Indice

1 SISTEMI TERMODINAMICI 1

1.1 INTRODUZIONE 1
1.2 SISTEMA TERMODINAMICO 1
1.3 IL MODELLO 2
1.4 COORDINATE TERMODINAMICHE 3
1.5 TEMPERATURA 5
1.5.1 DEFINIZIONE DI TEMPERATURA 5
1.5.2 MISURA DELLA TEMPERATURA 5

2 PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA PER I SISTEMI CHIUSI 10

2.1 TRASFORMAZIONI REVERSIBILI ED IRREVERSIBILI 10
2.2 LAVORO DI VOLUME 11
2.3 PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA PER I SISTEMI CHIUSI 15
2.4 CAPACITÀ TERMICA E CALORI SPECIFICI 20

3 CENNI DI FLUIDODINAMICA 26

3.1 INTRODUZIONE 26
3.2 STRATO LIMITE 27
3.3 PORTATA DI MASSA E PORTATA VOLUMETRICA 29
3.4 CONSERVAZIONE DELLA MASSA 31
3.5 EQUAZIONE DELL'ENERGIA MECCANICA IN REGIME STAZIONARIO A DUE CORRENTI 34
3.5.1 APPLICAZIONI PARTICOLARI DELL'EQUAZIONE DELL'ENERGIA MECCANICA 36
3.5.1.1 Deflusso senza lavoro tecnico utile 36
3.5.1.2 Deflusso senza lavoro tecnico utile e senza attrito 37
3.5.1.3 Deflusso senza attrito con lavoro utile 38
3.6 PERDITE DI CARICO 38

4 PRIMO PRINCIPIO PER I SISTEMI APERTI 44

4.1 DIMOSTRAZIONE DEL PRIMO PRINCIPIO PER I SISTEMI APERTI 44
4.2 CASI PARTICOLARI 49
4.2.1 SCAMBIATORI DI CALORE 49
4.2.2 MACCHINE MOTRICI ED OPERATRICI A FLUSSO TRAVERSANTE 50
4.2.3 LAMINAZIONE DI UN FLUIDO 51

5 SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA 53

5.1 INTRODUZIONE 53
5.2 ENUNCIATI DI KELVIN-PLANCK, E DI CLAUSIUS 54
5.3 IL TEOREMA DI CARNOT 55
5.4 ENTROPIA 63
5.5 BILANCIO DELL'ENTROPIA 67
5.5.1 BILANCIO ENTROPICO NEI SISTEMI CHIUSI 67
5.5.2 BILANCIO ENTROPICO NEI SISTEMI APERTI 68

6 SOSTANZE OMOGENEE ... 69

6.1 INTRODUZIONE ... 69
6.2 PROIEZIONI (P,T) E (P,V) ... 70
6.3 IL DIAGRAMMA TERMODINAMICO (P,V) ... 72
6.4 DETERMINAZIONE DELLE PROPRIETÀ TERMODINAMICHE DEL LIQUIDO ... 73
6.5 DETERMINAZIONE DELLE PROPRIETÀ TERMODINAMICHE DEL VAPORE SATURO ... 75
6.6 EQUAZIONE DI CLAPEYRON ... 78
6.7 DETERMINAZIONE DELLE PROPRIETÀ DEI VAPORI SURRISCALDATI ... 80

7 GAS PERFETTI ... 82

7.1 EQUAZIONE DI STATO ... 82
7.2 CALORI SPECIFICI DI UN GAS IDEALE ... 84
7.3 PROPRIETÀ TERMODINAMICHE DEI GAS PERFETTI ... 86
7.4 PRINCIPALI TRASFORMAZIONI DEI GAS PERFETTI ... 87
7.4.1 TRASFORMAZIONI ISOCORE ... 88
7.4.2 TRASFORMAZIONI ISOBARE ... 88
7.4.3 TRASFORMAZIONI ISOTERME ... 89
7.4.4 TRASFORMAZIONI ADIABATICHE ... 89
7.4.5 TRASFORMAZIONI POLITROPICHE ... 91
7.5 RENDIMENTO ISOENTROPICO ... 93
7.6 COMPRESSORI ... 95
7.6.1 INTRODUZIONE ... 95
7.6.2 COMPRESSORI ALTERNATIVI ... 97

