente rimedio la disponibilità di programmi di calcolo che sono in grado di fornire le proprietà di una ampia gamma di sostanze per qualunque valore delle variabili di ingresso (vedi bibliografia).

**ESEMPIO 2.3 – Riscaldamento a volume costante**

Si consideri una bombola del volume  $V = 15$  L che contiene  $M = 2$  kg di propano, a temperatura ambiente di  $20$  °C. Determinare il valore raggiunto dalla pressione se il contenitore si porta alla temperatura di  $80$  °C e l'energia che è necessario fornire.

Abbiamo a che fare con un sistema chiuso, dal contorno rigido: questo implica che non ci sono scambi di lavoro con l'esterno ed il volume si mantiene costante.

Il volume specifico della miscela (calcolato nell'esempio 2.1) vale  $0.0075$  m<sup>3</sup>/kg.

Lo stati iniziale e finale sono identificati dalla coppia di variabili di stato volume specifico (costante) e temperatura (variabile)

Tramite il programma CATT, si ottengono i dati seguenti per il propano nello stato iniziale e finale.

| Stato | T  | p      | v                  | u      | h      | s       | x      |                |
|-------|----|--------|--------------------|--------|--------|---------|--------|----------------|
|       | °C | MPa    | m <sup>3</sup> /kg | kJ/kg  | kJ/kg  | kJ/kg K |        |                |
| 1.    | 20 | 0.8362 | 0.0075             | -18.23 | -11.95 | 4.577   | 0.1033 | Miscela bifase |
| 2.    | 80 | 3.131  | 0.0075             | 217.7  | 241.1  | 5.305   | 0.5271 | Miscela bifase |

Da cui si vede che nello stato finale il fluido è ancora in condizioni di saturazione e la pressione supera i 3 MPa (30 bar): questo potrebbe provocare il cedimento del contenitore ed illustra chiaramente il pericolo derivante dall'espore bombole chiuse alle fonti di calore.

La energia necessaria per la trasformazione viene fornita sotto forma di calore (abbiamo escluso gli scambi di lavoro essendo il recipiente rigido) e per il primo principio della termodinamica abbiamo

$$du = dq$$

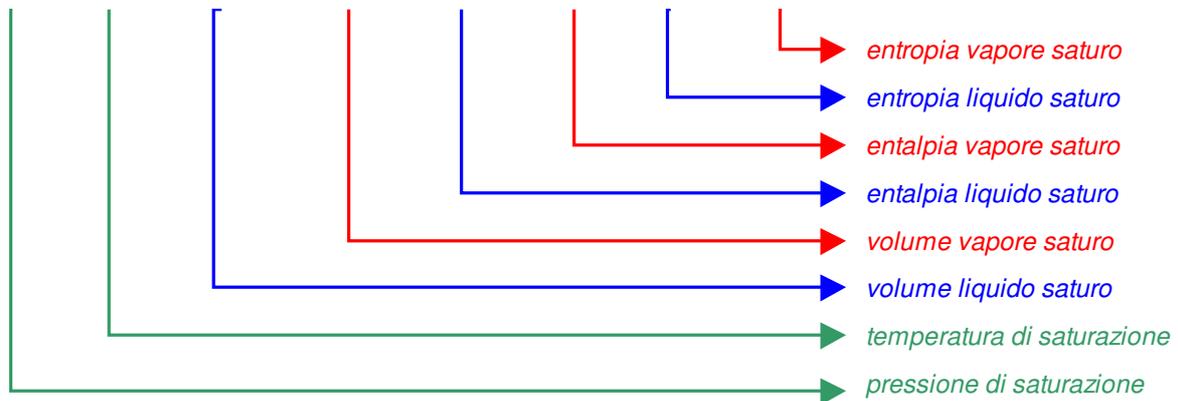
$$q_{12} = u_2 - u_1$$

$$Q_{12} = U_2 - U_1 = M (u_2 - u_1) = 2 \cdot (217.7 + 18.2) = 472 \text{ kJ}$$

Si potrebbe in seguito determinare, in base a considerazioni di trasmissione del calore, il *tempo* necessario perché la trasformazione avvenga (ovvero il tempo necessario a trasferire la quantità di calore  $Q_{12}$ ), che è importante conoscere per stabilire i tempi di intervento di eventuali sistemi di sicurezza.



| A            | B           | C                | D                | E                | F                | G                     | H                     |
|--------------|-------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|
| $p$<br>[bar] | $T$<br>[°C] | $v_f$<br>[m³/Kg] | $v_g$<br>[m³/Kg] | $h_f$<br>[kJ/Kg] | $h_g$<br>[kJ/Kg] | $s_f$<br>[kJ/kg<br>K] | $s_g$<br>[kJ/kg<br>K] |
| 0.05         | 32.898      | 0.0010052        | 28.19            | 137.77           | 2561.6           | 0.4763                | 8.3960                |
| 0.07         | 39.025      | 0.0010074        | 20.53            | 163.38           | 2572.6           | 0.5591                | 8.2767                |
| 0.08         | 41.534      | 0.0010084        | 18.10            | 173.86           | 2577.1           | 0.5925                | 8.2296                |
| 1.0          | 99.362      | 0.0010434        | 1.694            | 417.51           | 2675.4           | 1.3027                | 7.3598                |
| 2.0          | 120.23      | 0.0010608        | 0.8854           | 504.70           | 2706.3           | 1.5301                | 7.1298                |
| 10.0         | 179.98      | 0.0011274        | 0.1943           | 762.61           | 2776.2           | 2.1382                | 6.5828                |
| 15.0         | 198.29      | 0.0011539        | 0.1317           | 844.67           | 2789.9           | 2.3145                | 6.4406                |
| 17.0         | 204.31      | 0.0011633        | 0.1166           | 871.84           | 2793.4           | 2.3713                | 6.3957                |
| 20.0         | 212.37      | 0.0011766        | 0.09954          | 908.59           | 2797.2           | 2.4469                | 6.3367                |
| 30.0         | 233.84      | 0.0012163        | 0.06663          | 1008.4           | 2802.3           | 2.6455                | 6.1837                |
| 40.0         | 250.33      | 0.0012521        | 0.04975          | 1087.4           | 2800.3           | 2.7965                | 6.0685                |
| 50.0         | 263.91      | 0.0012858        | 0.03943          | 1154.5           | 2794.2           | 2.9206                | 5.9735                |
| 60.0         | 275.55      | 0.0013187        | 0.03244          | 1213.7           | 2785.0           | 3.0273                | 5.8908                |
| 70.0         | 285.79      | 0.0013513        | 0.02737          | 1267.4           | 2773.5           | 3.1219                | 5.8162                |
| 90.0         | 303.31      | 0.0014179        | 0.02050          | 1363.7           | 2744.6           | 3.2867                | 5.6820                |
| 100          | 310.96      | 0.0014526        | 0.01804          | 1408.0           | 2727.7           | 3.3605                | 5.6198                |
| 110          | 318.05      | 0.0014887        | 0.01601          | 1450.6           | 2709.3           | 3.4304                | 5.5595                |
| 120          | 324.65      | 0.0015268        | 0.01428          | 1491.8           | 2689.2           | 3.4972                | 5.5002                |
| 130          | 330.83      | 0.0015672        | 0.01280          | 1532.0           | 2667.0           | 3.5616                | 5.4408                |
| 140          | 336.64      | 0.0016106        | 0.01150          | 1571.6           | 2642.4           | 3.6242                | 5.3803                |
| 148          | 341.06      | 0.0016481        | 0.01056          | 1603.1           | 2620.7           | 3.6736                | 5.3305                |
| 150          | 342.13      | 0.0016579        | 0.01034          | 1611.0           | 2615.0           | 3.6859                | 5.3178                |
| 160          | 347.33      | 0.0017103        | 0.009308         | 1650.5           | 2584.9           | 3.7471                | 5.2531                |
| 170          | 352.26      | 0.0017696        | 0.008371         | 1691.7           | 2551.6           | 3.8107                | 5.1855                |
| 180          | 356.96      | 0.0018399        | 0.007498         | 1734.8           | 2513.9           | 3.8765                | 5.1128                |



|     |        |           |          |        |        |        |        |
|-----|--------|-----------|----------|--------|--------|--------|--------|
| 200 | 365.70 | 0.0020370 | 0.005877 | 1826.5 | 2418.4 | 4.0149 | 4.9412 |
|-----|--------|-----------|----------|--------|--------|--------|--------|

**Tab.1 - Proprietà termodinamiche del vapor d'acqua saturo**

| $p=2$ bar |                    |                    |                    |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Temp.     | Volume Specifico   | Entalpia Specifica | Entropia Specifica |
| °C        | m <sup>3</sup> /kg | kJ/kg              | kJ/kg/K            |
| 10        | 0.001              | 42.19              | 0.151              |
| 20        | 0.001002           | 84.13              | 0.2965             |
| 30        | 0.001004           | 125.9              | 0.4368             |
| 40        | 0.001008           | 167.7              | 0.5724             |
| 50        | 0.001012           | 209.5              | 0.7036             |
| 60        | 0.001017           | 251.3              | 0.831              |
| 70        | 0.001023           | 293.1              | 0.9547             |
| 80        | 0.001029           | 335                | 1.075              |
| 90        | 0.001036           | 377                | 1.192              |
| 100       | 0.001043           | 419.1              | 1.307              |
| 110       | 0.001052           | 461.3              | 1.418              |
| 120       | 0.00106            | 503.7              | 1.528              |
| 130       | 0.9102             | 2727               | 7.179              |
| 140       | 0.935              | 2748               | 7.23               |
| 150       | 0.9596             | 2769               | 7.279              |
| 175       | 1.02               | 2820               | 7.397              |
| 200       | 1.08               | 2870               | 7.507              |
| 225       | 1.14               | 2921               | 7.61               |
| 250       | 1.199              | 2971               | 7.709              |
| 275       | 1.258              | 3021               | 7.802              |
| 300       | 1.316              | 3072               | 7.893              |
| 350       | 1.433              | 3174               | 8.063              |
| 400       | 1.549              | 3277               | 8.222              |
| 450       | 1.665              | 3381               | 8.371              |
| 500       | 1.781              | 3487               | 8.513              |
| 550       | 1.897              | 3595               | 8.648              |
| 600       | 2.013              | 3704               | 8.777              |

Tab. 2.2 - Acqua compressa e vapore surriscaldato a  $p=2$  bar

## MODELLI SEMPLIFICATI DEI FLUIDI TERMODINAMICI: IL GAS IDEALE E IL LIQUIDO INCOMPRESSIBILE.

La equazione di stato  $f(p, v, T) = 0$  assume nel caso generale una forma matematica assai complessa che la rende inutilizzabile, salvo l'uso con un calcolatore. Tuttavia, per alcune classi di sostanze essa assume una forma matematica semplice che permette di utilizzarla direttamente, come vedremo in seguito.

### Il modello di fluido incompressibile

L'equazione di stato  $f(p, v, T) = 0$  per una sostanza pura in fase liquida si fonda usualmente sull'ipotesi di *comportamento incompressibile*, ovvero sull'ipotesi di ritenere il volume specifico costante lungo una qualunque trasformazione.

E' bene precisare che nessuna sostanza reale è incompressibile e che il modello di liquido incompressibile, a differenza del modello di gas ideale che verrà esposto in seguito, non rappresenta un comportamento asintotico, ma un'idealizzazione che consente di

semplificare notevolmente la metodologia per il calcolo delle proprietà. L'assunzione fatta risulta comunque soddisfacentemente verificata negli stati termodinamici del liquido lontani dallo stato critico. Per tale ragione, porre costante il volume specifico non corrisponde ad assegnarli un determinato valore numerico (come accade ad es. nel caso della costante dei gas). Nella pratica si sceglie come costante un idoneo valor medio nel campo di pressione e temperatura di interesse.

Nell'ipotesi di comportamento incomprimibile, l'equazione di stato per una sostanza pura in fase liquida è semplicemente:

$$v = \text{cost} \quad (2.8)$$

E' evidente quindi che una sostanza a comportamento incomprimibile non ha possibilità di scambiare lavoro reversibile di dilatazione con l'ambiente.

Il calcolo della variazione di energia interna risulta immediato, semplificando la relazione generale per  $dv=0$

$$du = c_v dT \quad (2.9)$$

dato che ovviamente per un fluido incomprimibile i coefficienti di  $\beta$  e  $k$  sono nulli, dalle relazioni generali (v. Tab.4 del Cap.1) segue che i calori specifici a pressione costante e a volume costante sono uguali: usualmente il pedice viene quindi soppresso.

La variazione di entalpia è data quindi da

$$dh = d(u + pv) = du + pdv + vdp = c dT + vdp \quad (2.10)$$

Infine, nell'ipotesi di  $v = \text{cost.}$ , la prima equazione di Gibbs diventa:

$$ds = \frac{c}{T} dT \quad (2.11)$$

La quale mostra che per un fluido incomprimibile temperatura ed entropia *non sono variabili indipendenti*. Le relazioni presentate, consentono di valutare le variazioni delle proprietà  $u, h, s$  per una sostanza pura in fase liquida, ovviamente nell'ambito dell'approssimazione di tale modello idealizzato.

## Il modello di gas ideale

### Equazione di stato

Osservazioni sperimentali su sostanze in fase gassosa consentono di asserire che in condizioni particolari (che esamineremo in dettaglio in seguito) l'equazione di stato  $f(p, v, T) = 0$  assume una forma relativamente semplice:

$$pV = n \Re T \quad (2.12)$$

dove  $n$  è il numero di moli della sostanza ed  $\Re$  è una costante, il cui valore è pari a 8315 J/kmol K e non dipende dal tipo di gas considerato, per cui essa viene detta *costante universale dei gas*. Questo vuol dire che il comportamento di questa sostanza dipende solo dal numero di moli presenti e non dalla natura delle molecole. Tale fluido viene detto *gas ideale* o anche *gas perfetto*.

