

Appunti ed Esercizi di *Fisica Tecnica*

Cap. 3. Le equazioni di bilancio di massa, energia ed entropia

Paolo Di Marco

Versione 2020.00 – 27.10.2020.

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

Nel presente capitolo vengono introdotte le equazioni di bilancio della massa, dell'energia e dell'entropia nella forma più generale in cui vengono affrontate nel presente corso. Queste equazioni costituiscono la parte centrale del corso: nei capitoli seguenti, esse verranno opportunamente semplificate ed applicate allo studio dei sistemi aperti e delle macchine termiche, che rappresenta il nostro principale obiettivo. Risulta quindi evidente che è necessario comprenderle in maniera approfondita. La comprensione del concetto di "bilancio", unita naturalmente alla capacità di metterlo in pratica in varie situazioni, costituisce inoltre, a parere di chi scrive, una delle abilità fondamentali dell'ingegnere.

E' bene ricordare che le equazioni di bilancio della termodinamica sono valide indipendentemente dal fluido considerato e dal tipo di trasformazione che avviene (reversibile o meno). Le ipotesi sul fluido e sul tipo di trasformazione vengono introdotte in una fase successiva dello studio.

GENERALITA' SUL BILANCIO DI UNA GRANDEZZA ESTENSIVA

Per una qualunque proprietà *estensiva*, X , è possibile scrivere un'equazione di bilancio che si esprime generalmente nella forma:

Variazione nel tempo Δt di $X =$ Quantità di X **generata** nel sistema nel tempo Δt
- Quantità di X **distrutta** nel sistema nel tempo Δt
+ Quantità di X **entrata** (per flusso o convezione) nel sistema nel tempo Δt
- Quantità di X **uscita** (per flusso o convezione) dal sistema nel tempo Δt

Per quanto riguarda gli ultimi due termini (entrata ed uscita) è possibile operare una ulteriore distinzione al loro interno: infatti la proprietà X può uscire dal sistema *fluendo* attraverso le pareti del sistema stesso oppure esserne *trasportata fuori* insieme alla massa uscente: nel primo caso si parla di *termine di flusso*, nel secondo di *termine convettivo* (dal latino *conveho*, trasporto insieme) o, talvolta, *advettivo*. Ad esempio, l'energia può uscire dal sistema attraverso le pareti (sotto forma di calore o lavoro) od esserne trasportata fuori insieme alla massa uscente, che porta via con sé la propria energia cinetica, potenziale ed interna.

Non sempre tutti i termini suddetti sono presenti. In particolare, valgono le regole seguenti, che consentono spesso di semplificare notevolmente l'equazione di bilancio:

- Se un sistema è a *regime*, il termine di **variazione** è nullo.
- Se un sistema è *isolato*, tutti i termini di **entrata ed uscita** sono nulli.
- Se un sistema è *chiuso*, i termini **convettivi** sono nulli.
- Se una grandezza ammette un *principio di conservazione* (cioè non si crea né si distrugge) i termini di **generazione** o **distruzione** sono per definizione nulli.

Il concetto di bilancio è applicabile non solo alle grandezze che abbiamo incontrato in termodinamica, ma anche con modifiche non sostanziali a grandezze non proprie della fisica (ad es. al flusso di denaro, alla popolazione di un paese, alle specie animali in un ecosistema ...). E' inoltre possibile fare un *bilancio di quantità di moto*, molto usato in fluidodinamica.

Bilancio di massa

Il *principio di conservazione della massa* è uno dei cardini della fisica classica, quindi assumeremo nulli i termini di produzione e distruzione di tale grandezza.

$$\frac{dM}{dt} = \sum_i G_i - \sum_u G_u \quad (3.1)$$

L'equazione suddetta rappresenta in forma matematica un concetto abbastanza evidente intuitivamente: la variazione di massa per unità di tempo in un sistema è data dalla differenza tra le somme delle portate entranti meno quelle uscenti.

ESEMPIO 3.1 – Bilancio di massa

In una vasca, che inizialmente contiene 100 kg di acqua, entrano attraverso un rubinetto 5 kg/s di acqua, mentre dallo scarico ne escono 2 kg/s. Determinare la massa di acqua contenuta nella vasca dopo 4 minuti.

Abbiamo a che fare con un sistema (la massa di acqua contenuta nella vasca) *non a regime, aperto*, con un solo ingresso ed una sola uscita.

L'equazione di bilancio della massa può allora essere scritta nella forma

$$\frac{dM}{dt} = G_i - G_u \Rightarrow dM = (G_i - G_u) dt$$

essendo le portate costanti, l'equazione può essere facilmente integrata tra gli stati iniziale e finale

$$\int_{M_i}^{M_f} dM = \int_{t_i}^{t_f} (G_i - G_u) dt$$

da cui infine:

$$\int_{M_i}^{M_f} dM = (G_i - G_u) \int_{t_i}^{t_f} dt \Rightarrow M_f - M_i = (G_i - G_u)(t_f - t_i)$$

$$M_f = 100 + (5 - 2) \cdot (240 - 0) = 820 \text{ kg}$$

□

Per i sistemi chiusi, si ha per definizione che tutte le portate sono nulle (essendo la superficie del sistema impermeabile alla massa) e quindi la equazione precedente si riduce a

$$\begin{cases} G_u = G_i = 0 \\ M = cost \end{cases} \quad (3.2)$$

questa è la ragione per cui i sistemi chiusi vengono detti anche masse di controllo (in quanto si studia la evoluzione di una quantità di massa fissata).

Nel caso di sistemi aperti *a regime* la massa contenuta è ugualmente costante (in quanto, essendo il sistema a regime, nessuna proprietà dipende dal tempo) ma in questo caso, dato che le portate non sono nulle, la equazione di bilancio di massa si riduce a

$$\begin{cases} \sum_i G_i = \sum_u G_u = G \\ M = cost \end{cases} \quad (3.3)$$

ed in particolare, per sistemi con un solo ingresso ed una sola uscita

$$G_u = G_i = G \quad (3.4)$$

Bilancio di energia

Analogamente alla massa, la fisica classica assume anche che *l'energia si conserva*.