8 DIAGRAMMI TERMODINAMICI ... 102

8.1 INTRODUZIONE ... 102
8.2 DIAGRAMMA (T,S) ... 102
8.3 DIAGRAMMA (H,S), O DI MOLLIER ... 104
8.4 DIAGRAMMA TERMODINAMICO (P,H) ... 105

9 COMBUSTIONE ... 106

9.1 INTRODUZIONE ... 106
9.2 CHIMICA DELLA COMBUSTIONE ... 107
9.3 BILANCIO ENERGETICO DELLA COMBUSTIONE ... 110
9.4 TEMPERATURA TEORICA DI FIAMMA ... 113
9.5 RENDIMENTO DI UN GENERATORE DI CALORE ... 114

10 CICLI TERMODINAMICI ... 117

10.1 INTRODUZIONE ... 117
10.2 CICLI DIRETTI A VAPORE ... 117
10.2.1 CICLO DI RANKINE ... 118
10.2.2 CICLO DI HIRN O CICLO DI RANKINE A VAPORE SURRISCALDATO ... 122
10.2.3 CICLO DI RANKINE A RISSURRISCALDAMENTO DI VAPORE ... 124
10.2.4 CICLI REALI E RENDIMENTI ... 126
10.2.5 CARATTERISTICHE DEL FLUIDO MOTORE ... 131
10.3 CICLI DIRETTI A GAS ... 132
10.3.1 INTRODUZIONE ... 132

10.3.2 CICLO OTTO ... 132
10.3.3 CICLO DIESEL ... 137
10.3.4 CICLO SABATHÈ ... 140
10.3.5 CICLO DI BRAYTON - JOULE ... 142
10.3.6 CICLO BRAYTON - JOULE CON RIGENERAZIONE ... 153
10.4 CICLI INVERSI ... 161
10.4.1 INTRODUZIONE ... 161
10.4.2 CICLI INVERSI A VAPORE ... 163
10.4.2.1 Cicli inversi a vapore a semplice compressione ... 163
10.4.2.2 Macchine frigorifere a vapore per basse temperature ... 170
10.4.2.2.1 Cicli frigoriferi a singola laminazione e doppia compressione ... 170
10.4.2.2.2 Cicli frigoriferi a doppia compressione e doppia laminazione. ... 172
10.4.3 FLUIDI FRIGORIGENI ... 176
10.4.4 CICLI FRIGORIFERI A GAS ... 177
10.4.5 CICLI FRIGORIFERI AD ASSORBIMENTO ... 181

11 SISTEMI GASSOSI A PIÙ COMPONENTI NON REAGENTI ... 184

11.1 MISCELE DI GAS PERFETTI ... 184
11.2 MISCELE DI GAS E VAPORE ... 187
11.3 ARIA UMIDA ... 188
11.3.1 DEFINIZIONI ... 188
11.3.2 ENTALPIA DELL'ARIA UMIDA ... 190
11.3.3 DIAGRAMMI PSICROMETRICI ... 191
11.3.3.1 Diagramma di Mollier ... 191
11.3.3.2 Diagramma ASHRAE ... 191
11.3.3.3 Diagramma di Carrier ... 192
11.3.4 TRASFORMAZIONI PSICROMETRICHE ... 194
11.3.4.1 Equazioni di bilancio ... 194
11.3.4.2 Umidificazione adiabatica ... 195
11.3.4.3 Umidificazione a vapore ... 197
11.3.4.4 Riscaldamento e raffreddamento senza deumidificazione ... 198
11.3.4.5 Raffreddamento con deumidificazione ... 199
11.3.4.6 Miscelazione adiabatica di 2 portate d'aria ... 201
11.3.5 MISURA DELL'UMIDITÀ RELATIVA ... 203
11.3.6 TORRE EVAPORATIVA ... 205
11.4 IMPIANTI DI CONDIZIONAMENTO A TUTTA ARIA ... 207
11.4.1 INTRODUZIONE ... 207
11.4.2 DATI DI PROGETTO ... 207
11.4.3 EQUAZIONE DI BILANCIO ... 208
11.4.4 CONDIZIONAMENTO INVERNALE ... 209
11.4.5 CONDIZIONAMENTO ESTIVO ... 210