E' stato dimostrato che un comportamento del tipo indicato dall'equazione precedente è predicibile teoricamente considerando il gas come un insieme di punti materiali (che rappresentano le singole molecole) che interagiscono tra di loro e con le pareti unicamente tramite urti elastici.

Dato che di solito facciamo riferimento, anziché ad una mole, ad una massa unitaria di fluido, è opportuno riarrangiare l'equazione precedente facendovi comparire il volume specifico. Dividendo ambo i membri per la massa totale di gas  $M$  e introducendo la massa molare,  $\mu = M/n$ , si ottiene:

$$p \frac{V}{M} = \frac{n}{M} \Re T \quad (2.13)$$

$$pv = \frac{\Re}{\mu} T = RT$$

dove è evidente che la costante  $R$  (detta talvolta *costante caratteristica* del gas) assume un valore diverso per ciascun gas. I valori di  $\mu$  ed  $R$  sono riportati, per alcune sostanze, in Tab.a2. Ovviamente, la relazione precedente può essere riscritta in termini della costante caratteristica, del volume totale e della massa

$$pV = MRT \quad (2.14)$$

#### **ESEMPIO 2.4 – Massa di gas contenuta in una bombola**

Una bombola del volume di 14 L contiene ossigeno alla pressione di 70 bar ed alla temperatura di 20 °C. Assumendo la validità del modello di gas ideale, calcolare la massa di gas contenuta nella bombola.

Dalla Tab.a1, per l'ossigeno si ha  $R= 260.83$  J/kg K; dalla relazione precedente quindi (esprimendo tutte le grandezze in unità SI)

$$M = \frac{pV}{RT} = \frac{7 \cdot 10^6 \cdot 0.014}{260.83 \cdot 293.15} = 1.28 \text{ kg}$$

Notare che dal programma CATT si ottiene  $v = 0.01043$  m<sup>3</sup>/kg, da cui  $M = V/v = 1.34$  kg: il modello di gas ideale ha quindi in queste condizioni un errore di circa il 4.5 %.

□

#### **Calcolo delle variazioni di energia interna, entalpia ed entropia per un gas ideale.**

Per un gas ideale, l'energia interna e l'entalpia *dipendono unicamente dalla temperatura*. Ne segue anche che per un gas ideale  $u$ ,  $h$  e  $T$  *non sono variabili di stato indipendenti* e assegnare un valore determinato ad una coppia tra loro non consente di determinare univocamente lo stato del sistema.

Ciò fu mostrato come risultato sperimentale da Joule e Thompson, che idearono un celebre esperimento per dimostrare che l'espansione isoentalpica di un gas, in condizioni prossime a quelle ideali, è anche isoterma. Il fatto che nel diagramma  $h$ - $s$  (illustrato in precedenza) le isoterme tendano a diventare isoentalpiche per bassi valori della pressione conferma ulteriormente quanto affermato.

In altri termini, i coefficienti  $B_u$  e  $B_h$  nelle Eq.(1.48) e (1.50) del Cap.1 sono *identicamente nulli* per un gas ideale e tali relazioni possono essere riscritte nella forma

$$\begin{aligned} du &= c_v(T) dT \\ dh &= c_p(T) dT \end{aligned} \quad (2.15)$$

dove i calori specifici a pressione e volume costante dipendono al più dalla temperatura, come illustrato in Fig.8.

Le variazioni di entropia sono quindi esprimibili nella forma

$$\begin{aligned} ds &= c_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dv \\ ds &= c_p \frac{dT}{T} - \frac{v}{T} dp \end{aligned} \quad (2.16)$$

che, ricavando  $p/T$  e  $v/T$  dalla equazione, di stato possono essere espresse anche come

$$\begin{aligned} ds &= c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \\ ds &= c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Infine, combinando opportunamente le Eq. (2.13) e (2.15) è possibile verificare che

$$R = c_p - c_v \quad (\text{detta relazione di Mayer}) \quad (2.18)$$

introducendo il rapporto tra  $c_p$  e  $c_v$ , indicato generalmente con  $k$ , si ottengono ancora le relazioni

$$c_p = \frac{Rk}{k-1} \quad c_v = \frac{R}{k-1} \quad \text{con } k = \frac{c_p}{c_v} \quad (2.19)$$

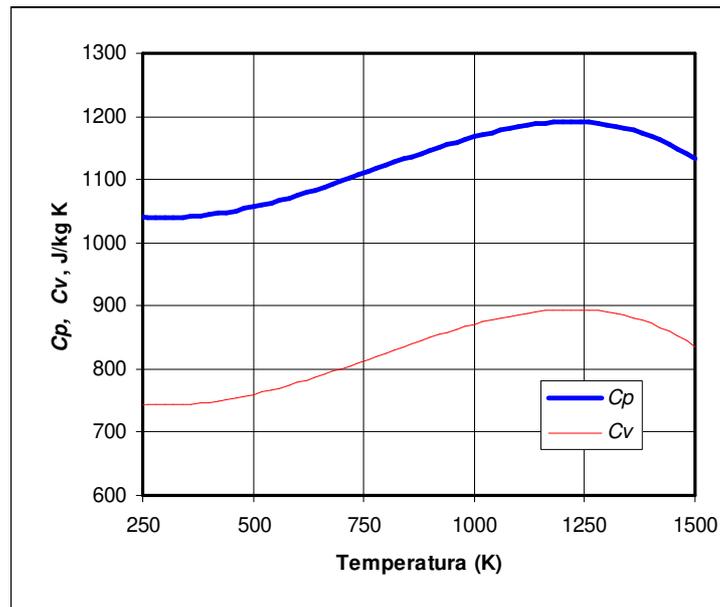
da cui risulta che *tutte le proprietà del gas ideale sono calcolabili una volta nota una coppia qualsiasi* tra i coefficienti  $k$ ,  $c_p$ ,  $c_v$  ed  $R$ .

Per integrare le equazioni presentate tra due generici stati di equilibrio occorre esplicitare il legame funzionale tra i calori specifici e la temperatura. Fortunatamente, è stato sperimentalmente osservato che, per le sostanze di più comune impiego, la variazione di dei calori specifici, relativa ad intervalli di temperatura non molto ampi, è sufficientemente limitata. E' pertanto possibile, con buona approssimazione, ritenere costanti i calori specifici in tali intervalli della temperatura. In Tab.a2 sono riportati, per alcuni gas, i valori medi di  $c_p$  e  $c_v$ , impiegabili nell'intervallo di temperatura 0-100°C

Laddove non sia possibile ritenere i calori specifici costanti, o perché si è in presenza di un salto di temperatura molto ampio, o perché è richiesta una maggiore accuratezza, risulta necessario correlare i dati sperimentali con funzioni analitiche. Di solito si adottano espressioni polinomiali del tipo:

$$\frac{c_p}{R} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \varepsilon T^4 \quad (2.20)$$

i cui coefficienti sono riportati in Tab.a3. La Fig.8 riporta le variazioni di  $c_p$  e  $c_v$  con la temperatura per l'azoto.



**Figura 2.8.** Variazione di  $c_p$  e  $c_v$  con la temperatura per l'azoto. La differenza tra i due valori vale comunque  $c_p - c_v = R$ .

### **ESEMPIO 2.5 – Variazioni di entalpia ed entropia per un gas**

Determinare la variazioni di entalpia ed entropia specifiche dell'azoto in una trasformazione che lo porta dalle condizioni  $p_1 = 0.1$  MPa,  $T_1 = 300$  K alle condizioni  $p_2 = 3$  MPa,  $T_2 = 1000$  K.

☞ *La soluzione per i casi a e b è riportata nel file C2GASPROP.XLS*

#### **Metodo a ( $c_p$ costante)**

Considerando l'azoto un gas ideale con  $c_p = \text{cost} = 1039.2$  J/kg K e  $R = 296,91$  J/kg K si ha integrando le Eqq. (2.15) e (2.17)

$$h_2 - h_1 = c_p (T_2 - T_1) = 727.4 \text{ kJ/kg}$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) = 241.3 \text{ J/kg K}$$

#### **Metodo b ( $c_p$ dipendente da T)**

Considerando l'azoto un gas ideale con  $c_p$  dipendente dalla temperatura, secondo la Tab.a3, si ha

$$h_2 - h_1 = R \left[ \alpha (T_2 - T_1) + \frac{\beta}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\gamma}{3} (T_2^3 - T_1^3) + \frac{\delta}{4} (T_2^4 - T_1^4) + \frac{\epsilon}{5} (T_2^5 - T_1^5) \right] = 764.5 \text{ kJ/kg}$$

$$s_2 - s_1 = R \left[ \alpha \ln \frac{T_2}{T_1} + \beta (T_2 - T_1) + \frac{\gamma}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\delta}{3} (T_2^3 - T_1^3) + \frac{\epsilon}{4} (T_2^4 - T_1^4) \right] - R \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) = 289.3 \text{ J/kg K}$$

**Metodo c (tabelle termodinamiche)**

Infine dalle tabelle termodinamiche (programma CATT) si ottiene

$$h_2 - h_1 = 766.7 \text{ kJ/kg}$$

$$s_2 - s_1 = 289 \text{ J/kg K}$$

□

**Trasformazioni e diagrammi di stato per un gas ideale.**

Per un gas ideale una trasformazione isoterma è retta dall'equazione

$$pv = RT = \text{cost.} \quad (2.21)$$

E quindi è rappresentata da un ramo di iperbole equilatera sul diagramma  $p$ - $v$ .

Una relazione per la trasformazione adiabatica reversibile (ovvero, isoentropica) può essere ricavata imponendo  $dS = 0$  nella seconda delle Eq.(2.17)

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} = 0 \Rightarrow c_p \frac{dT}{T} = R \frac{dp}{p} \quad (2.22)$$

Da cui integrando tra due estremi generici, per  $c_p = \text{cost}$

$$c_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = R \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} \Rightarrow c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.23)$$

$$\left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{c_p} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^R \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{R/c_p} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

e quindi infine

$$T p^{\frac{1-k}{k}} = \text{cost} \quad (2.24)$$

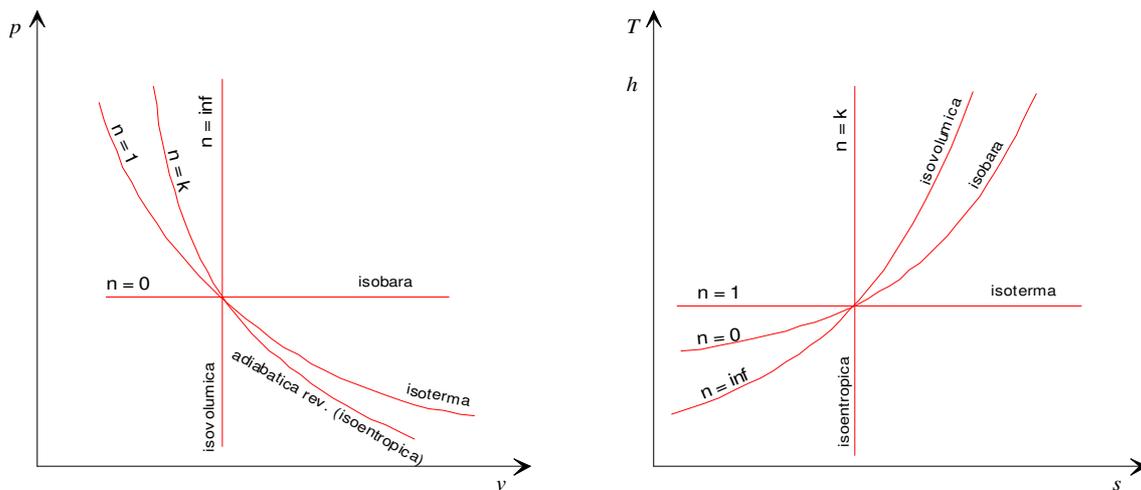
Sfruttando l'equazione di stato dei gas ideali, Eq.(2.13), si vede che due espressioni alternative per la trasformazione adiabatica sono

$$T v^{k-1} = \text{cost} \quad p v^k = \text{cost} \quad (2.25)$$

Tutte le trasformazioni suddette non sono che dei casi particolari di una trasformazione detta *politropica* che può esprimersi nelle tre forme seguenti

$$T p^{\frac{1-n}{n}} = \text{cost} \quad , \quad T v^{n-1} = \text{cost} \quad , \quad p v^n = \text{cost} \quad (2.26)$$

In particolare, per una isoterma si ha  $n = 1$ , per un'adiabatica  $n = k$  e per una isobara  $n = 0$ . Anche una isovolumica può essere vista come un caso particolare della trasformazione suddetta per  $n = \infty$ .



**Figura 2.9.** Diagrammi di stato per gas ideale.

Sui diagrammi di stato del gas ideale non si riporta la zona di coesistenza delle fasi, in quanto, come vedremo in dettaglio in un prossimo paragrafo, per il gas ideale non si hanno cambiamenti di fase e tale modello è applicabile per stati sufficientemente lontani dal punto critico della sostanza. Inoltre, dato che l'entalpia e la temperatura sono legati da una relazione diretta, i diagrammi  $h$ - $s$  e  $T$ - $s$  differiscono unicamente per il fattore di scala dell'asse  $y$  (ovvero il fattore  $c_p$ , non necessariamente costante lungo l'asse stesso) e hanno qualitativamente lo stesso andamento. Le linee che rappresentano le varie trasformazioni su tali diagrammi possono, almeno nel caso in cui  $c_p$  sia costante, essere tracciate con semplici considerazioni di geometria analitica una volta note una coppia di costanti del gas (ad es.  $R$  e  $k$ ). Tali diagrammi sono riportati in Fig.9.