Nel corso di questo secolo, la fisica relativistica ha sostituito i due principi di conservazione della massa e dell'energia con un unico *principio di conservazione della massa-energia* (o più propriamente, principio di conservazione dell'energia relativistica): ovvero la *somma* delle due grandezze (che naturalmente in questo caso vanno espresse nelle stesse unità) si conserva. Tuttavia nella maggior parte delle applicazioni ingegneristiche le trasformazioni di massa in energia e viceversa sono trascurabili, per cui si può continuare a ipotizzare che le due grandezze si conservino separatamente.

Anche nel caso dell'energia dunque i termini di generazione e distruzione dovrebbero essere nulli. Tuttavia, nella maggioranza dei casi si considera solo *un bilancio parziale* di energia. Ad esempio, quando nel nostro sistema sono presenti reazioni chimiche, si può pensare che l'energia chimica di combustione, anziché essere introdotta con i reagenti, sia "*prodotta*" all'interno del sistema; diversamente, dovremmo aggiungere un termine di natura chimica all'entalpia dei prodotti entranti. Analogamente, nel caso di reazioni nucleari, bisognerebbe considerare il bilancio massa-energia ed è più semplice pensare che l'energia venga "*creata*" dentro il sistema stesso anziché essere dovuta alla distruzione di massa (di entità comunque trascurabile) derivante dalle trasmutazioni atomiche. In tutti questi casi, si aggiunge un termine W_c , ovviamente *fittizio*, di *creazione di energia* alla equazione di bilancio.

Nella sua forma più generale, il bilancio di energia si scrive quindi come

$$\frac{d(U + E_c + E_p)}{dt} = W_t - W_m + \sum_i G_i (u_i + e_{ci} + e_{pi}) - \sum_u G_u (u_u + e_{cu} + e_{pu}) + W_c \quad (3.5)$$

E' bene ribadire ancora una volta la natura *fittizia* del termine W_c : esso deriva dal fatto che alcune forme di energia sono state *escluse* dal bilancio.

Nella W_t e W_m indicano rispettivamente la potenza termica e la potenza meccanica scambiate. Dal punto di vista ingegneristico, risulta utile suddividere la potenza meccanica scambiata in due termini: la prima rappresenta la potenza scambiata attraverso la parte di superficie del sistema non attraversata dalla massa, la seconda quella scambiata in corrispondenza delle aperture del sistema

$$W_m = W'_m + W_p \quad (3.6)$$

la differenza consiste nel fatto che, mentre la prima aliquota è *utilizzabile dal punto di vista tecnico* (ed è pertanto detta *potenza utile*) la seconda, pur dovendo essere computata tra i contributi di scambio meccanico, rappresenta la potenza scambiata nella introduzione od estrazione di fluido dal sistema: pertanto essa costituisce un *contributo intrinseco* al funzionamento di un sistema aperto e *non è utilizzabile tecnicamente*.

Ovviamente, tale distinzione non ha significato per un sistema chiuso.

La potenza di estrazione/introduzione è detta anche *potenza di pulsione* e per una apertura di superficie A su cui agisce la pressione p , attraversata dal fluido con velocità w , è esprimibile come

$$|W_{pi}| = F_i w_i = p_i A_i w_i = p_i v_i \rho_i A_i w_i = p_i v_i G_i \quad (3.7)$$

dove si è sfruttata la identità $\rho v=1$. Il segno deve considerarsi *negativo* per le aperture di ingresso (lavoro fatto sul sistema) e *positivo* per le bocche di uscita.

Si ha pertanto

$$W_p = - \sum_i p_i v_i G_i + \sum_u p_u v_u G_u \quad (3.8)$$

e sostituendo nella equazione di bilancio

$$\begin{aligned} \frac{d(U + E_c + E_p)}{dt} = W_t - W'_m + \sum_i p_i v_i G_i - \sum_u p_u v_u G_u + \\ \sum_i G_i (u_i + e_{ci} + e_{pi}) - \sum_u G_u (u_u + e_{cu} + e_{pu}) + W_c \end{aligned} \quad (3.9)$$

le sommatorie al secondo membro possono essere raggruppate come segue

$$\begin{aligned} \frac{d(U + E_c + E_p)}{dt} = W_t - W'_m \\ + \sum_i G_i (u_i + p_i v_i + e_{ci} + e_{pi}) - \sum_u G_u (u_u + p_u v_u + e_{cu} + e_{pu}) + W_c \end{aligned} \quad (3.10)$$

ed infine si può introdurre l'entalpia ($h=u+pv$) al posto della energia interna

$$\frac{d(U + E_c + E_p)}{dt} = W_t - W'_m + \sum_i G_i (h_i + e_{ci} + e_{pi}) - \sum_u G_u (h_u + e_{cu} + e_{pu}) + W_c \quad (3.11)$$

Questo vuol dire che la variazione nella unità di tempo della energia totale (cinetica più potenziale più interna) del sistema è pari alla potenza termica entrante, meno la potenza *utile* (ovvero quella utilizzabile dal punto di vista tecnico, che per convenzione si considera positiva se uscente), più l'energia introdotta nel sistema dal flusso di massa entrante, meno l'energia estratta dal sistema dal flusso di massa uscente. Questi ultimi due termini sono appunto termini *convettivi*, dato che rappresentano il flusso di energia trasportato dal flusso di massa, ed includono il lavoro necessario per la introduzione/estrazione del flusso stesso.

A questo punto dovrebbe essere chiaro perché nei termini convettivi compaia l'entalpia al posto della energia interna. La ragione è che alla introduzione (o alla estrazione) di una quantità di massa dal sistema è associato un lavoro per unità di tempo, pari a $G_i p_i v_i$. Tale termine, pur dovendo figurare tra i contributi meccanici al bilancio di energia, non è utilizzabile tecnicamente e viene pertanto conglobato tra i contributi all'energia del sistema dovuti allo scambio di massa.