Appendice 1 : Diagrammi termodinamici ... 212

Appendice 2 : Tabelle delle proprietà dei fluidi ... 217

BIBLIOGRAFIA ... 224

1 SISTEMI TERMODINAMICI

1.1 *Introduzione*

Prima di affrontare nei prossimi capitoli lo sviluppo della termodinamica tecnica, è bene chiarire alcuni concetti di base. Affronteremo il corso in modo tradizionale, utilizzando una logica, finché possibile, che segua lo sviluppo storico della materia, al fine di renderla il più intuitiva possibile.
In questo primo capitolo introdurremo i concetti di sistema, di modello e di coordinate termodinamiche. Tra queste definiremo il concetto di temperatura, dando per scontato la conoscenza delle unità di misura dai corsi di Fisica.
È bene che lo studente non trascuri la comprensione di questo capitolo, in quanto la corretta applicazione dei concetti qui affrontati, agevola notevolmente la soluzione dei problemi termodinamici.

1.2 *Sistema termodinamico*

Prima ancora di scegliere le variabili in gioco e di scrivere il relativo sistema di equazioni, bisognerebbe definire il sistema, cioè il soggetto, su cui applicare le nostre equazioni.
In termodinamica definiremo sistema una certa porzione di spazio, la cui scelta è del tutto arbitraria. La soluzione di un problema termodinamico dipende strettamente dalla scelta del sistema, al punto che la scelta di un sistema non adeguato alle ipotesi di partenza, potrebbe portare ad un'irrisolvibilità del problema.
Il sistema è delimitato da una superficie che viene definita confine del sistema. Ciò che sta oltre il confine viene chiamato contorno od ambiente.
Il confine può essere:

- reale; coincidere, quindi con un'effettiva superficie, quale può essere la cassa di una pompa o di un ventilatore, le pareti di una stanza, il cilindro ed il pistone di un motore alternativo.
- astratto; lo definiamo noi senza che vi sia una superficie reale che lo delimiti.
- aperto; attraverso il confine del sistema, o una parte di esso, avviene uno scambio di massa tra il contorno e il sistema.
- chiuso; non vi è scambio di massa con l'ambiente.
- rigido o deformabile; queste caratteristiche possono interessare anche solo una parte del sistema.

Attraverso il confine si possono avere anche scambi di energia. L'energia può essere scambiata, sia in termini di lavoro (e non solo meccanico), sia in termini di calore.
Il calore lo analizzeremo molto meglio nei prossimi capitoli. Per il momento ci basti sapere che, come il lavoro viene determinato da una forza (meccanica, elettrica, magnetica), così il calore viene generato da una differenza di temperatura.
Un sistema che non scambia energia con l'ambiente si definisce isolato.
Un sistema può essere:

- meccanicamente isolato se non scambia lavoro con l'esterno
- termicamente isolato se non permette gli scambi di calore

Nel caso di un sistema termicamente isolato, la superficie di confine si definisce **adiabatica**.