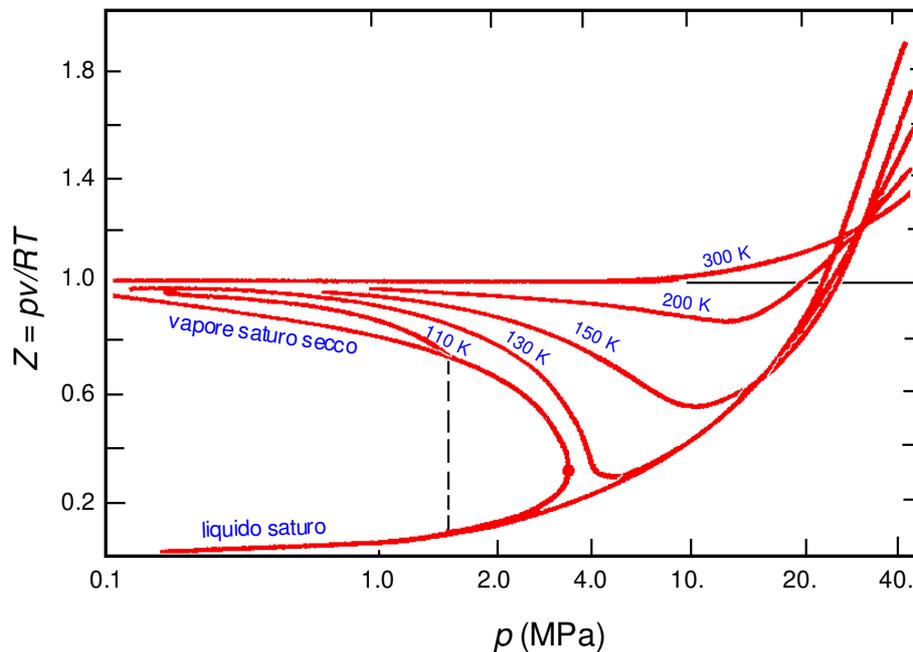
Alla luce delle espressioni riportate in questo paragrafo, è abbastanza semplice ricavare il lavoro ed il calore scambiati reversibilmente da un gas ideale nelle principali trasformazioni: tramite integrazione diretta del  $p dv$ ,  $-v dp$ ,  $T ds$ : le relative espressioni sono riportate in App.2.

### **Comportamento reale dei gas**

Nessuna sostanza si comporta esattamente secondo il modello di gas ideale; pur tuttavia, tale modello costituisce, per qualsiasi sostanza, il comportamento asintotico al decrescere della pressione o al crescere della temperatura. Per valutare se una sostanza si comporta o meno secondo il modello di gas ideale, si può calcolare il cosiddetto fattore di comprimibilità,  $Z$

$$Z = \frac{pv}{RT} \quad (2.27)$$

E' evidente che quando il gas segue il comportamento ideale  $Z=1$ . Ad esempio, in Fig.10, è riportato il fattore di comprimibilità  $Z$  dell'azoto in funzione della pressione, per differenti valori della temperatura. Dall'osservazione del diagramma si può notare che quando la pressione tende a zero, per qualunque valore della temperatura, il rapporto  $Z$  tende ad uno, ossia l'azoto si comporta da gas ideale. Si noti inoltre che alla temperatura di 300 K, ovvero a temperatura ambiente, è possibile adoperare per l'azoto l'equazione del modello gas ideale fino ad una pressione di circa 10 MPa (per cui si ha  $Z= 1.0056$ ); tale limite è ovviamente funzione della precisione che si desidera ottenere).



**Figura 2.10.** Fattore di comprimibilità dell'azoto

Si supponga di raffreddare isobaricamente il gas, inizialmente alla temperatura di 300 K, alla pressione di 4 Mpa: il rapporto  $Z$  decresce al diminuire della temperatura ed assume valori minori di uno, ossia la densità aumenta più di quanto previsto dal modello del gas ideale. Ciò può essere giustificato intuitivamente notando che la riduzione della distanza tra le molecole comporta l'allontanamento dal campo di validità dell'ipotesi di assenza di forze intermolecolari, assunta per il modello del gas ideale. In queste condizioni di pressione e temperatura, le forze molecolari sono del tipo attrattivo e pertanto il modello ideale *sottostima* il valore di densità del gas. Al contrario, per pressioni molto elevate, maggiori di 30 MPa, il rapporto  $Z$  è sempre maggiore di uno: in queste condizioni le forze intermolecolari sono *repulsive* e pertanto la densità del gas è *minore* di quella corrispondente al comportamento ideale.

Un grafico molto più significativo del precedente si ottiene riportando il valore di  $Z$  in funzione della *pressione ridotta* e della *temperatura ridotta*, definite rispettivamente come

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.28)$$

dove  $p_c$  e  $T_c$  sono rispettivamente la pressione e la temperatura critica della sostanza. Tale grafico è riportato in Fig.11: si nota che i punti sperimentali relativi a diversi fluidi si raggruppano lungo le stesse linee, cosicché si può asserire che i parametri suddetti individuano quantitativamente un comportamento generale, valido per qualunque sostanza.

**ESEMPIO 2.6 – Fattore di comprimibilità**

Si calcoli il fattore di comprimibilità del metano a  $p = 20.88 \text{ MPa}$  e  $T = 13.2 \text{ °C}$ . Si confronti il risultato con i dati del diagramma di Fig.11.

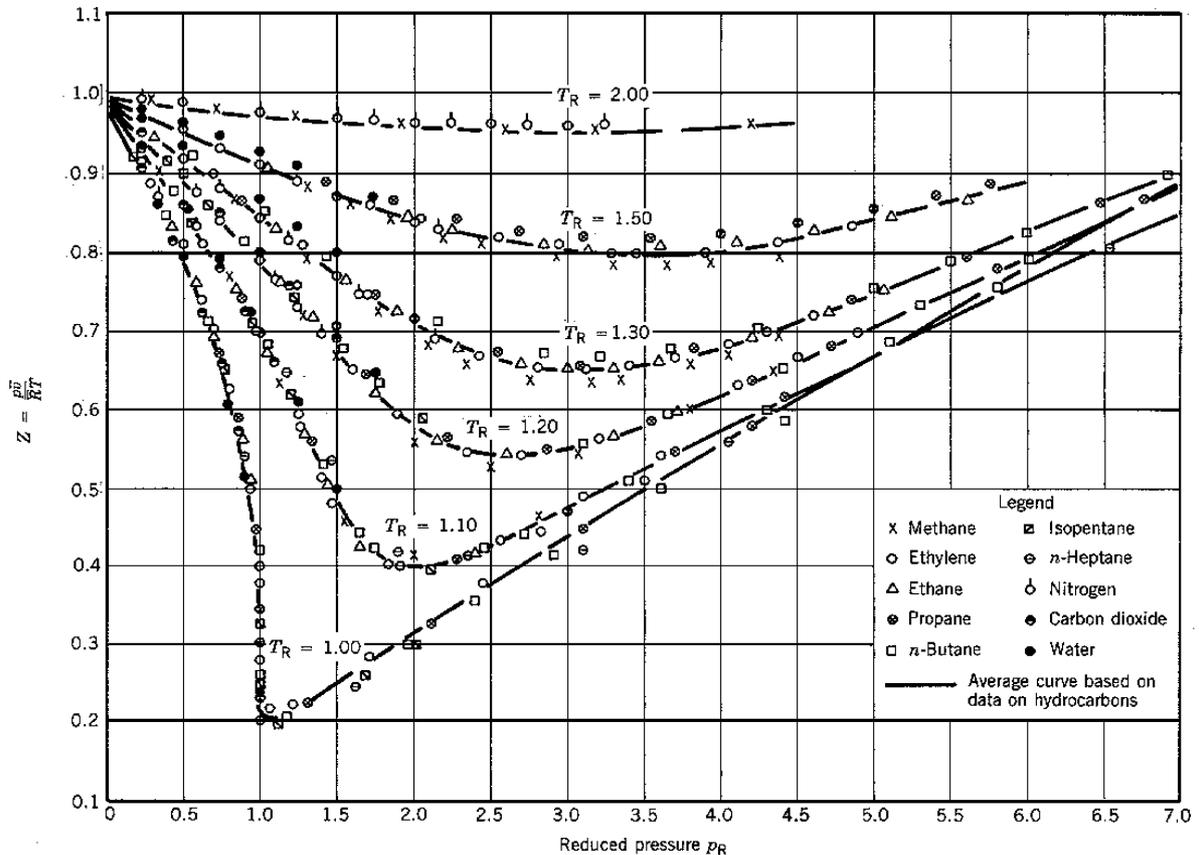
Dalle tabelle del metano si ha che nelle condizioni specificate  $v = 0.005683 \text{ m}^3/\text{kg}$ . Dalla Tab.a2, si ha inoltre  $R = 518.46 \text{ kJ/kg}$ ,  $p_c = 4.64 \text{ MPa}$ ,  $T_c = 190.9 \text{ K}$ . Pertanto

$$Z = \frac{pv}{RT} = 0.80$$

si ha inoltre

$$p_r = \frac{p}{p_c} = 4.5 \quad T_r = \frac{T}{T_c} = 1.5$$

dalla Fig.11 si ha pertanto approssimativamente  $Z = 0.82$ .



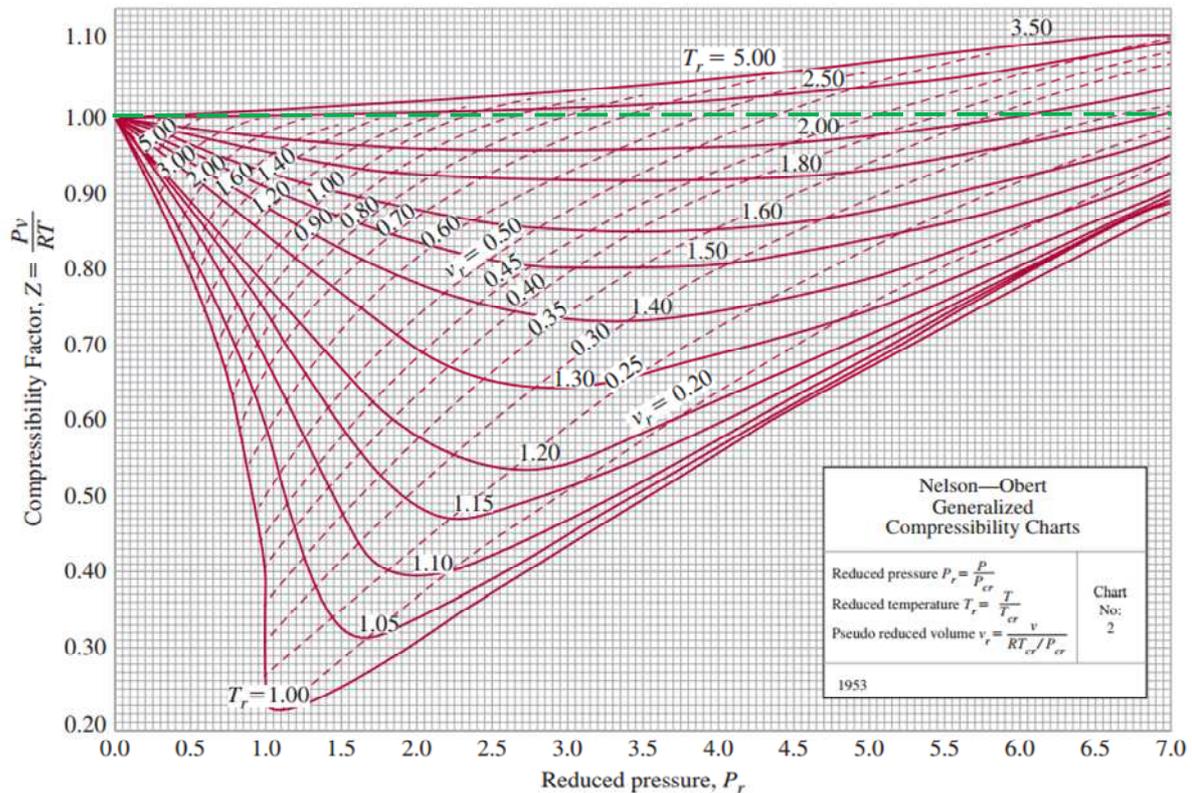
**Figura 2.11.** Fattore di comprimibilità generalizzato.

La Fig. 2.11 è una delle espressioni del *principio degli stati corrispondenti*, che stabilisce che il comportamento di tutte le sostanze, espresso in termini di parametri ridotti, come la temperatura e la pressione critica, è identico. In realtà molti fluidi deviano più o meno da questo comportamento; la deviazione può essere quantificata tramite il fattore acentrico  $\omega$ ,

definito come 
$$\omega = 1 + \log_{10} \left( \frac{p_{v,sat}}{p_{cr}} \right)_{T_r=0.7}$$

La definizione si basa sul fatto che a  $T_r = 0.7$  la pressione di vapore ridotta dovrebbe valere 0.1. Un valore di  $\omega$  prossimo a zero è quindi indice che il fluido rispetta il principio degli stati corrispondenti. I valori del fattore acentrico sono compresi indicativamente tra 0.002 e 0.6, e sulla base di esso è possibile costruire equazioni di stato più accurate.

### Applicabilità del modello di gas ideale



**Figura 2.12.** Fattore di comprimibilità generalizzato.

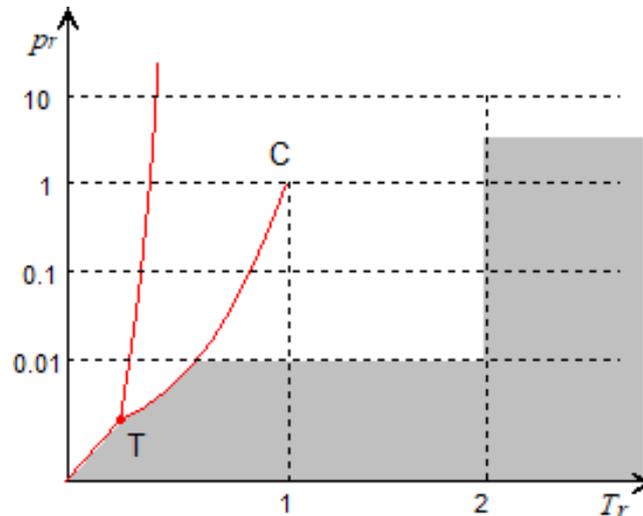
Nell'affrontare un calcolo, spesso ci si chiede se il modello di gas ideale sia applicabile o meno al fluido considerato: l'applicabilità di tale modello infatti semplifica notevolmente i calcoli ed evita il ricorso alle tabelle termodinamiche. Nel seguito sono esposti alcuni criteri di giudizio. Naturalmente tali criteri hanno valore puramente indicativo e in definitiva si può affermare che l'applicabilità o meno del modello di gas ideale dipende dal grado di precisione con cui si vogliono ottenere i risultati.