Le tabelle seguenti riassumono le forme più comuni in cui il bilancio di energia viene espresso per i sistemi chiusi e per quelli aperti a regime. In tutte le espressioni si è assunto $W_c=0$. Altre forme verranno considerate nei casi esposti nel seguito.

$\frac{d(U + E_c + E_p)}{dt} = W_t - W_m$	[W]	Bilanci di energia riferiti a tutto il sistema, per unità di tempo.
$\frac{dU}{dt} = W_t - W_m$	[W]	Come sopra, ma con energia potenziale e cinetica trascurabili.
$\frac{du}{dt} = \frac{W_t}{M} - \frac{W_m}{M}$	[W/kg]	Ottenuta dalla precedente dividendo per M (riferita ad 1 kg di fluido)
$du = dq - dl$	[J/kg]	Ottenuta dalla precedente moltiplicando per dt (trasf. infinitesima)
$(u_2 - u_1) = q_{12} - l_{12}$	[J/kg]	Ottenuta per integrazione dalla precedente

Tabella 1: Forme del bilancio di energia (I principio) per sistemi chiusi.

$0 = W_t - W'_m + G[(h_i + e_{ci} + e_{pi}) - (h_u + e_{cu} + e_{pu})]$	[W]	Bilancio di energia riferiti a tutto il sistema, per unità di tempo.
$W_t - W'_m + G(h_i - h_u) = 0$	[W]	Come sopra, ma con energia potenziale e cinetica trascurabili.
$h_u - h_i = q_{iu} - l'_{iu}$	[J/kg]	Ottenuta dalla precedente dividendo per G (riferita ad 1 kg di fluido che attraversa il sistema)
$dh = dq - dl'$	[J/kg]	Riferita ad una "trasformazione infinitesima" (per un sistema con ingresso e uscita distanti un infinitesimo).

Tabella 2: Forme del bilancio di energia (I principio) per sistemi aperti a regime con un solo ingresso ed una sola uscita.

Nel successivo capitolo 5, l'equazione di bilancio dell'energia verrà estesamente applicata ai sistemi aperti a regime, che sono quelli di maggiore interesse tecnico. Per adesso vediamo due applicazioni a *sistemi aperti non a regime*.

ESEMPIO 3.2 – Riempimento di una bombola con gas perfetto da una linea di alimentazione.

Si vuole riempire una bombola di volume $V = 5 \text{ L}$, che contiene inizialmente azoto alla pressione $p_1 = 2 \text{ bar}$ ed alla temperatura $T_1 = 20 \text{ °C}$, prelevando azoto da una linea di alimentazione alla pressione $p_a = 200 \text{ bar}$ ed alla temperatura $T_a = 15 \text{ °C}$. Determinare la massa di azoto contenuta della bombola e la sua temperatura al termine del riempimento, quando la pressione nella bombola raggiunge i 200 bar. L'azoto può essere considerato un gas perfetto con calori specifici costanti e il sistema può essere considerato adiabatico.

 *La soluzione è riportata nel file C3RIEMP-GP.XLS*

Abbiamo a che fare con un sistema (la quantità di azoto contenuta nella bombola) *non a regime, aperto*, con un solo ingresso. La superficie del sistema è *rigida ed adiabatica*, quindi gli scambi di lavoro utile e di calore con l'esterno sono nulli ed il volume V del sistema è costante. Definiamo G_a la portata entrante (incognita e variabile nel tempo).

Le equazioni di bilancio della massa e dell'energia possono allora essere scritte (trascurando i termini cinetico e potenziale) nella forma

$$\begin{cases} \frac{dM}{dt} = G_a \\ \frac{dU}{dt} = G_a h_a \end{cases}$$

combinando le quali si ottiene

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dM}{dt} h_a \Rightarrow dU = dM h_a$$

e integrando tra la condizione iniziale e finale

$$U_2 - U_1 = (M_2 - M_1) h_a$$

Nel caso di un gas perfetto si possono usare le relative equazioni di stato, assumendo entalpia ed energia interna nulle a 0 K^1 e calori specifici costanti:

$$u = c_v T \quad , \quad U = M c_v T \quad , \quad h_a = c_p T_a$$

sostituendo nella equazione precedente si ha

$$c_v M_2 T_2 - c_v M_1 T_1 = (M_2 - M_1) c_p T_a$$

tenuto conto che dall'equazione di stato (v. Cap.3)

$$MT = \frac{pV}{R}$$

si ottiene

$$\frac{c_v}{R} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = (M_2 - M_1) c_p T_a$$

ed essendo $V_2 = V_1 = V$

¹ Si potrebbe verificare facilmente che si ottiene lo stesso risultato ponendo $u_0 = 0$ e $h_0 = p_0 v_0 = RT_0$ ad una qualunque temperatura arbitraria $T = T_0$

$$\frac{c_v V}{R} (p_2 - p_1) = (M_2 - M_1) c_p T_a$$

Dalla equazione precedente si ricava M_2 , ricordando che $M_1 = \frac{p_1 V}{R T_1}$ e $k = \frac{c_p}{c_v}$

$$\begin{aligned} M_2 &= \frac{p_1 V}{R T_1} + \frac{V}{k R T_a} (p_2 - p_1) = \\ &= \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 0.005}{296.91 \cdot 293.15} + \frac{0.005}{1.4 \cdot 296.91 \cdot 288.15} (2 \cdot 10^7 - 2 \cdot 10^5) = 0.838 \text{ kg} \end{aligned}$$

e si ricava infine T_2 dall'equazione di stato

$$T_2 = \frac{p_2 V}{R M_2} = \frac{2 \cdot 10^7 \cdot 0.005}{296.91 \cdot 0.838} = 401.9 \text{ K} = 128.7 \text{ °C}$$

La bombola quindi si riscalda; infatti, è pericoloso toccare le bombole appena sono state riempite: talvolta il riempimento si esegue in un bagno d'acqua per smaltire il calore, ed in questo modo si aumenta anche la quantità di gas introdotta. Ma perché accade questo? Il gas che viene introdotto successivamente comprime il gas già presente nella bombola, riscaldandolo. Da un punto di vista energetico, il lavoro meccanico (di pulsione) fatto per introdurre il gas si traduce in incremento di energia interna del sistema.