1.3 *Il modello*

Prima di procedere nella trattazione facciamo una piccola digressione che ci aiuterà a comprendere i limiti dei risultati che otterremo in seguito.
Introduciamo il concetto di modello.
Questo concetto è applicato in tutti i campi della scienza, anche se noi rimarremo in quello fisico al fine di non ampliare troppo il ragionamento.
Quando affrontiamo un nuovo problema troviamo sempre un gran numero di grandezze che influenzano il fenomeno, anche se non tutte hanno lo stesso peso.
La prima operazione che dovremmo fare è quella di eliminare le grandezze che influenzano solo marginalmente il fenomeno. In tal modo otteniamo quello che viene definito come "modello" del nostro fenomeno. Dopo questa prima semplificazione potremmo trovarci ad affrontare un problema ancora di difficile interpretazione. Introduciamo, allora, ulteriori semplificazioni (per esempio supponiamo nulli gli attriti, consideriamo fili e pulegge senza massa, riduciamo il problema ad uno bi o monodimesionale ecc.). Otterremo, infine, un modello semplificato, che non è, però, il punto di arrivo del nostro ragionare, ma rappresenterà il nostro punto di partenza.
Infatti, potremo rappresentare il fenomeno matematicamente ed ottenere i primi risultati che andranno verificati con i dati sperimentali. Da questa verifica otterremo l'affidabilità del modello.
Si potranno introdurre, allora, ulteriori ipotesi (per esempio considereremo l'influsso degli attriti). I nuovi risultati andranno di nuovo verificati con i dati sperimentali ed eventualmente si aggiungeranno ulteriori ipotesi per far quadrare il problema. Questo è, forse, il punto più delicato del ragionamento, in quanto l'aggiunta di troppe ipotesi potrebbe significare che il modello di partenza è errato.
Un esempio può spiegare questa affermazione.
Attorno al 150 d.c. l'astronomo Tolomeo di Alessandria costruì un modello dell'universo che ben si adattava a ciò che vedeva un osservatore solidale alla terra. Secondo questo modello la terra era al centro dell'universo e la luna, il sole, i pianeti e le stelle le giravano attorno, fissate su un sistema di sfere di cristallo rotanti e concentriche. Il modello funzionava abbastanza bene, a parte qualche piccola anomalia che venne risolta supponendo che i pianeti ruotassero a loro volta su orbite circolari, determinate da altre sfere, il cui centro di rotazione era posto sulle varie sfere concentriche. Si ottenne, così, un modello geometricamente molto complesso, che aveva, però, il pregio di adattarsi molto bene alle osservazioni e, cosa di non poco conto, alle dottrine della Chiesa.
Molti secoli dopo, nel 1543, Nicolò Copernico semplificò notevolmente il tutto, supponendo un modello eliocentrico dell'universo. Dopo la formulazione della teoria della gravitazione da parte di Newton le piccole anomalie sulle orbite vennero risolte aggiungendo al sistema pianeti non ancora osservati.
Prima di chiudere l'argomento è bene fare ancora una precisazione.
Di solito si ritiene che la conoscenza delle equazioni differenziali che reggono un qualunque fenomeno fisico (e la possibilità di risoluzione delle stesse) ci liberino dalle limitazioni imposte dal concetto di modello. Questo, in realtà, non è vero, perché per ricavare quelle equazioni siamo stati obbligati a considerare un volume di controllo infinitesimo. Quindi, implicitamente, abbiamo imposto il modello di un universo continuo, cosa che sappiamo non essere vera.
Un altro esempio potrà spiegare meglio questo concetto.
Le equazioni della fluidodinamica che normalmente applichiamo, per esempio l'equazione di Bernoulli o quella della continuità, portano a dei risultati accettabili finché nel nostro sistema è presente un numero sufficiente di molecole; pertanto ad alta quota i modelli fluidodinamici che normalmente applichiamo perdono di significato, a causa della grande rarefazione dell'aria. In questo caso è necessario utilizzare un modello diverso.

1.4 *Coordinate termodinamiche*

Torniamo a considerare il nostro sistema termodinamico. Per poterlo descrivere dobbiamo definire anche un osservatore.
Per comodità lo prendiamo solidale al sistema.
Questo osservatore ha due possibilità: o entra nel sistema e osserva lo spostamento di ogni singolo atomo o molecola della materia ivi contenuta, oppure si pone esternamente ed osserva l'evolvere di alcune grandezze fisiche, caratteristiche di quel sistema termodinamico.
Nel primo caso si dice che si osserva il sistema da "punto di vista microscopico", nel secondo da un "punto di vista macroscopico".
Sicuramente analizzando il sistema termodinamico da un punto di vista microscopico avremo una visione più precisa di quello che avviene nel sistema, ma dovremo esprimere per ogni molecola sei equazioni, tre per definire la posizione e tre per definire la velocità (o meglio la quantità di moto).
Dato il gran numero di molecole presenti (circa 6×10^{26} molecole/kmole) il problema diventerebbe difficilmente risolvibile, a meno di non ricorrere a considerazioni di tipo statistico e probabilistico.
Il punto di vista macroscopico è sicuramente più semplice da utilizzare visto il numero drasticamente minore di variabili (e quindi equazioni) che dovremo utilizzare.
È chiaro che analizzando il sistema da un punto di vista macroscopico vengono perdute informazioni, che potrebbero, però, non interessarci. Questa situazione è analoga a quella che si crea nella progettazione delle macchine. Il progettista di un ventilatore è costretto ad analizzare quello che succede all'interno della macchina poiché dovrà, per esempio, conoscere l'andamento del flusso d'aria per profilare correttamente le pale o per conoscere le spinte sulla girante al fine di scegliere correttamente i cuscinetti. All'impiantista, che deve installare il ventilatore in un impianto, interesseranno meno informazioni; gli basterà conoscere l'ingombro della macchina, la potenza assorbita, la portata e la pressione generata dalla macchina.
Il punto di vista macroscopico presenta, inoltre, la limitazione che il sistema si deve trovare in condizioni di equilibrio termodinamico, altrimenti l'osservatore, che è esterno, non sarebbe in grado di definire in modo univoco per tutto il sistema il valore della grandezza considerata.
Abbiamo diversi tipi di equilibri.
Si dice che un sistema è in equilibrio meccanico se vi è equilibrio tra le forze applicate al sistema o, in altre parole, non vi è moto relativo fra le singole parti del sistema.
Il parametro che caratterizza questo stato è la costanza della pressione depurata dall'effetto gravitazionale.
Un sistema è in equilibrio chimico se vi è assenza di reazioni chimiche o di diffusione di elementi chimici al suo interno. In questo caso il potenziale chimico di ogni componente del sistema rimarrà costante.
Un sistema è in equilibrio elettrico quando non vi è flusso di energia elettrica al suo interno. Il potenziale elettrico è uniforme nel sistema.
Un sistema è in equilibrio termico se al suo interno non vi sono flussi di calore. Non avere flussi di calore implica il fatto che la temperatura è uniforme nel sistema.
Quando un sistema è contemporaneamente in equilibrio meccanico, chimico, elettrico, termico, si dice che si trova in uno stato di equilibrio termodinamico.
Sotto questa ipotesi potremo definire un certo numero di coordinate termodinamiche, dette anche grandezze di stato.
Sono grandezze di stato la pressione, il volume, la massa, la temperatura, l'energia cinetica, quella potenziale ed altre che definiremo nei prossimi capitoli.
Le grandezze di stato sono divisibili in tre categorie.