Il criterio più generale consiste nel calcolare il fattore di comprimibilità  $Z$  facendo uso delle tabelle o di un programma di calcolo: il suo scostamento dal valore unitario ci dà l'idea della precisione con cui il modello di gas ideale è accettabile. Indicativamente, si può ritenere accettabile un valore di  $Z$  superiore a 0.95.

L'uso del diagramma generalizzato di Fig.11 ci mostra che per  $T_r > 2$  il valore di  $Z$  si mantiene sempre superiore a 0.95: questo indica che *quando la temperatura supera il doppio della temperatura critica il modello di gas ideale è comunque applicabile*. Come si vede dal diagramma di Fig. 2.12, che riporta le curve in un campo più ampio di pressione ridotta, tale affermazione cade però in difetto per pressioni molto alte, indicativamente per  $p_r > 7$ .

Inoltre, si vede dalla stessa Fig. 2.12 che tutte le curve tendono ad 1 al diminuire della pressione ridotta: *quindi il modello di gas ideale risulta comunque applicabile per  $p_r < 0.01$*  (ma questo limite aumenta al crescere del valore della temperatura ridotta).

In definitiva, le regioni in cui il modello di gas ideale è applicabile sono riportate nel diagramma  $p_r-T_r$  di Figura 2.13.



**Figura 2.13.** Diagramma  $p_r-T_r$  in cui sono riportate in grigio le regioni per cui il modello di gas ideale risulta applicabile.

Infine, un ulteriore aiuto indicativo ci può venire dall'esame dei diagrammi di stato  $T-s$ ,  $h-s$  e  $p-h$ . Dato che nel gas ideale l'entalpia dipende solo dalla temperatura e non dalla pressione, nelle zone di tali diagrammi *dove le isoterme tendono a diventare anche isoentalpiche* (e viceversa) si può pensare che il fluido abbia un comportamento prossimo a quello del gas ideale.

Generalmente si può dire che i gas che costituiscono l'aria (azoto più ossigeno) in condizioni di temperatura ambiente o superiore (300 K) possono essere considerati gas ideali. Lo stesso non vale per il vapore acqueo nelle condizioni di pressione e temperatura tipiche all'ingresso in turbina ( $p \approx 10$  MPa e  $T \approx 500^\circ\text{C}$ ). Invece, il vapore acqueo nelle condizioni in cui si trova disperso nell'aria atmosferica, avendo una pressione parziale molto bassa (0.002 MPa) può essere considerato un gas ideale. Ovviamente, per qualunque sostanza in condizioni bifasiche il modello di gas ideale è inapplicabile, per non parlare delle sostanze allo stato liquido.

Bisogna infine notare che il fatto che il modello di gas ideale sia applicabile non implica assolutamente che  $c_p$  possa essere considerato costante: quest'ultima è un'ipotesi ulteriormente restrittiva e può essere applicata se le variazioni di temperatura non sono alte (indicativamente, inferiori a 100 K). Anche in questo caso, la decisione dipende dal grado di accuratezza dei risultati desiderato.

### CONFRONTO TRA I VARI MODELLI DI FLUIDO CONSIDERATI

La tabella 1 riassume le equazioni di stato per i vari modelli di fluido che abbiamo considerato

| <i>Gas ideale</i>  | <i>Fluido reale monofase</i>   | <i>Liquido incompressibile</i>                 |
|--|--|--|
| $pV = n_M \mathfrak{R}T$<br>$pV = MRT$<br>$pv = RT$  | $T = f(p, v)$<br>$\frac{dv}{v} = \beta dT - \kappa dp$   | $v = cost.$                                    |
| $R = c_p - c_v$ , $k = \frac{c_p}{c_v}$<br>$c_p = \frac{Rk}{k-1} = f(T)$<br>$c_v = \frac{R}{k-1} = f(T)$   | $\beta = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$<br>$\kappa = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$<br>$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$   | $c_p = c_v = c$                                |
| $du = c_v(T) dT$   | $du = c_v(v, T) dT + B_u(T, v) dv$   | $du = c(T) dT$                                 |
| $dh = c_p(T) dT$   | $dh = c_p(p, T) dT + B_h(T, p) dp$   | $dh = c(T) dT + v dp$                          |
| $ds = c_v(T) \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$<br>$ds = c_p(T) \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$   | $ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{B_u + p}{T} dv$<br>$ds = \frac{c_p}{T} dT + \frac{B_h - v}{T} dp$   | $ds = c(T) \frac{dT}{T}$                       |
| $\beta = \frac{1}{T}$<br>$\kappa = \frac{1}{p}$<br>$B_u = B_h = 0$   | $c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_p - \frac{T \beta^2 v}{\kappa}$<br>$B_u = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{\beta T}{\kappa} - p$<br>$B_h = \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = (1 - \beta T) v$ | $\beta = \kappa = 0$<br>$B_u = 0$<br>$B_h = v$ |
| <p><b>NOTE</b><br/>                     Un fluido reale è completamente caratterizzato una volta noti i coefficienti <math>c_p</math>, <math>\beta</math> e <math>\kappa</math>.<br/>                     Un gas ideale è caratterizzato una volta noti due coefficienti a scelta tra <math>c_p</math>, <math>c_v</math>, <math>k</math> o <math>R</math>.<br/>                     Un liquido incompressibile è completamente caratterizzato dai valori di <math>c</math> e <math>v</math>.<br/>                     Le relazioni di Gibbs<br/> <math>du = T ds - p dv</math> , <math>dh = T ds + v dp</math><br/>                     sono valide per qualunque fluido, purchè la trasformazione avvenga tra due stati di equilibrio</p> |  |  |

**Tabella 2.1.** Equazioni di stato per i gas ideali, fluidi reali, e i liquidi incompressibili

## APPLICAZIONE: CALCOLO DELLE VARIAZIONI DI ENTALPIA E DI ENTROPIA

In questo paragrafo affronteremo il problema del calcolo delle variazioni di entalpia e di entropia per i vari tipi di fluido che abbiamo considerato, riassumendo ed applicando, per maggiore chiarezza, le relazioni introdotte in precedenza. Un confronto tra le forme che tali relazioni assumono per i vari fluidi è anche riportato sinteticamente nell'Appendice 1.

### Calcolo delle variazioni di entalpia

Come vedremo in seguito, per poter portare a termine i calcoli correlati al bilancio di energia, è molto spesso necessario determinare la variazione di entalpia nella trasformazione compiuta dal fluido. Ovviamente, lo stato iniziale e finale della trasformazione devono essere fissati, ovvero (per sistemi bivarianti, quali sono tutti quelli che noi consideriamo) deve essere noto il valore di due variabili di stato *indipendenti*, che di solito sono pressione e temperatura. Tuttavia, se il fluido si trova nello stato di vapore saturo, tali variabili non sono indipendenti e occorre sostituirne una con il titolo  $x$  od un'altra variabile specifica ( $v, u, s$ ) da cui si può ricavare il titolo con le note relazioni del vapore saturo.

Una volta fissato lo stato del sistema, le variazioni di entalpia possono essere determinati con i seguenti metodi:

- tramite *tabelle*, specifiche per il fluido considerato;
- con il calcolatore, tramite appositi *codici di calcolo*;
- graficamente, tramite *diagrammi*, specifici per il fluido considerato;
- mediante *calcolo diretto*; questo è possibile solo in casi particolari (gas ideale, fluido incomprimibile).

Per quanto riguarda il calcolo diretto, si ricorda che in generale la variazione di entalpia (per *fluidi monofase*) è data da

$$dh = c_p(p, T) dT + B_h(T, p) dp \quad (2.29)$$

Nel caso di *trasformazione isobara* si ha comunque, per qualunque fluido

$$dh = c_p(T, p) dT \quad (2.30)$$

Per i *gas ideali*, indipendentemente dal fatto che la trasformazione sia isobara o meno, l'entalpia dipende solo dalla temperatura e la sua variazione è data da (v. esempio 2.5)

$$dh = c_p(T) dT \quad (2.31)$$

Per i *fluidi incomprimibili*, la variazione di entalpia assume la forma

$$dh = c(T) dT + v dp \quad (2.32)$$

molto spesso, dato il basso valore del volume specifico dei liquidi, il secondo termine è trascurabile. Si può pertanto affermare che, con buona approssimazione, anche l'entalpia dei liquidi incomprimibili dipende solo dalla temperatura. In mancanza di dati più accurati, la si può porre uguale a quella del liquido in condizioni di saturazione *alla stessa temperatura* (e non alla stessa *pressione*!).

Infine, consideriamo una *trasformazione isobara* (e quindi anche *isoterma*) di un *vapore saturo*. Considerando la relazione che lega l'entalpia al titolo, Eq.(2.4), se la si differenzia mantenendo la pressione (e quindi anche  $h_g$  e  $h_f$ ) costanti, si trova che la variazione

infinitesima di entalpia *a pressione costante* (e quindi anche *isoterma*) è data in questo caso da

$$dh = (h_g - h_f) dx = h_{fg} dx \quad (2.33)$$

**ESEMPIO 2.7 – Calcolo delle variazioni di entalpia dell’acqua**

Determinare l’entalpia dell’acqua alla temperatura di 40 °C ed alla pressione di 200 bar.

**Metodo a (esatto)**

Tramite le tabelle termodinamiche dell’acqua compressa e vapore surriscaldato o tramite un programma per calcolatore si ricava il valore più accurato

$$h = 185.14 \text{ kJ/kg}$$

**Metodo b (liquido incomprimibile)**

Considerando l’acqua un liquido incomprimibile si ha

$$dh = c(T) dT + v dp$$

ed integrando rispetto allo stato di riferimento (punto triplo dell’acqua,  $p_t = 611 \text{ Pa}$ ,  $T_t = 0.01 \text{ °C}$ ,  $h_t = 0 \text{ kJ/kg}$ ), considerando come costanti  $c = 4.186 \text{ kJ/kg K}$ ,  $v = 0.001 \text{ m}^3/\text{kg}$  si ha

$$h = h_t + c(T - T_t) + v(p - p_t) =$$

$$= 4186(40 - 0.001) + 0.001(2 \cdot 10^7 - 611) = 167440 + 20000 = 187.44 \text{ kJ/kg}$$

con un errore di circa l’1%. Si vede che in molti casi il secondo termine è trascurabile e l’entalpia dell’acqua sottoraffreddata può essere valutata come

$$h = c(T - T_t) \cong 4.2 T \text{ (kJ/kg)}$$

dove la temperatura è espressa in centigradi (il risultato è 168 kJ/kg). Quest’ultima formula è utilissima per un calcolo di prima approssimazione che molto spesso è più che soddisfacente.

**Metodo b (entalpia del liquido saturo)**

Tramite la tabella del vapore saturo si pone l’entalpia circa uguale a quella del liquido saturo alla stessa temperatura:

$$h \cong 167.54 \text{ kJ/kg}$$

come si vede, l’errore è di circa il 10% (ma si potrebbe eliminare quasi totalmente aggiungendo il termine  $vp$ ).



**Calcolo delle variazioni di entropia**

Analogamente alle variazioni di entalpia, anche le variazioni di entropia possono essere ricavate da tabelle, diagrammi o codici di calcolo.

Per quanto riguarda il calcolo diretto, si ricorda che in generale la variazione di entropia (per *fluidi monofase*) può essere espressa come

$$ds = \frac{c_v(v, T)}{T} dT + \frac{B_u(v, T) + p}{T} dv \quad (2.34)$$

$$ds = \frac{c_p(p, T)}{T} dT + \frac{B_h(p, T) - v}{T} dp$$

Nel caso di *trasformazione isobara* si ha comunque, per qualunque fluido

$$ds = c_p(T, p) \frac{dT}{T} \quad (2.35)$$

Per quanto riguarda i gas ideali, il problema è stato già affrontato nell'esempio 2.5. Le relazioni (2.34) divengono:

$$\begin{aligned} ds &= c_v(T) \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \\ ds &= c_p(T) \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Per i *fluidi incomprimibili*, e anche per i solidi, la variazione di entropia assume la forma, v. Eq.(2.11)

$$ds = \frac{c(T)}{T} dT \quad (2.37)$$

Nel caso in cui il calore specifico sia costante, le (2.36) e (2.37) sono facilmente integrabili. Il problema del calcolo delle variazioni di entropia per materiali incomprimibili è affrontato nel successivo esempio 2.8.

Infine, per una *trasformazione isobara* (e quindi anche *isoterma*) di un *vapore saturo*, si ha, analogamente all'Eq.(2.33),

$$ds = (s_g - s_f) dx = s_{fg} dx \quad (2.38)$$

### **ESEMPIO 2.8 – Calcolo delle variazioni di energia ed entropia per un sistema adiabatico**

Un blocchetto di acciaio al carbonio ( $c_{p1} = 434 \text{ J/kg K}$ ) della massa di 200 g, alla temperatura  $T_{in,1} = 400 \text{ °C}$  è gettato in un recipiente adiabatico che contiene 2 kg di acqua ( $c_{p2} = 4187 \text{ J/kg K}$ ) alla temperatura  $T_{in,2} = 20 \text{ °C}$ . Entrambi i materiali possono essere considerati incomprimibili e con calore specifico costante. Determinare la temperatura del sistema all'equilibrio e la sua variazione di entropia.