Nel caso che non sia accettabile considerare il fluido nella bombola un gas ideale, ci saremmo dovuti fermare alla equazione $dU = dM h_a$ e fare uso delle tabelle termodinamiche. La equazione differenziale suddetta dovrebbe allora essere *integrata numericamente*, calcolando l'incremento di energia conseguente ad un piccolo incremento di massa e quindi determinando le rimanenti variabili di stato dal valore del volume specifico $v = V/M$ e dell'energia interna, che determinano lo stato del sistema in ogni istante. Detto procedimento andrebbe ripetuto fino a determinare l'incremento di massa che provoca il raggiungimento della pressione finale desiderata.

Nel caso considerato, se si assume per l'azoto il comportamento di gas reale e si calcolano le proprietà termodinamiche con le relative tabelle, dopo alcuni tentativi si ottiene $M_2 = 0.8 \text{ kg}$, $T_2 = 116 \text{ °C}$.

□

ESEMPIO 3.3 – Svuotamento di una bombola.

Da una bombola di volume $V = 15 \text{ L}$, che contiene inizialmente isobutano saturo alla temperatura $T_1 = 20 \text{ °C}$, viene prelevata una portata costante $G_u = 0.02 \text{ kg/s}$ di vapore (di isobutano) saturo secco. Determinare la potenza termica scambiata tra la bombola e l'ambiente nell'ipotesi che la temperatura del sistema si mantenga costante.

Abbiamo a che fare con un sistema (la quantità di isobutano contenuta nella bombola) *non a regime, aperto*, con una sola uscita. La superficie del sistema è *rigida* ma non *adiabatica*, quindi lo scambio di lavoro utile con l'esterno è nullo. Il volume totale V è costante. Dato che la temperatura è costante, anche la pressione e le varie grandezze di saturazione (v_f etc.), tra cui quindi anche h_g , si mantengono costanti.

Le equazioni di bilancio della massa e dell'energia possono allora essere scritte (trascurando i termini cinetico e potenziale) nella forma

$$\begin{cases} \frac{dM}{dt} = -G_u \\ \frac{dU}{dt} = W_T - G_u h_g \end{cases}$$

Procedendo come nell'esempio precedente, otteniamo integrando le due equazioni

$$\begin{cases} M_2 - M_1 = -G_u \Delta t \\ U_2 - U_1 = W_T \Delta t - G_u h_g \Delta t \end{cases}$$

Dove Δt è l'intervallo di tempo considerato (vedremo che il risultato non dipende da esso).

Bisogna notare che abbiamo anche implicitamente ammesso che W_T sia costante, come sarebbe dimostrabile e come sarà verificato a posteriori.

Convieni adesso (come molto spesso nelle trasformazioni a pressione costante) far comparire l'entalpia al posto dell'energia interna, sfruttando la relazione $H = U + pV$

$$\begin{cases} M_2 - M_1 = -G_u \Delta t \\ H_2 + p_2 V_2 - U_1 + p_1 V_1 = W_T \Delta t - G_u h_g \Delta t \end{cases}$$

Ed essendo $p_2 = p_1$, $V_2 = V_1$

$$\begin{cases} M_2 - M_1 = -G_u \Delta t \\ H_2 - H_1 = W_T \Delta t - G_u h_g \Delta t \end{cases}$$

Per completare il calcolo sono necessari alcuni laboriosi passaggi matematici. La seconda equazione può essere rielaborata come segue

$$M_2 h_2 - M_1 h_1 = (W_T - G_u h_g) \Delta t$$

Dalla definizione di titolo risulta

$$v = v_f + x (v_g - v_f) = v_f + x v_{fg}$$

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

ricavando x dalla prima equazione e sostituendo nella seconda si ha

$$x = \frac{v - v_f}{v_{fg}}$$

$$h_1 = h_f + \frac{v_1 - v_f}{v_{fg}} h_{fg}$$

$$h_2 = h_f + \frac{v_2 - v_f}{v_{fg}} h_{fg}$$

Le ultime due relazioni possono essere sostituite nella equazione di bilancio dell'energia per ottenere

$$M_2 \left(h_f + \frac{v_2 - v_f}{v_{fg}} h_{fg} \right) - M_1 \left(h_f + \frac{v_1 - v_f}{v_{fg}} h_{fg} \right) = (W_T - G_u h_g) \Delta t$$

Con alcuni passaggi algebrici si ottiene

$$(M_2 - M_1) \left(h_f - \frac{v_f}{v_{fg}} h_{fg} \right) + \frac{h_{fg}}{v_{fg}} (M_2 v_2 - M_1 v_1) = (W_T - G_u h_g) \Delta t$$

Tenendo infine conto che dal fatto che il volume è costante si ha

$$M_2 v_2 = M_1 v_1 = V$$

e che quindi il secondo termine del primo membro si annulla, e dal bilancio di massa risulta

$$M_2 - M_1 = -G_u \Delta t$$

il bilancio di energia si semplifica (finalmente!) in

$$-G_u \Delta t \left(h_f - \frac{v_f}{v_{fg}} h_{fg} \right) = (W_T - G_u h_g) \Delta t$$

$$W_T = G_u \left(h_g - h_f + \frac{v_f}{v_{fg}} h_{fg} \right) = G_u \left(1 + \frac{v_f}{v_{fg}} \right) h_{fg}$$

Nelle ipotesi fatte la potenza è quindi proporzionale alla portata spillata ed indipendente dal tempo e dal volume del recipiente.