Non essendovi variazioni di volume, sono nulli gli scambi di lavoro con l'esterno. Essendo in aggiunta il sistema chiuso ed adiabatico, si ha per il primo principio

$$U_f - U_i = 0$$

Si assume che il sistema si porti in una condizione finale di equilibrio termico e quindi che l'acqua ed il ferro raggiungano la stessa temperatura finale,  $T_f$  (vedi la discussione in merito alla conclusione dell'esempio). Sia l'acqua che il ferro sono considerati materiali incomprimibili (il fatto che il ferro sia solido non ha rilevanza), quindi con calori specifici a pressione costante ed a volume costante uguali tra loro. Essendo l'energia interna una proprietà additiva, la sua variazione può essere considerata la somma delle variazioni delle due parti del sistema e quindi,

$$U_f - U_i = (U_{f,1} - U_{i,1}) - (U_{f,2} - U_{i,2})$$

da cui essendo per i materiali incomprimibili (v. Eq.(2.9)  $du = c dT$

$$M_1 c_1 (T_{i,1} - T_f) = M_2 c_2 (T_f - T_{i,2})$$

Dall'ultima relazione si ricava facilmente  $T_f$

$$T_f = \frac{M_1 c_1 T_{i,1} + M_2 c_2 T_{i,2}}{M_1 c_1 + M_2 c_2} = 23.9 \text{ }^\circ\text{C}$$

La variazione di entropia specifica dell'acqua può essere ricavata integrando l'espressione dell'energia per un liquido incomprimibile tra lo stato iniziale e finale, v. Eq.(2.11)

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

$$s_{f,1} - s_{i,1} = c_1 \ln \frac{T_f}{T_{i,1}} = -355 \text{ J/kg K}$$

$$s_{f,2} - s_{i,2} = c_2 \ln \frac{T_f}{T_{i,2}} = 55.3 \text{ J/kg K}$$

Nelle quali, si ricorda, è indispensabile esprimere le temperature in kelvin. Si noti che l'entropia del blocco di ferro diminuisce (perchè la sua temperatura decresce). Dato che anche l'entropia è una grandezza estensiva e quindi additiva, la variazione totale di entropia del sistema si ricava moltiplicando le variazioni precedenti per le relative masse e sommando

$$S_f - S_i = M_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_{i,1}} + M_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_{i,2}} = 39.6 \text{ J/K}$$

La variazione totale di entropia del sistema è positiva, e quindi, essendo il sistema adiabatico, la trasformazione è irreversibile. Si potrebbe anche dimostrare che ogni ulteriore trasformazione che porti il sistema in uno stato in cui la temperatura dell'acciaio differisce da quella dell'acqua, anche se rispetta il primo principio, implica una diminuzione di entropia, ed è pertanto impossibile. In altri termini, l'entropia del nostro sistema *adiabatico* ha raggiunto un *massimo*, il che corrisponde a una condizione di equilibrio stabile, da cui è impossibile uscire in assenza di azioni esterne.

□

## BIBLIOGRAFIA

### *Tabelle termodinamiche*

- L. Haar, J.S. Gallagher, G.S. Kell, NBS/NRC Steam Tables, Hemisphere, 1983 (tabelle del vapore acqueo approvate dal National Bureau of Standards).
- C. Borgnakke e R.E. Sonntag, Thermodynamic and Transport Properties, Wiley, 1997 (contiene anche un dischetto con il programma di calcolo CATT, v. sotto)
- W.C. Reynolds, Thermodynamic Properties in SI, Stanford University Press, 1979 (tabelle diagrammi e formule per il calcolo delle proprietà di molte sostanze in unità SI)

### *Programmi per il calcolo di proprietà termodinamiche (alcuni esempi)*

- Il programma REFPROP, sviluppato dall'ente americano NIST (*National Institute of Standards and Technology*) costituisce probabilmente la raccolta più ampia e documentata di proprietà fisiche e termodinamiche dei fluidi. Consente anche il calcolo delle proprietà delle miscele di fluidi, oltre che la costruzione di tabelle e diagrammi. Vi sono inoltre macro da inserire direttamente in Excel o in Matlab. Una versione ridotta è disponibile gratuitamente.
- Il programma CoolProp (<http://www.coolprop.org/>), disponibile gratuitamente, consente il calcolo delle proprietà termodinamiche di 122 sostanze o miscele. E' interfacciabile con molti linguaggi o utilities, tra cui Matlab ed Excel.
- La libreria di funzioni TPX, (<http://www.me.caltech.edu/me/software/tpx/>) sviluppata da D. Goodwin presso il California Institute of Technology e disponibile gratuitamente in rete permette di calcolare le proprietà termodinamiche di alcune sostanze (acqua, azoto, ossigeno, metano, idrogeno, R134a) importando una macro direttamente nei fogli di lavoro Microsoft Excel. E' compatibile con le versioni di Excel almeno fino alla 2016.
- Il programma ALLPROPS, che gira su un PC in ambiente Windows, riporta le proprietà termodinamiche di circa 40 sostanze dando la scelta all'utente tra molte coppie di variabili di input. E' anche possibile costruire diagrammi e tabelle.
- Il programma CATT, (C. Borgnakke, R.E. Sonntag, v. sopra) che gira su un PC in ambiente Windows, riporta le proprietà termodinamiche di 25 sostanze dando la scelta all'utente tra 8 possibili coppie di variabili di input. Con qualche accorgimento, il programma è ancora installabile sulle attuali versioni di Windows.

## ESERCIZI

### ESERCIZIO 2.1

Una bombola di volume  $V = 5$  L contiene argon (Ar) alla pressione  $p = 200$  bar e temperatura  $T = 20$  °C. Determinare a) la massa  $M$  del gas; b) il volume che esso occuperebbe alla pressione di 1 bar e alla temperatura di 0 °C (tale volume è talvolta indicato come *volume normale* e misurato in normal-metri cubi, Nm<sup>3</sup>).

*Dati:* considerare l'Ar come un gas ideale con  $k = c_p / c_v = 1.667$  e  $c_p = \text{cost.} = 520.3$  J/kg K  
 $[M = 1.639$  kg,  $V = 0.932$  Nm<sup>3</sup> ( $R = 208.18$  J/kg K)]

### ESERCIZIO 2.2

Un cilindro verticale chiuso da un pistone senza attrito contiene azoto a temperatura  $T = 100$  °C. Il pistone ha una massa  $M_p = 5$  kg ed un diametro  $D = 100$  mm. La pressione dell'ambiente esterno è 97 kPa. Se il cilindro ha un volume  $V = 2$  dm<sup>3</sup>, determinare la massa  $M$  di gas contenuta nel cilindro.

*Dati:* considerare l'azoto come un gas ideale con  $R = 296.8$  J/kg K,  $k = 1.41$ .

$[M = 1.864$  g]

### ESERCIZIO 2.3 (adatto alla soluzione tramite calcolatore)

Servendosi delle tabelle del vapore o di un programma di calcolo delle proprietà termodinamiche, determinare lo stato dell'acqua (liquido sottoraffreddato, miscela bifase, vapore surriscaldato, gas) in ciascuna delle condizioni seguenti:

- a) 120 °C, 150 kPa      d) 160 °C, 0.4 m<sup>3</sup>/kg  
 b) 300 °C, 0.01 m<sup>3</sup>/kg    e) 0.35 Mpa, 0.4 m<sup>3</sup>/kg  
 c) 200 kPa, 110 °C      f) 5 kPa, 10 °C

$[a)$  vap surr;  $b)$  bifase  $x = 0.424$ ;  $c)$  liquido sottoraff.;  $d)$  vap surr;  $e)$  bifase  $x = 0.763$ ;  $e)$  liquido sottoraff.]

### ESERCIZIO 2.4

Un serbatoio cilindrico alto 10 m contiene acqua e vapore in equilibrio alla temperatura  $T = 180$  °C. Il livello del liquido all'interno è 2 m. Calcolare il titolo e la differenza di pressione tra la parte più alta e quella più bassa del serbatoio.

*Dati:*  $v_l = 0.001127$  m<sup>3</sup>/kg,  $v_v = 0.194045$  m<sup>3</sup>/kg.

$[x = 0.022, p = 17813$  Pa]

### ESERCIZIO 2.5

Un recipiente di volume assegnato  $V = 100$  dm<sup>3</sup> contiene 10.79 kg di R12 a  $p = 0.6$  MPa. Determinare il titolo ed entalpia specifica.

*Dati:*  $v_f = 0.000757$  m<sup>3</sup>/kg,  $v_v = 0.029132$  m<sup>3</sup>/kg,  $h_f = 56.799$  kJ/kg,  $h_v = 196.568$  kJ/kg

$[x = 0.3, h = 98.73$  kJ/kg]

### ESERCIZIO 2.6

Un recipiente di volume assegnato  $V = 100$  dm<sup>3</sup> contiene 1.5 kg di ammoniaca a  $p = 1$  MPa. Determinare il titolo.

*Dati:*  $v_f = 0.001658$  m<sup>3</sup>/kg,  $v_v = 0.128528$  m<sup>3</sup>/kg

$[x = 0.515]$

### ESERCIZIO 2.7

Valutare le variazioni di energia interna, entalpia ed entropia per azoto nelle seguenti condizioni:  $p_1 = 1$  bar,  $T_1 = 300$  K,  $p_2 = 13$  bar,  $T_2 = 1100$  K., nelle seguenti ipotesi

a) supponendolo un gas ideale con  $R = 296.91$  J/kg K,  $k = 1.4$ .

b) adottando la seguente formula per  $c_p$

$$\frac{c_p}{R} = 3.675 - 1.208 \cdot 10^{-3} T + 2.324 \cdot 10^{-6} T^2 - 0.632 \cdot 10^{-9} T^3 - 0.226 \cdot 10^{-12} T^4$$

*Sugg. ci si può aiutare con il file EXCEL C2GASPROP.XLS*

[a]  $\Delta u = 593.8$  kJ/kg;  $\Delta h = 831.4$  kJ/kg;  $\Delta s = 588$  J/kg K ( $c_p = 1039$  J/kg K);

b)  $\Delta u = 644.6$  kJ/kg;  $\Delta h = 882.1$  kJ/kg;  $\Delta s = 649.6$  J/kg K]

### ESERCIZIO 2.8

Valutare il fattore di compressibilità ( $Z = pv/RT$ ) per l'ammoniaca a  $100$  °C,  $2$  Mpa, usando un diagramma di stato. Ripetere il calcolo con un grafico del fattore di compressibilità generalizzato.

Dati:  $p_c = 112.8$  bar,  $T_c = 405.4$  K.

[ $Z = 0.905$ ]

### ESERCIZIO 2.9

Un recipiente rigido del volume di  $15$  litri contiene  $10$  kg di acqua in condizioni di saturazione a  $30$  °C e viene lentamente riscaldato.

a. Al momento in cui il sistema diviene monofase, esso sarà costituito da liquido sottoraffreddato o da vapore surriscaldato?

b. Ripetere il calcolo nel caso che la massa di acqua sia  $1$  kg.

[a. liquido sottoraffreddato; b. vapore surriscaldato;]

### ESERCIZIO 2.10

Valutare la massa di metano trasportato in un recipiente di  $0.5$  m<sup>3</sup> nelle seguenti condizioni:

a)  $p = 200$  bar,  $T = 25$  °C

b) vapore saturo a  $p = 5$  bar ( e quindi  $T = -138$  °C),  $x = 0.01$ .

Confrontare i risultati per il caso a) utilizzando il modello di gas ideale e le tabelle termodinamiche.

*Per rispondere alla domanda b) occorre consultare le tabelle termodinamiche.*

[a]  $64.7$  kg (gas ideale)  $78.5$  kg (tabelle); b)  $130.89$  kg]

### ESERCIZIO 2.11

Una massa  $M = 0.25$  kg di vapore saturo secco alla pressione  $0.1$  Mpa, contenuto in un sistema chiuso cilindro-pistone, viene compresso reversibilmente ed a temperatura costante fino allo stato di liquido saturo. Determinare la variazione di entropia e di energia interna nonché il lavoro ed il calore trasferiti.

[ $\Delta U = -522$  kJ;  $\Delta S = -1.51$  kJ/K;  $L = -42.3$  kJ;  $Q = -564$  kJ]

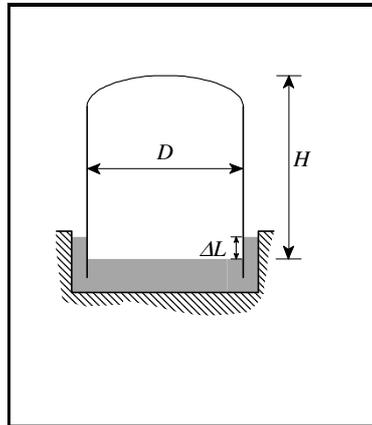
### ESERCIZIO 2.12

Un gas (considerato ideale e con calore specifico costante) avente  $R = 287$  J/Kg K;  $c_p = 992$  J/kg K e contenuto in un sistema pistone-cilindro senza aperture viene compresso secondo una isoterma reversibile dalla pressione  $p_1 = 1$  bar e dalla temperatura  $T_1 = 25$  °C fino alla pressione  $p_2 = 20$  bar per essere poi riespanso adiabaticamente e reversibilmente fino alla pressione  $p_3 = 1$  bar.

Determinare la temperatura ed il volume specifico finali del gas nonché i valori del lavoro netto e del calore scambiato con l'esterno per unità di massa.

$[T_3 = 125.3 \text{ K}; v_3 = 0.36 \text{ m}^3/\text{kg}; l = -135 \text{ kJ/kg}; q = -256 \text{ kJ/kg}]$

**ESERCIZIO 2.13**



Un gasometro (vedi figura) è schematizzabile come un cilindro di diametro  $D = 40 \text{ m}$  e altezza  $H = 15 \text{ m}$  e contiene metano alla temperatura di  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . La pressione atmosferica esterna è  $980 \text{ hPa}$  e il mantello ha una massa complessiva di  $500 \text{ t}$ . Determinare:

1. la pressione all'interno del gasometro;
2. il dislivello  $\Delta L$  nella guardia idraulica;
3. la massa del metano contenuto;
4. la variazione di quota del mantello se la pressione atmosferica diviene  $1040 \text{ hPa}$ .
5. il dislivello nella guardia idraulica nel caso di cui sopra.