Dal programma CATT si ottengono i dati per l'isobutano saturo alla temperatura di 20 °C:

$$p = 0.3018 \text{ MPa}, \quad v_f = 0.001796 \text{ m}^3/\text{kg}, \quad v_{fg} = 0.1248 \text{ m}^3/\text{kg}, \quad h_{fg} = 335 \text{ kJ/kg},$$

e sostituendo si ottiene infine

$$W_T = 0.002 \left(1 + \frac{0.001796}{0.1248} \right) \cdot 335 = 680 \text{ W}$$

Da notare che, dato che v_f / v_{fg} è generalmente molto minore di 1, la relazione ottenuta può essere approssimata come

$$W_T \cong G_u h_{fg} = 0.002 \cdot 335 = 670 \text{ W}$$

Quindi, come era logico aspettarsi, è necessario fornire calore dall'esterno principalmente per "produrre" il vapore che viene estratto dalla bombola.

Per quello che abbiamo appreso sulla trasmissione del calore, la bombola si deve trovare ad una temperatura inferiore a quella ambiente per potere ricevere calore da esso. Questo spiega la formazione di condensa o addirittura di ghiaccio su recipienti dai quali viene estratta una elevata quantità di vapore.

Con questo metodo è anche possibile mantenere refrigerati grossi recipienti contenenti gas liquefatti (es. azoto liquido) spillando continuamente una piccola portata di vapore da essi.

□

ESEMPIO 3.4 – Transitorio in un generatore di vapore.

Un generatore di vapore di volume $V = 18 \text{ m}^3$ fornisce una portata $G = 6 \text{ kg/s}$ di vapore saturo secco a $p_1 = 70 \text{ bar}$. L'acqua di alimento si trova a 20°C. La massa di acqua e vapore contenuta nel generatore è pari a $M = 10 \text{ t}$. Improvvisamente per un guasto si interrompe l'erogazione di calore, ma il generatore continua ad erogare la stessa portata di vapore saturo secco e ad essere rifornito di acqua di alimento. Valutare come diminuisce la pressione del vapore erogato.

📄 *La soluzione è riportata nel file C3GVAP.XLS*

Applichiamo le nostre equazioni di bilancio al sistema aperto costituito dal fluido contenuto nel generatore. Dato che le portate di ingresso e di uscita si mantengono costanti dal bilancio di massa si ha

$$\frac{dM}{dt} = G_i - G_u = 0 \quad \rightarrow \quad M = \text{cost}, \quad G_i - G_u = G \quad (a)$$

ovvero, si dice che il sistema è a *regime di massa*.

Il bilancio di energia, tenuto conto che il sistema è adiabatico ed il lavoro scambiato è nullo, si trascurano i termini cinetico e potenziale e abbiamo un solo ingresso ed una sola uscita

$$\frac{dU}{dt} = \cancel{W_s} - \cancel{W_m} + G (h_i - h_u) \quad (b)$$

Dove h_i ed h_u rappresentano rispettivamente le entalpie dell'acqua in ingresso e del vapore saturo secco in uscita. Infine si deve aggiungere la condizione che il volume del sistema è costante, che unita alla condizione $M = \text{cost}$ ci dice in definitiva che

$$V, M = \text{cost} \quad \rightarrow \quad \frac{V}{M} = v = v_f + x(v_f - v_g) = \text{cost} \quad (c)$$

Sviluppando il bilancio di energia, tenuto conto che $M = \text{cost}$, si ottiene

$$M \frac{du}{dt} + u \frac{dM}{dt} = G (h_i - h_u) \quad (d)$$

La integrazione su un intervallo di tempo finito del bilancio di energia (d) è complicato dal fatto che anche l'entalpia del vapore saturo secco in uscita, h_u varia con la pressione. Possiamo però ottenere il valore istantaneo di dp/dt , sviluppando u in funzione di p e v nella forma

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_p dv \quad \rightarrow \quad \frac{du}{dt} = \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_v \frac{dp}{dt}$$

Dove, in forza della (c), si ha $dv = 0$. Per cui

$$\frac{dp}{dt} = \frac{G}{M} \frac{(h_i - h_u)}{\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_v}$$

da cui si vede (come era lecito aspettarsi) che la velocità di depressurizzazione diminuisce all'aumentare della massa di acqua contenuta nel generatore ed aumenta all'aumentare della portata.

Rimane ora da valutare la derivata di u rimasta, $\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_v$, relativamente difficile da calcolare

analiticamente; tuttavia essa può essere stimata in maniera approssimata come rapporto incrementale, con l'aiuto di un programma di calcolo, considerando ad esempio $\Delta p = 1$ bar. Nelle condizioni iniziali del problema (a 70 bar, appena dopo l'interruzione della potenza termica) si ha

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_v \cong \frac{u(p + \Delta p, v) - u(p, v)}{\Delta p} = 5.2 \times 10^{-2} \text{ J/kg Pa}$$

Noti i valori delle rimanenti proprietà a $p = 70$ bar

$$v_1 = v_2 = v = \frac{V}{M} = 0.0018 \text{ m}^3/\text{kg}, \quad h_i = 90.5 \text{ kJ/kg}, \quad h_u = h_g = 2772.3 \text{ kJ/kg}$$

si ottiene infine

$$\frac{dp}{dt} = -3.1 \times 10^4 \text{ Pa/s} \quad (\text{ovvero, circa 1 bar ogni 3 s})$$

Se contemporaneamente alla erogazione di calore si interrompe anche l'erogazione di acqua di alimento, le cose si complicano perché il sistema non è più a regime di massa e non si può più annullare dM/dt nella equazione (b), né considerare il volume specifico costante.

Infine, nella realtà, bisogna anche tener conto che le strutture metalliche del generatore, raffreddandosi, forniscono energia al vapore, per cui il processo non è propriamente adiabatico: questa "inerzia termica" delle strutture metalliche mitiga il transitorio di pressione e potrebbe essere valutata introducendo un termine aggiuntivo di scambio termico, o considerando le strutture metalliche come parte del sistema.

Lo stesso tipo di trattazione (con massa ovviamente non costante) si può applicare per studiare la depressurizzazione del recipiente (vessel) di un reattore nucleare in caso di una rottura che comporti perdita di refrigerante (Loss Of Coolant Accident, LOCA). In questo caso è necessario disporre di un modello accurato della portata (variabile nel tempo) che fuoriesce in funzione della pressione nel recipiente. Bisogna inoltre tener conto che non sempre (in dipendenza della portata e della posizione della rottura) il fluido che fuoriesce è vapore saturo secco.

□

Bilancio di entropia

Il secondo principio della termodinamica ammette in generale l'esistenza di un termine di produzione dell'entropia, quindi scriveremo l'equazione di bilancio nella forma:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_k \frac{W_{tk}}{T_k} + \sum_i G_i s_i - \sum_u G_u s_u + \dot{S}_{irr} \quad (3.12)$$

Dove il termine W_{tk}/T_k rappresenta il flusso di entropia associato al flusso termico totale W_{tk} . E' bene ricordare che la temperatura T_k rappresenta la temperatura della superficie del sistema nel punto in cui è attraversata dal flusso termico. La sommatoria è introdotta per tenere conto che parti diverse della superficie di contorno possono trovarsi a diverse temperature.

Detto termine può essere trascritto in una forma più semplice introducendo una opportuna temperatura media, detta *temperatura media di scambio*, definita come

$$\frac{1}{T_{ms}} = \frac{\sum_k W_{tk}/T_k}{\sum_k W_{tk}} = \frac{\sum_k W_{tk}/T_k}{W_t} \quad (3.13)$$

Sostituendo la (3.13) nella (3.12) si ottiene

$$\frac{dS}{dt} = \frac{W_t}{T_{ms}} + \sum_i G_i s_i - \sum_u G_u s_u + \dot{S}_{irr} \quad (3.14)$$

Il termine \dot{S}_{irr} viene detto *termine di irreversibilità* e rappresenta l'incremento di entropia per unità di tempo dovuto alla irreversibilità delle trasformazioni che avvengono nel sistema. Come già esposto nelle note introduttive del corso, tale termine è *nullo* se le trasformazioni sono *reversibili*, *positivo* se le trasformazioni sono *irreversibili*, mentre è *impossibile* che tale termine assuma un valore *negativo*. L'equazione ci dice quindi che la variazione di entropia per unità di tempo è pari al flusso di entropia attraverso le pareti del sistema, più l'entropia introdotta dal flusso di massa entrante, meno l'entropia estratta dal sistema dal flusso di massa uscente, più l'eventuale contributo \dot{S}_{irr} (da alcuni definito anche *sorgente entropica*) dovuto alle irreversibilità.

I fenomeni naturali che causano irreversibilità possono essere classificati in due gruppi. Il primo comprende i *fenomeni dissipativi*, ovvero le conversioni di energia nella forma di lavoro in energia interna (fenomeni di attrito, resistenza ohmica). Il secondo comprende fenomeni che hanno una *tendenza spontanea* ad evolvere verso l'equilibrio (reazioni chimiche, equalizzazione delle temperature in un corpo, fenomeni di mescolamento, espansione libera di un gas nel vuoto, passaggio di calore da corpi più caldi a corpi più freddi).

Per un sistema isolato (ovvero che non ha alcuna interazione con l'esterno) il bilancio entropico si riduce alla forma

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S}_{irr} \geq 0 \quad (3.15)$$

che esprime matematicamente il fatto che l'entropia di un sistema *isolato* è *costante* se le trasformazioni sono reversibili e *strettamente crescente* se le trasformazioni sono irreversibili. Per un *sistema chiuso* il bilancio entropico è dato da

$$\frac{dS}{dt} = \frac{W_t}{T_{ms}} + \dot{S}_{irr} \quad (3.16)$$

moltiplicando entrambi i termini per dt si ottiene l'espressione già enunciata nel Cap.1 (generalizzata allo scambio con più sorgenti a temperatura diversa)

$$dS = \frac{dQ}{T_{ms}} + dS_{irr} \quad (3.17)$$

Infine per un *sistema aperto a regime* con un solo ingresso ed una sola uscita si ha

$$G (s_u - s_i) = \frac{W_t}{T_{ms}} + \dot{S}_{irr} \quad (3.18)$$

e in particolare, se il sistema, oltre ad essere a regime, è *adiabatico*

$$G (s_u - s_i) = \dot{S}_{irr} \quad (3.19)$$

il che vuol dire che per un sistema aperto a regime *adiabatico* l'entropia specifica del fluido all'uscita deve essere maggiore (per trasformazioni irreversibili) od uguale (per trasformazioni reversibili) a quella in ingresso.

Una importante conseguenza dell'analisi precedente è che una trasformazione *adiabatica reversibile* è comunque *isoentropica*, indipendentemente dal tipo di sistema e dal fluido considerato.

ESEMPIO 3.5 – Riempimento di una bombola con gas perfetto.

Valutare se il processo di riempimento adiabatico di una bombola di azoto illustrato nell'ESEMPIO 3.2 è reversibile o meno.