[1)  $1019 \text{ hPa}$ ; 2)  $390 \text{ mm}$ ; 3)  $12400 \text{ kg}$ ; 4)  $0.83 \text{ m}$ ; 5) rimane invariato]

**ESERCIZIO 2.14**

Un recipiente di volume  $40 \text{ L}$  contiene aria alla pressione di  $5 \text{ MPa}$  e temperatura di  $400 \text{ K}$ . Determinare:

1. la massa di aria contenuta;
2. la pressione nel recipiente dopo che l'aria si è raffreddata a temperatura ambiente ( $27 \text{ }^\circ\text{C}$ )
3. il calore scambiato durante tale processo.

[1)  $1.72 \text{ kg}$ ; 2)  $3.75 \text{ MPa}$  3)  $-123 \text{ kJ}$ ]

**ESERCIZIO 2.15**

Un tubo di vetro sigillato contiene R22 alla temperatura di  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se lo si raffredda fino alla temperatura di  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ , iniziano a formarsi piccole gocce di liquido sulla parete del tubo (vale a dire, il sistema raggiunge le condizioni di saturazione). Determinare quale è la pressione nel tubo a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

*Suggerimento:* si ha a che fare con una trasformazione a volume costante il cui stato finale è vapore saturo secco. Per risolvere questo esercizio si deve disporre delle tabelle termodinamiche del fluido R22.

$[p = 0.2896 \text{ Mpa}]$

**ESERCIZIO 2.16**

In un sistema chiuso pistone-cilindro, 50 kg di vapore si trovano alla temperatura  $T_1 = 70\text{ °C}$  con un titolo  $x_1 = 0.40$ . Determinare il lavoro da spendere per portare il vapore nelle condizioni di liquido saturo ( $x_2 = 0$ ) mediante una compressione adiabatica reversibile, e la temperatura finale del sistema. Tracciare la trasformazione sul diagramma  $T$ - $s$ .

[ $L_{12} = - 20.750\text{ kJ}$ ,  $T_1 = 341.5\text{ °C}$ ]

**ESERCIZIO 2.17**

Un sistema costituito da 0.2 kg di vapore, alla pressione di 200 kPa ed alla temperatura di 200 °C, è compresso isotermicamente in maniera reversibile in un sistema chiuso cilindro-pistone con un rapporto di compressione 10.

- a. Mostrare il processo su un diagramma  $T$ - $s$ .
- b. Trovare il volume all'inizio ed alla fine del processo.
- c. Trovare il calore ed il lavoro scambiati.

[b)  $V_1 = 0.216\text{ m}^3$ ,  $V_2 = 2.31 \times 10^{-4}\text{ m}^3$ ; c)  $Q_{12} = -489.7\text{ kJ}$ ,  $L_{12} = - 130\text{ kJ}$ ]

**APPENDICE 2.1 – TABELLE, FIGURE E DIAGRAMMI**

|   | <u>temp. critica</u><br>K | <u>pressione critica</u><br>Mpa | <u>vol. spec. critico</u><br>(cm <sup>3</sup> /g) | <u>temp. tripla</u><br>K | <u>pressione tripla</u><br>kPa |
|---|---------------------------|---------------------------------|---|--------------------------|--------------------------------|
| Acqua, H <sub>2</sub> O                           | 647                       | 22.1                            | 3.1   | 273.16                   | 0.611                          |
| Alcool etilico, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  | 516.5                     | 6.39                            | 3.6   |                          |                                |
| Alcool metilico, C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> OH | 513.2                     | 7.98                            | 3.7   |                          |                                |
| Ammoniaca, NH <sub>3</sub>                        | 405.4                     | 11.3                            | 4.25  | 195.4                    | 6.060                          |
| Anidride carbonica, CO <sub>2</sub>               | 304.3                     | 7.40                            | 2.2   | 216.55                   | 517                            |
| Anidride solforosa, SO <sub>2</sub>               | 430.8                     | 7.88                            | 1.9   | 197.68                   | 0.167                          |
| Argon, Ar   | 150.9                     | 4.86                            | 1.88  | 83.81                    | 68.9                           |
| Aria  | 133.2                     | 3.77                            | 2.9   |                          |                                |
| Azoto, N <sub>2</sub>                             | 125.9                     | 3.39                            | 3.25  | 63.18                    | 12.5                           |
| <i>n</i> -Butano, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>  | 425.9                     | 3.65                            | 4.4   | 2.19                     | 5.1                            |
| Cloro, Cl   | 417                       | 7.71                            |   |                          |                                |
| Cloroformio, C H Cl <sub>3</sub>                  | 536.6                     | 5.47                            |   |                          |                                |
| Elio, He  | 5.2                       | 0.228                           | 14.4  |                          |                                |
| <i>n</i> -Esano, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>   | 508.2                     | 2.99                            | 4.25  |                          |                                |
| Etano, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>              | 305.4                     | 4.94                            | 4.75  | 89.89                    | 8x10 <sup>-4</sup>             |
| Etilene, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>            | 282.6                     | 5.85                            | 4.6   | 104.00                   | 0.12                           |
| Freon 12 CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>          | 384.7                     | 4.01                            |   |                          |                                |
| Idrogeno, H <sub>2</sub>                          | 33.2                      | 1.30                            | 32.3  | 13.84                    | 7.02                           |
| Kripton; Kr                                       | 209.4                     | 5.50                            |   |                          |                                |
| Mercurio, Hg                                      |                           |                                 |   | 234.20                   | 1.65x10 <sup>-7</sup>          |
| Metano, CH <sub>4</sub>                           | 190.9                     | 4.64                            | 6.2   | 90.68                    | 11.7                           |
| Monoss. di carbonio, CO                           | 132.9                     | 3.50                            | 3.32  | 68.10                    | 2.03                           |
| Neon, Ne  | 44.2                      | 2.7                             | 2.1   | 24.57                    | 43.1                           |
| Ossigeno, O <sub>2</sub>                          | 154.3                     | 5.03                            | 2.3   | 54.36                    | 0.152                          |
| Ottano, C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>            | 569.3                     | 2.5                             | 4.25  |                          |                                |
| Propano, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>            | 368.7                     | 4.36                            | 1.94  |                          |                                |
| R134a, C F <sub>3</sub> C H <sub>2</sub> F        | 374.3                     | 4.067                           |   |                          |                                |
| Xenon, Xe   | 289.8                     | 5.88                            |   |                          |                                |

**Tab. a1: Dati critici e tripli di alcune sostanze**

| SOSTANZA  | $\mu$   | $R = \mathcal{R}/\mu$ | $c_p$   | $c_v$   | $k$   |
|---|---------|-----------------------|---------|---------|-------|
|   | kg/kmol | J/kgK                 | J/kgK   | J/kgK   |       |
| Acetilene, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>          | 26,039  | 319,43                |         |         |       |
| Acqua, H <sub>2</sub> O                           | 18,016  | 461,70                | 1872.3  | 1410.8  | 1.327 |
| Alcool etilico C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH   | 46.069  | 180.48                | 2496.3  | 2315.8  | 1.078 |
| Alcool metilico, C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> OH | 32.04   | 259.5                 |         |         |       |
| Ammoniaca, NH <sub>3</sub>                        | 17,032  | 488,38                | 2130.0  | 1641.8  | 1.297 |
| Anidride carbonica, CO <sub>2</sub>               | 44,012  | 188,99                | 841.8   | 652.9   | 1.289 |
| Anidride solforosa, SO <sub>2</sub>               | 64,066  | 129,83                |         |         |       |
| Argon, Ar   | 39,950  | 208,21                | 520.3   | 312.2   | 1.667 |
| Aria  | 28,966  | 287,13                | 1003.5  | 716.5   | 1.400 |
| Azoto, N <sub>2</sub>                             | 28,014  | 296,91                | 1041.6  | 744.8   | 1.400 |
| <i>n</i> -Butano, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>  | 58,124  | 143,04                | 1716.4  | 1573.4  | 1.091 |
| Cloro, Cl   | 70.91   | 117.3                 |         |         |       |
| Cloroformio, C H Cl <sub>3</sub>                  | 119.38  | 69.64                 |         |         |       |
| Elio, He  | 4,0028  | 2078,0                | 5192.6  | 3115.6  | 1.667 |
| <i>n</i> -Esano, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>   | 507.9   | 3.03                  |         |         |       |
| Etano, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>              | 30,071  | 276,60                | 1766.2  | 1489.7  | 1.186 |
| Etilene, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>            | 28,055  | 296,48                | 1548.2  | 1251.8  | 1.237 |
| Freon 12 CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>          | 120,914 | 68,77                 |         |         |       |
| Idrogeno, H <sub>2</sub>                          | 2,0158  | 4126,4                | 14209.1 | 10084.9 | 1.409 |
| Kripton, Kr                                       | 83.8    | 99.21                 |         |         | 1.667 |
| Metano, CH <sub>4</sub>                           | 16,044  | 518,46                | 2253.7  | 1735.4  | 1.299 |
| Metanolo CH <sub>3</sub> OH                       | 32.042  | 259.48                | 1405.0  | 1145.5  | 1.227 |
| Monoss. di carbonio, CO                           | 28,012  | 296,93                | 1041.3  | 744.5   | 1.400 |
| Neon, Ne  | 20,184  | 412,10                | 1029.9  | 617.9   | 1.667 |
| Ossido di azoto, NO                               | 30,007  | 277,19                |         |         |       |
| Ossigeno, O <sub>2</sub>                          | 31,891  | 260,83                | 921.6   | 661.8   | 1.393 |
| Ottano, C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>            | 114.23  | 72.79                 | 1711.3  | 1638.5  | 1.044 |
| Propano, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>            | 44,097  | 188,55                | 1679.4  | 1490.9  | 1.126 |
| R134a, C F <sub>3</sub> C H <sub>2</sub> F        | 102.03  | 81.49                 |         |         |       |
| Xenon, Xe   | 131.3   | 63.32                 |         |         | 1.667 |

Tab. a2: Proprietà di vari gas ideali ( $c_p$ ,  $c_v$  e  $k$  valutati a 300 K)

| Gas                           | $\alpha$ | $\beta \times 10^3$ | $\gamma \times 10^6$ | $\delta \times 10^9$ | $\epsilon \times 10^{12}$ |
|-------------------------------|----------|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|
| CO                            | 3.710    | -1.619              | 3.692                | -2.032               | 0.240                     |
| CO <sub>2</sub>               | 2.401    | 8.735               | -6.607               | 2.002                | 0                         |
| H <sub>2</sub>                | 3.057    | 2.677               | -5.810               | 5.521                | -1.812                    |
| H <sub>2</sub> O              | 4.070    | -1.108              | 4.152                | -2.964               | 0.807                     |
| O <sub>2</sub>                | 3.626    | -1.878              | 7.055                | -6.764               | 2.156                     |
| N <sub>2</sub>                | 3.675    | -1.208              | 2.324                | -0.632               | -0.226                    |
| Aria                          | 3.653    | -1.337              | 3.294                | -1.913               | 0.2763                    |
| SO <sub>2</sub>               | 3.267    | 5.324               | 0.684                | -5.281               | 2.559                     |
| CH <sub>4</sub>               | 3.826    | -3.979              | 24.558               | -22.733              | 6.963                     |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 1.410    | 19.057              | -24.501              | 16.391               | -4.135                    |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 1.426    | 11.383              | 7.989                | -16.254              | 6.749                     |
| Gas<br>monatomici*            | 2.5      | 0                   | 0                    | 0                    | 0                         |

$$\frac{c_p}{R} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \epsilon T^4$$

$T$  espressa in K, equazioni valide da 300 a 1000 K

- per i gas monoatomici, es. He, Ne, e Ar,  $c_p$  è costante in un ampio intervallo di temperatura e pari a  $5/2 R$

**Tab. a3: Espressioni approssimate per il calcolo di  $c_p$  per gas ideali**

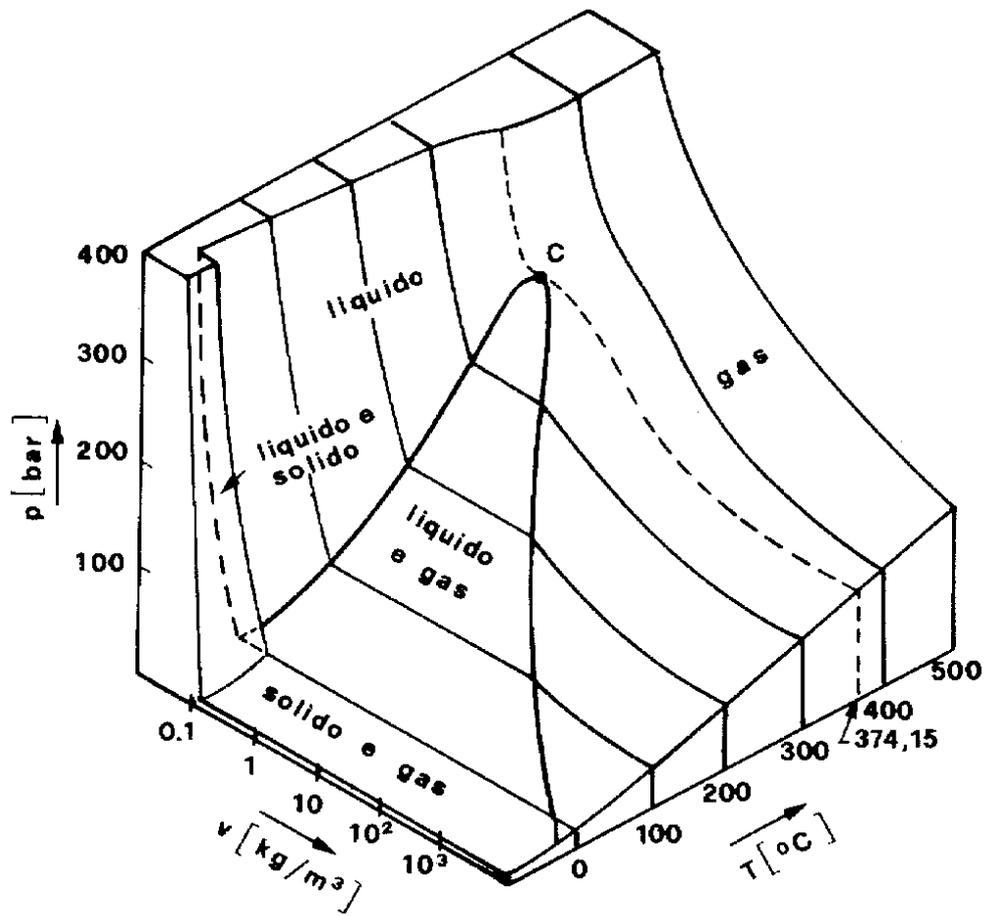


Figura a1. Superficie  $p-v-T$  per l'acqua.

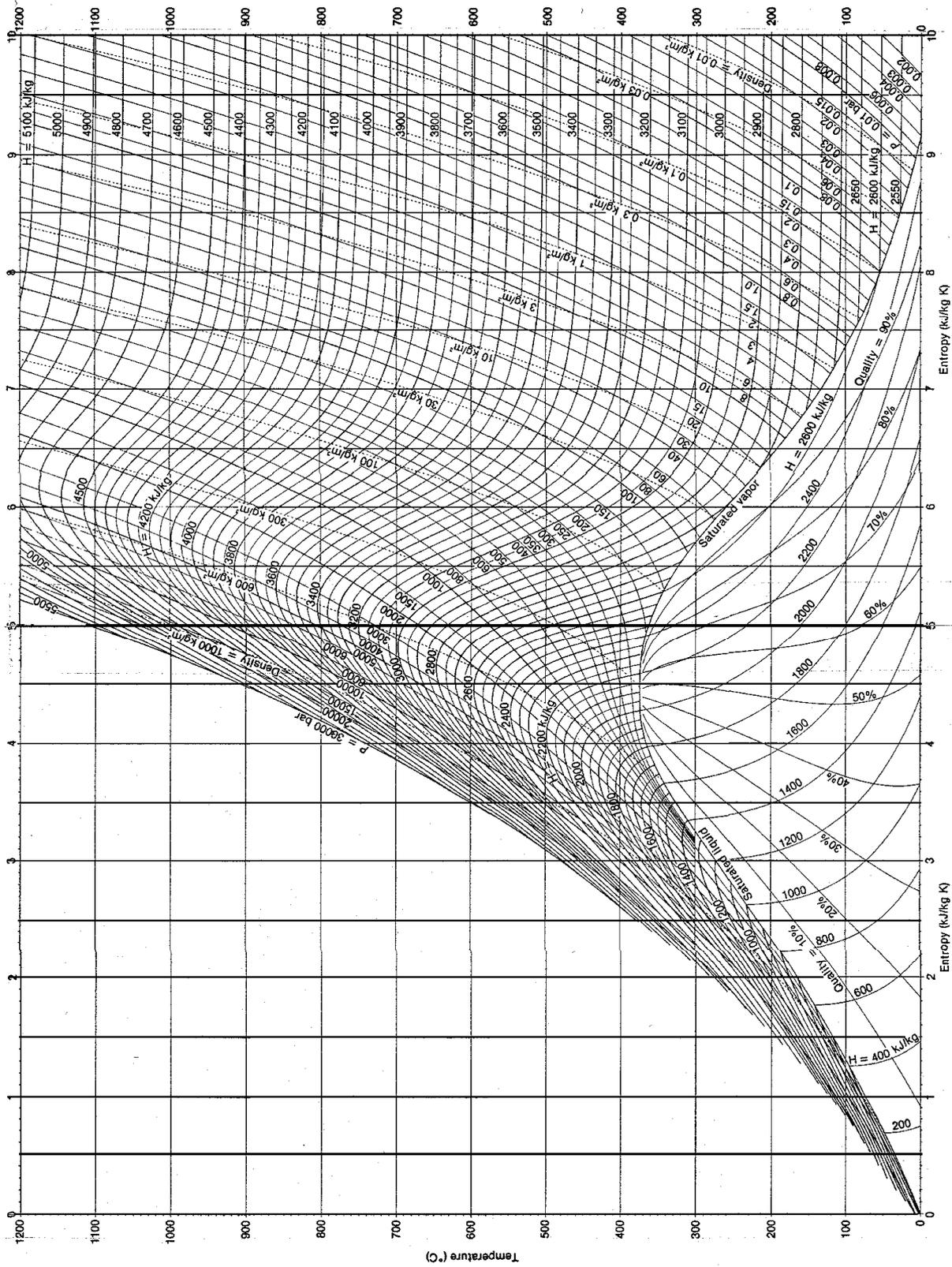


Figura a2. Diagramma T-s per l'acqua.

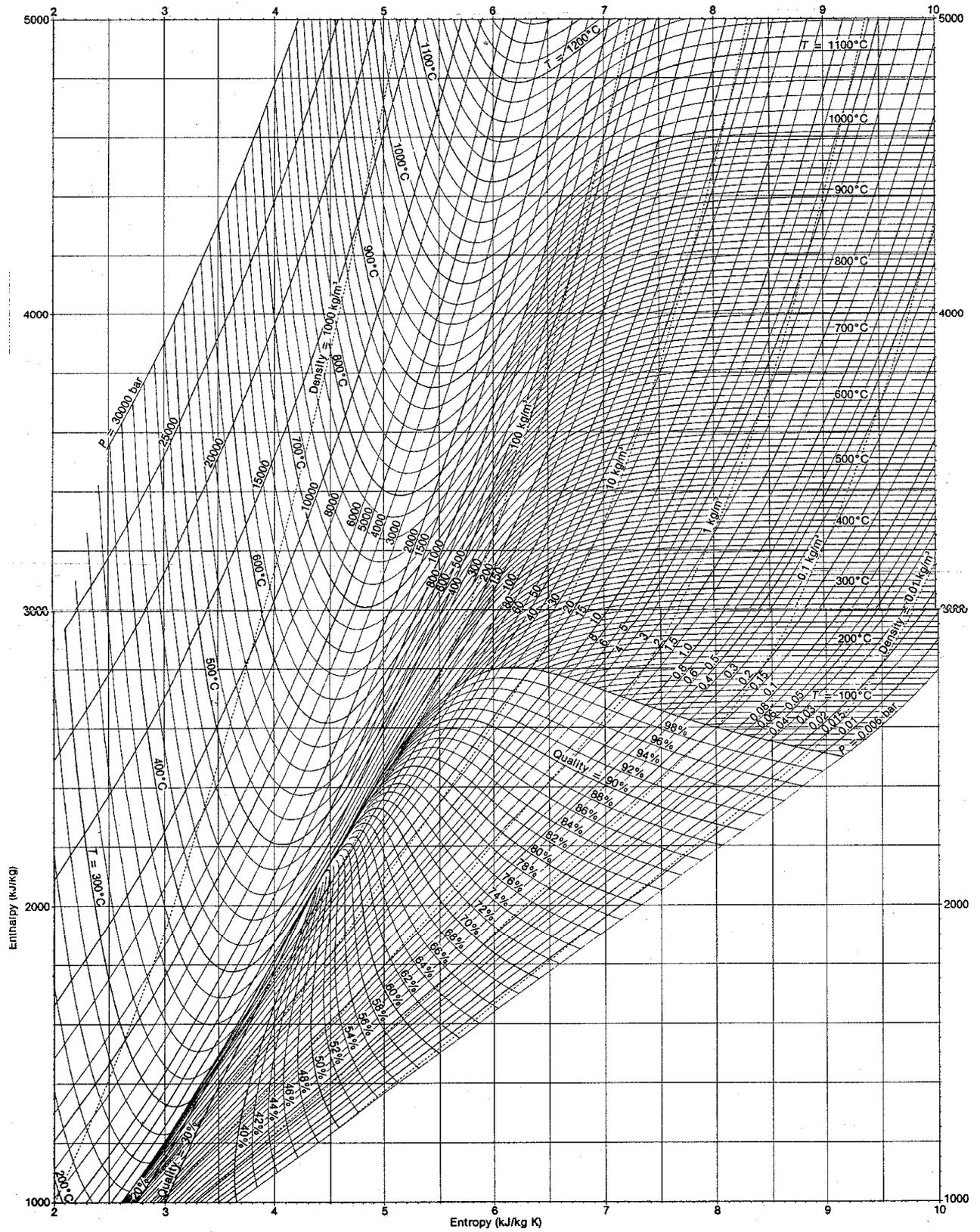


Figura a3. Diagramma di Mollier per l'acqua.

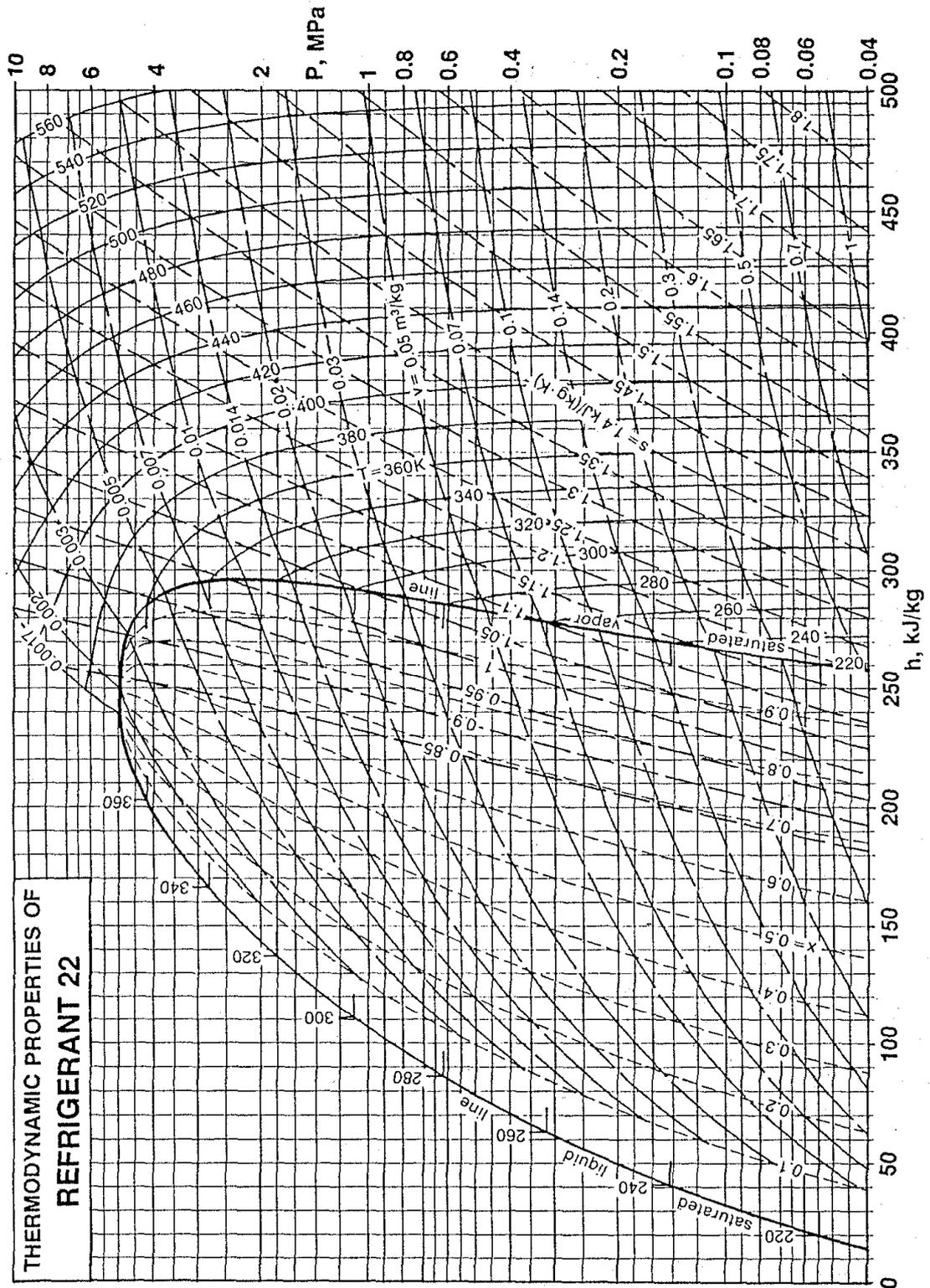


Figura a4. Diagramma  $p-h$  per il refrigerante R-22.

## APPENDICE 2.2 – PROPRIETÀ DELLE MISCELE DI GAS IDEALI

Come esposto all'inizio di questo capitolo, una miscela di gas in cui non hanno luogo variazioni di composizione (questo vuol dire che sono assenti reazioni chimiche o condensazione di alcuni componenti) può essere considerata una *sostanza pura*, ancorchè *non monocomponente*. In particolare, considereremo qui la caratterizzazione e le proprietà delle miscele di gas ideali. Una di queste miscele è l'aria atmosferica *secca* (in assenza di vapore acqueo) che è costituita per la maggior parte di azoto, ossigeno e argon.

### *Composizione di una miscela di gas: frazione in massa e frazione molare*

Ovviamente, sia la massa  $M$  che il numero di moli  $n$  di una miscela sono date dalla somma delle masse e delle moli dei suoi componenti

$$M_m = \sum_i M_i \quad , \quad n_m = \sum_i n_i \quad (2.39)$$

Si definisce *frazione in massa* del componente  $i$ -esimo

$$x_{m,i} \triangleq \frac{M_i}{M_m} \quad (2.40)$$

E *frazione molare* del componente  $i$ -esimo

$$y_i \triangleq \frac{n_i}{n_m} \quad (2.41)$$

È noto che, a pressione e temperatura costante, il volume occupato da un gas dipende solo dal numero di moli; la frazione molare coincide quindi con la frazione in volume.