 *La soluzione è riportata nel file C3RIEMP-GP.XLS*

Le equazioni di bilancio della massa e dell'entropia possono essere nella forma

$$\begin{cases} \frac{dM}{dt} = G_a \\ \frac{dS}{dt} = G_a s_a + \dot{S}_{irr} \end{cases}$$

combinando le quali si ottiene

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dM}{dt} s_a + \dot{S}_{irr} \Rightarrow \dot{S}_{irr} dt = dS - dM s_a$$

e integrando tra la condizione iniziale e finale

$$\int_{t_1}^{t_2} \dot{S}_{irr} dt = S_{irr} = S_2 - S_1 - (M_2 - M_1) s_a = M_2 (s_2 - s_a) - M_1 (s_1 - s_a)$$

Nel caso di un gas perfetto con calori specifici costanti (v Cap.3):

$$S_{irr} = M_2 \left(c_p \ln \frac{T_2}{T_a} - R \ln \frac{p_2}{p_a} \right) - M_1 \left(c_p \ln \frac{T_1}{T_a} - R \ln \frac{p_1}{p_a} \right)$$

dove è necessario esprimere le temperature in kelvin. Sostituendo i valori trovati nell'esempio 3.2 si ottiene

$$S_{irr} = 0.838 \left(1039 \ln \frac{401.9}{288.15} - 296.91 \ln \frac{200}{200} \right) - 0.0115 \left(1039 \ln \frac{293.15}{288.15} - 296.91 \ln \frac{2}{200} \right) =$$

$$= 274 \text{ J/K}$$

il che conferma (con alcune cautele aggiuntive che sono illustrate nel seguito) che il processo non è reversibile: infatti è impossibile "riestrarre" dalla bombola tutto l'azoto alla pressione costante di 200 bar in assenza di altre azioni esterne.

Ripetendo il calcolo con una pressione di alimentazione dell'azoto $p_a = 50$ bar si troverebbe $S_{irr} = -66$ J/K, ovvero un processo impossibile (la verifica è lasciata per esercizio all'allievo: non si dimentichi di ricalcolare anche M_2 e T_2); infatti, abbastanza ovviamente, è impossibile riempire una bombola a 200 bar avendo a disposizione azoto alla pressione di 50 bar e senza nessun'altra azione esterna!

Si può anche verificare che per $p_a = 100$ bar si ottiene $S_{irr} = 103.7$ J/K: allora questo processo è possibile ed irreversibile? In realtà bisogna essere cauti: procedendo come abbiamo fatto otteniamo un valore "integrale" della produzione di entropia: se tale risultato è negativo vuol dire che sicuramente *almeno una parte* del processo è impossibile, ma se S_{irr} è positivo bisogna ulteriormente verificare che il termine di irreversibilità *rimanga positivo durante tutto il processo*, ovvero che $\dot{S}_{irr}(t) > 0 \forall t$; nel caso considerato si può verificare che per pressioni della bombola crescenti da 2 a 100 bar si ha $S_{irr} = 130$ J/K > 0 mentre da 100 a 200 bar si ha $S_{irr} = -26.5$ J/K < 0 , quindi una parte del processo è (come ovvio) impossibile.

Più in generale, rielaborando la equazione di bilancio entropico per il sistema in questione si ha

$$\dot{S}_{irr} dt = dS - dM s_a = d(Ms) - dM s_a = Mds + s dM - dM s_a =$$

$$= Mds + dM (s - s_a) = M \left(\frac{c_p}{T} dT - \frac{R}{p} dp \right) - (s - s_a) dM$$

questa quantità deve sempre mantenersi non negativa e la verifica è piuttosto complessa ma fattibile sostituendo ad M la sua espressione in funzione di p e T .

□

ESEMPIO 3.6 – Riempimento di una bombola con gas perfetto da un compressore.

Si vuole riempire una bombola di volume $V = 20$ L, che contiene inizialmente aria alla pressione $p_1 = 1$ bar ed alla temperatura $T_1 = 20$ °C, tramite un compressore che preleva aria dall'ambiente alle stesse condizioni ($p_a = p_1$, $T_a = T_1$). Determinare la massa di azoto contenuta della bombola e la sua temperatura quando la pressione nella bombola raggiunge il valore $p_2 = 10$ bar. L'aria può essere considerata un gas perfetto con calori specifici costanti e il sistema può essere considerato adiabatico e la trasformazione reversibile.

Abbiamo a che fare con un sistema (costituito dalla bombola e dal compressore e dai tubi di collegamento, delimitati dalla loro superficie interna) *non a regime, aperto*, con un solo

ingresso. La superficie del sistema è *adiabatica*, ma non indeformabile (è attraversata dall'asse che fornisce lavoro al compressore) quindi gli scambi di calore con l'esterno sono nulli, ma non quelli di lavoro utile. Inoltre, il volume V del sistema è costante e lo si può considerare pari a quello della bombola (trascurando il contributo del compressore).

Definiamo G_a la portata entrante (incognita e potenzialmente anche variabile nel tempo).

Le equazioni di bilancio della massa, dell'energia e dell'entropia possono allora essere scritte (tenuto conto delle ipotesi suddette e trascurando i termini cinetico e potenziale) nella forma

$$\begin{cases} \frac{dM}{dt} = G_a \\ \frac{dU}{dt} = -W'_m + G_a h_a \\ \frac{dS}{dt} = G_a s_a \end{cases}$$

Sostituendo il valore della portata dato dalla prima equazione nelle due seguenti si ha

$$\begin{cases} \frac{dU}{dt} = -W'_m + \frac{dM}{dt} h_a \\ \frac{dS}{dt} = \frac{dM}{dt} s_a \end{cases} \rightarrow \begin{cases} dU = -W'_m dt + h_a dM \\ dS = s_a dM \end{cases}$$

integrando tra lo stato iniziale e quello finale, tenuto conto che $L'_{12} = \int_1^2 W'_m dt$

$$\begin{cases} U_2 - U_1 = -L'_{12} + (M_2 - M_1) h_a \\ S_2 - S_1 = (M_2 - M_1) s_a \end{cases} \rightarrow \begin{cases} M_2 u_2 - M_1 u_1 = -L'_{12} + (M_2 - M_1) h_a \\ M_2 s_2 - M_1 s_1 = (M_2 - M_1) s_a \end{cases}$$

possiamo rimaneggiare la prima equazione per far comparire l'entalpia anche a primo membro, sfruttando anche la condizione che $V = M v = \text{costante}$

$$\begin{cases} M_2 (u_2 + p_2 v_2) - M_1 (u_1 + p_1 v_1) - M_2 p_2 v_2 + M_1 p_1 v_1 = -L'_{12} + (M_2 - M_1) h_a \\ M_2 s_2 - M_1 s_1 = (M_2 - M_1) s_a \\ M_2 h_2 - M_1 h_1 + V (p_2 - p_1) = -L'_{12} + (M_2 - M_1) h_a \\ M_2 s_2 - M_1 s_1 = (M_2 - M_1) s_a \end{cases}$$

e infine, raccogliendo la massa M_2 e M_1 e sfruttando il fatto che $p_a = p_l$, $T_a = T_l$ da cui deriva che $h_a = h_l$, $s_a = s_l$

$$\begin{cases} M_2 (h_2 - h_1) + V (p_2 - p_1) = -L'_{12} & (**) \\ s_2 = s_1 \end{cases}$$