Si ha ovviamente

$$\sum_i x_{m,i} = 1 \quad , \quad \sum_i y_i = 1 \quad (2.42)$$

La *massa molare* del componente  $i$ -esimo è definita come

$$\mu_i \triangleq \frac{M_i}{n_i} \quad (2.43)$$

La massa della miscela può essere espressa come

$$M_m = \sum_i \mu_i n_i \quad (2.44)$$

ed è quindi possibile definire la *massa molare apparente* (o peso molecolare medio) della miscela come

$$\mu_m \triangleq \frac{M_m}{n_m} = \frac{\sum_i \mu_i n_i}{n_m} = \sum_i y_i \mu_i \quad (2.45)$$

Si può infine facilmente ricavare la seguente relazione tra  $x_{m,i}$  e  $y_i$

$$x_{m,i} = y_i \frac{\mu_i}{\mu_m} \quad (2.46)$$

### **ESEMPIO 5-2.1 – Composizione e massa molare dell'aria secca**

L'aria secca standard ha la seguente composizione su base volumetrica (e quindi molare): Azoto ( $\mu_{N_2}=28.01$  kg/kmol)  $y_{N_2} = 78.1\%$ , Ossigeno ( $\mu_{O_2}=31.89$  kg/kmol)  $y_{O_2} = 21.0\%$ , Argon ( $\mu_{Ar}=39.95$  kg/kmol)  $y_{Ar} = 0.9\%$ . L'ulteriore gas presente in quantità maggiore, l'anidride carbonica, ha una percentuale (per ora ...) trascurabile,  $y_{CO_2} = 0.04\%$ . Determinare la massa molare apparente dell'aria e le frazioni in massa dei vari componenti.

Dalla (2.45)

$$\mu_m = \sum_i y_i \mu_i = 0.781 \cdot 28.01 + 0.210 \cdot 31.89 + 0.009 \cdot 39.95 = 28.93 \text{ kg/kmol}$$

Un'analisi più accurata (che tiene conto di tutti i componenti) porterebbe al valore comunemente accettato  $\mu_m = 28.966$  kg/kmol. Dalla (2.46)

$$x_{m,N_2} = 0.781 \frac{28.01}{28.93} = 75.6\% \quad , \quad x_{m,O_2} = 0.210 \frac{31.89}{28.93} = 23.2\% \quad , \quad x_{m,Ar} = 0.009 \frac{39.95}{28.93} = 1.2\%$$

□

### **Comportamento di una miscela di gas ideali: leggi di Dalton e Amagat**

Secondo la legge di Gibbs – Dalton ogni componente della miscela di gas ideali agisce come se occupasse da solo il volume  $V$  alla temperatura  $T$  della miscela: infatti, essendo il volume delle molecole trascurabile, ogni molecola del gas ha la possibilità di occupare una qualunque posizione nel volume stesso. Ogni componente segue pertanto la legge dei gas ideali

$$p_i V = n_i \mathfrak{R} T \quad (2.47)$$

La pressione totale esercitata dalla miscela è la somma delle sue *pressioni parziali* (legge di Dalton)

$$p = \sum_i p_i = \sum_i \frac{n_i \mathfrak{R} T}{V} = \frac{\mathfrak{R} T}{V} \sum_i n_i = n_m \frac{\mathfrak{R} T}{V} = \frac{m_m \mathfrak{R} T}{\mu_m V} = m_m \frac{\mathfrak{R} T}{\mu_m V} = m_m R_m \frac{T}{V} \quad (2.48)$$

Dove risulta possibile definire una costante specifica della miscela  $R_m$  analogamente a quanto fatto per i gas monocomponente

$$R_m = \frac{\mathfrak{R}}{\mu_m} = \frac{\mathfrak{R}}{\sum_i y_i \mu_i} \quad (2.49)$$

In particolare, la costante specifica dell'aria secca risulta essere  $R = 8315/28.966 = 287.1$  J/kg K

Il volume della miscela può essere considerato la somma dei *volumi parziali*, ovvero i volumi che i singoli componenti occuperebbero alla temperatura e alla pressione a cui si trova la miscela (*legge di Amagat*)

$$V = \sum_i V_i = \sum_i \frac{m_i R_i T}{p} = \quad (2.50)$$

Dalle espressioni sopra si possono valutare facilmente le pressioni e i volumi parziali in funzione di quelli totali

$$p_i = y_i p \quad , \quad V_i = y_i V \quad (2.51)$$

e si nota in particolare che la frazione molare può essere espressa in funzione del numero di moli, della pressione parziale o del volume parziale

$$y_i = \frac{n_i}{n_m} = \frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} \quad (2.52)$$

e tramite la (2.46) si possono trovare le corrispondenti espressioni per le frazioni in massa  $x_{m,i}$ .

Per valutare se una miscela di gas ha comportamento ideale, si possono considerare i fattori di comprimibilità di ogni componente. In alternativa, ci si può riferire alla pressione ed alla temperatura ridotta, valutando approssimativamente una temperatura ed una pressione *pseudocritica* con la *regola di Kay*

$$T_{C,m} = \sum_i y_i T_{C,i} \quad , \quad p_{C,m} = \sum_i y_i p_{C,i} \quad (2.53)$$

L'errore così commesso non supera il 10% nella maggior parte delle applicazioni.

***Proprietà delle miscele di gas ideali: energia interna, entalpia ed entropia.***

L'energia interna, l'entalpia e l'entropia sono proprietà estensive e possono essere quindi determinate come somma di quelle dei componenti della miscela

$$U_m = \sum_i U_i \quad , \quad H_m = \sum_i H_i \quad , \quad S_m = \sum_i S_i \quad (2.54)$$

In termini di grandezze specifiche (massiche) si ha quindi, con semplici passaggi

$$u_m = \sum_i x_{m,i} u_i \quad , \quad h_m = \sum_i x_{m,i} h_i \quad , \quad s_m = \sum_i x_{m,i} s_i \quad (2.55)$$

è possibile estendere le relazioni precedenti alle variazioni delle proprietà di stato e di nuovo si ha, con semplici passaggi, supponendo i calori specifici costanti

$$\begin{aligned} du_m &= \bar{c}_v dT \quad , \quad \bar{c}_v = \sum_i x_{m,i} c_{v,i} \\ dh_m &= \bar{c}_p dT \quad , \quad \bar{c}_p = \sum_i x_{m,i} c_{p,i} \\ ds_m &= \bar{c}_v \frac{dT}{T} + R_m \frac{dv}{v} = \bar{c}_p \frac{dT}{T} - R_m \frac{dp}{p} \end{aligned} \quad (2.56)$$

Si può anche definire l'esponente dell'adiabatica  $k$  e continuano a valere le relazioni associate

$$\bar{k} = \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v}, \quad R_m = \bar{c}_p - \bar{c}_v, \quad \bar{c}_p = R_m \frac{\bar{k}}{\bar{k}-1}, \quad \bar{c}_v = R_m \frac{1}{\bar{k}-1} \quad (2.57)$$

Se i calori specifici non possono essere considerati costanti con la temperatura il calcolo diviene più complesso, e occorre valutare separatamente le variazioni di energia interna o entalpia dei gas della miscela. Rimane comunque valida la regola di additività delle proprietà di stato estensive.

### **ESEMPIO 5-2.2 – Riscaldamento ed espansione di una miscela di gas ideali**

Una miscela costituita da 0.4 kg di Azoto e 0.3 kg di Anidride Carbonica, alla pressione iniziale di  $p_1=4$  bar, e alla temperatura iniziale  $T_1=300$  K, viene riscaldata isovolumicamente fino a  $T_2=800$  K e successivamente fatta espandere adiabaticamente e reversibilmente fino a  $p_3=4$  bar. Determinare  $Q_{12}$  e  $T_3$  e il volume finale della miscela  $V_3$ .

Una volta ottenute le proprietà dei due gas dalla Tab. a2, si ricavano i coefficienti della miscela dalle (2.56) e (2.57)

$$x_{m,N_2} = \frac{0.4}{0.4+0.3} = 0.57, \quad x_{m,CO_2} = \frac{0.3}{0.4+0.3} = 0.43$$

$$\bar{c}_v = \sum_i x_{m,i} c_{v,i} = 0.57 \cdot 744.8 + 0.43 \cdot 652.9 = 705.28 \text{ J/kg K}$$

$$\bar{c}_p = \sum_i x_{m,i} c_{p,i} = 0.57 \cdot 1041.6 + 0.43 \cdot 841.8 = 955.68 \text{ J/kg K}$$

$$R_m = \bar{c}_p - \bar{c}_v = 250.4 \text{ J/kg K}$$

$$\bar{k} = \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_v} = 1.36$$

dopodichè si ha semplicemente

$$Q_{12} = M (u_{m2} - u_{m1}) = M \bar{c}_v (T_2 - T_1) = (0.3+0.4) \cdot 705.28 (800 - 300) = 246.8 \text{ kJ}$$

$$p_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1} = 4 \cdot \frac{800}{300} = 10.67 \text{ bar}$$

$$T_3 = T_2 \left( \frac{p_3}{p_2} \right)^{\frac{\bar{k}-1}{\bar{k}}} = 800 \left( \frac{4}{10.67} \right)^{0.265} = 617 \text{ K}$$

$$V_3 = \frac{M R_m T_3}{p_3} = \frac{0.7 \cdot 250.4 \cdot 617}{4 \cdot 10^5} = 0.27 \text{ m}^3$$

□

**ESEMPIO 5-2.3 – Mescolamento adiabatico di due gas ideali a calore specifico costante**

Un serbatoio rigido ed adiabatico è diviso in due camere da un setto interno: la prima contiene un volume a  $V_{1N}=0.4 \text{ m}^3$  di Azoto a  $T_{1N}=373 \text{ K}$  e  $p_{1N}=2 \text{ bar}$ , la seconda contiene un volume  $V_{1C}=0.6 \text{ m}^3$  di Anidride Carbonica a  $T_{1C}=293 \text{ K}$  e  $p_{1C}=1 \text{ bar}$ . Il setto viene rimosso e i due gas si mescolano. Determinare la temperatura e pressione finale e la variazione di entropia del sistema. Entrambi i fluidi possono essere considerati gas ideali con calore specifico costante.

Determiniamo innanzitutto la massa, il numero di moli e la frazione molare dei due componenti

$$M_N = \frac{p_{1N} V_{1N}}{R_N T_{1N}} = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 0.4}{296.91 \cdot 373} = 0.72 \text{ kg} \quad , \quad M_C = \frac{p_{1C} V_{1C}}{R_C T_{1C}} = \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 0.6}{188.99 \cdot 293} = 1.08 \text{ kg}$$

$$n_N = \frac{M_N}{\mu_N} = \frac{0.72}{28.01} = 0.0257, \quad n_C = \frac{M_C}{\mu_C} = \frac{1.08}{44.01} = 0.0245 \quad , \quad n_m = n_N + n_C = 0.0502$$

$$y_N = \frac{n_N}{n_m} = \frac{0.0257}{0.0502} = 0.512, \quad y_C = \frac{n_C}{n_m} = \frac{0.0245}{0.0502} = 0.488$$

Essendo il sistema isolato, l'energia interna è costante, e i due gas si portano alla stessa temperatura finale

$$U_{m2} = U_{N2} + U_{C2} = U_{N1} + U_{C1} \quad \rightarrow \quad U_{N2} - U_{N1} = U_{C1} - U_{C2}$$

$$\rightarrow M_N c_{vN} (T_2 - T_{1N}) = M_C c_{vC} (T_2 - T_{1C})$$

$$T_2 = \frac{M_N c_{vN} T_{1N} + M_C c_{vC} T_{1C}}{M_N c_{vN} + M_C c_{vC}} = \frac{0.72 \cdot 744.8 \cdot 373 + 1.08 \cdot 652.9 \cdot 293}{0.72 \cdot 744.8 + 1.08 \cdot 652.9} = 327.5 \text{ K}$$

Per trovare la pressione finale possiamo usare l'equazione di stato della miscela, dopo aver determinato la sua costante specifica; il volume occupato sarà la somma dei due volumi iniziali.

$$\mu_m = y_N \mu_N + y_C \mu_C = 0.512 \cdot 28.01 + 0.488 \cdot 44.01 = 35.82 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$$

$$R_m = \frac{\mathfrak{R}}{\mu_m} = \frac{8315}{35.82} = 232.15 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$$

$$p_2 = \frac{M_m R_m T_2}{V_2} = \frac{(0.72 + 1.08) \cdot 232.15 \cdot 327.5}{(0.4 + 0.6)} = 1.39 \text{ bar}$$

Infine, la variazione di entropia sarà data da

$$\Delta S_s = S_{N2} + S_{C2} - (S_{N1} + S_{C1}) = \Delta S_N + \Delta S_C$$

Bisogna però tenere presente che nello stato finale ognuno dei due gas si trova alla sua pressione parziale, data dalla (2.52)

$$\begin{aligned}\Delta S_N &= M_N \left[ c_{pN} \ln \left( \frac{T_2}{T_{1N}} \right) - R_N \ln \left( \frac{y_N p_2}{p_{1N}} \right) \right] = \\ &= 0.72 \left[ 1041.6 \ln \left( \frac{327.5}{373} \right) - 296.91 \ln \left( \frac{0.512 \cdot 1.39}{2} \right) \right] = 123.33 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_C &= M_C \left[ c_{pC} \ln \left( \frac{T_2}{T_{1C}} \right) - R_C \ln \left( \frac{y_C p_2}{p_{1C}} \right) \right] = \\ &= 1.08 \left[ 841.8 \ln \left( \frac{327.5}{293} \right) - 188.99 \ln \left( \frac{0.488 \cdot 1.39}{1} \right) \right] = 180.38 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

$$\Delta S_s = \Delta S_N + \Delta S_C = 303.71 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

La variazione di entropia è positiva, il che indica che il processo di miscelamento è (come del resto era ovvio supporre) irreversibile. Da notare che entrambi i gas subiscono una variazione di entropia positiva, a causa della forte diminuzione di pressione.

□