Quanto scritto finora vale per qualunque fluido. Nel caso di un gas perfetto con calori specifici costanti si possono usare le relazioni seguenti:

$$M = \frac{pV}{RT}$$

$$h_2 - h_1 = c_p (T_2 - T_1)$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Assumendo per l'aria $R = 287 \text{ J/kg K}$ e $c_p = 1004 \text{ J/kg K}$, dall'ultima si ricava il valore della temperatura finale

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{R/c_p} \quad \rightarrow \quad T_2 = 580 \text{ K}$$

la massa finale sarà pertanto

$$M_2 = \frac{p_2 V}{R T_2} = 0.23 \text{ kg}$$

ed infine

$$L'_{12} = M_2 c_p (T_1 - T_2) + V (p_1 - p_2) = -83.26 \text{ kJ}$$

Nel caso il fluido non fosse considerabile come un gas ideale, si dovrebbe procedere per tentativi, a partire dalle equazioni (**):

- con una massa M_2 di tentativo, calcolare $v_2 = V/M_2$;
- associando v_2 al valore noto p_2 trovare tramite le tabelle termodinamiche T_2 , h_2 , e s_2 ;
- verificare che sia $s_2 = s_1$ (altrimenti cambiare il valore di M_2);
- trovare infine il lavoro L'_{12} dalla prima delle (**).

Nel caso la trasformazione sia irreversibile, il bilancio di entropia non è più utilizzabile in quanto contiene anche l'incognita del termine di irreversibilità, molto difficile da valutare. Dimosteremo comunque nel cap.6 che (come è anche intuibile) il lavoro reversibile (in valore assoluto) è il minimo possibile per effettuare il riempimento.



ESERCIZI

ESERCIZIO 3.1

In un serbatoio cilindrico di area di base $A = 0.0125 \text{ m}^2$, inizialmente vuoto, entra una portata di acqua $G_i = 7 \text{ kg/s}$. Il serbatoio ha sul fondo un foro da cui l'acqua esce con una portata $G_u(t) = K L(t)$, dove L è il livello di acqua nel serbatoio, t è il tempo e $K = 1.4 \text{ kg/m s}$. Valutare l'andamento nel tempo del livello nel serbatoio e determinarne il valore quando si raggiungono condizioni di regime. Assumere la densità dell'acqua pari a 1000 kg/m^3 .

Stabilire un'analogia con il processo di carica di un condensatore elettrico.

[Valore a regime $L_r = 5 \text{ m}$; $L(t) = L_r (1 - \exp(-t/\tau))$, $\tau = 8.93 \text{ s}$]

ESERCIZIO 3.2

La bombola di cui all'esempio 3.2, dopo avere ultimato il riempimento, viene lasciata raffreddare fino alla temperatura di $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e successivamente riconnessa alla linea di alimentazione e riempita nuovamente (sempre in condizioni adiabatiche) fino a riportarla alla pressione di 200 bar. Determinare la massa di azoto che è possibile introdurre e la nuova temperatura finale della bombola.

[$T_3 = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, $M_3 - M_2 = 0.226 \text{ kg}$]

ESERCIZIO 3.3

Un serbatoio di azoto liquido contiene detto fluido in condizioni di saturazione alla pressione di 6 bar. Il serbatoio ha una superficie $A = 4 \text{ m}^2$ e la sua parete ha un coefficiente globale di scambio $u = 0.03 \text{ W/m}^2 \text{ K}$. L'ambiente esterno si trova ad una temperatura $T_a = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Determinare la portata di azoto che è necessario spillare per mantenere il serbatoio a detta pressione, assumendo che l'azoto spillato abbia l'entalpia del vapore saturo secco. Determinare il consumo di azoto in un giorno.

Per l'azoto alla pressione di 6 bar il programma CATT fornisce: $T_{sat} = -176.8 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_f = 0.001408 \text{ m}^3/\text{kg}$, $v_g = 0.04046 \text{ m}^3/\text{kg}$, $h_f = -81.53 \text{ kJ/kg}$, $h_g = 86.85 \text{ kJ/kg}$.

[$G = 0.14 \text{ g/s}$, $M = 12 \text{ kg}$]

ESERCIZIO 3.4

Ripetere il calcolo dell'esempio 3.2 considerando il riempimento di una bombola di volume $V = 5 \text{ L}$, inizialmente a $p_1 = 2 \text{ bar}$, $T_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, fino alla pressione $p_2 = 10 \text{ bar}$ con ammoniaca prelevata da una linea in condizioni di vapore saturo secco alla pressione $p_a = 50 \text{ bar}$. (in questo caso, il modello di gas ideale è inapplicabile).

[$T_2 = 406 \text{ }^\circ\text{C}$, $M_2 = 0.1515 \text{ kg}$; la soluzione si trova per tentativi e mostra la necessità di raffreddare la bombola durante il riempimento]

ESERCIZIO 3.5

Un contenitore, rigido, adiabatico, in cui inizialmente vi è vuoto pneumatico ($p_i = 0$) viene connesso tramite un apertura con l'atmosfera ($T_a = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_a = 1 \text{ bar}$). Determinare la temperatura finale nel contenitore (che è indipendente dal volume dello stesso) assumendo che l'aria si comporti come un gas ideale.

[$T_f = k T_a = 410 \text{ K} = 137 \text{ }^\circ\text{C}$]