- Grandezze estensive: il loro valore dipende dall'estensione del sistema. Sono grandezze estensive la massa, il volume, l'energia cinetica, l'energia potenziale.
- Grandezze intensive: il loro valore non dipende dalla massa del sistema. Una grandezza intensiva è, per esempio, la pressione. Se considero due sistemi a pressioni diverse e li unisco, la pressione del sistema ottenuto non sarà pari alla somma delle due pressioni iniziali, ma avrà un valore intermedio.
- Grandezze specifiche: sono grandezze ottenute dividendo le grandezze estensive per la massa del sistema o, nel caso di sistemi costituiti da un unico componente chimico per il numero di moli. Sono grandezze specifiche, per esempio, la massa volumica e il volume specifico.

Ora rimane il problema di definire il numero di coordinate termodinamiche necessarie per definire in modo univoco lo stato di un sistema.
Per questo ci viene in aiuto la regola di Gibbs, o delle fasi.
Questa regola afferma che il numero delle coordinate termodinamiche intensive indipendenti, n_v, necessario per definire lo stato fisico di un sistema in condizioni di equilibrio è pari a:

$$n_v = n_c + 2 - n_f \qquad (1\text{-}1)$$

dove:
n_v è il numero delle coordinate termodinamiche intensive indipendenti.
n_c è il numero dei componenti chimici presenti nel sistema.
n_f è il numero delle fasi presenti.

Ad esempio, se abbiamo una certa massa di ossigeno allo stato gassoso, nel sistema vi sarà 1 componente, l'ossigeno, in un'unica fase, quella gassosa; pertanto il numero delle coordinate termodinamiche intensive indipendenti è pari a 2. In totale lo stato del sistema sarà noto se conosciamo il valore di 3 grandezze di stato.
Se, invece, il nostro sistema termodinamico è costituito da acqua che sta evaporando, avremo 1 componente e 2 fasi presenti contemporaneamente, quella liquida e quella vapore. Pertanto sarà sufficiente conoscere solo il valore di una grandezza di stato intensiva per determinare le altre.
Le funzioni che legano assieme le coordinate termodinamiche si chiamano funzioni di stato.
In generale per un sistema monofase e monocomponente potremo avere in forma implicita relazioni del tipo:

$$f(p,v,\theta) = 0 \qquad (1\text{-}2)$$

dove:
p è la pressione del sistema
v è il volume specifico
θ è la temperatura

Naturalmente si possono ottenere anche altre funzioni, considerando terne diverse di grandezze di stato.
La relazione (1-2) rappresenta, ovviamente, una condizione di equilibrio del sistema e in un piano termodinamico (p,v,θ) caratterizza un punto.
Se il nostro sistema termodinamico, per effetto di scambi energetici con l'ambiente, modifica il suo stato, si porterà ad un'altra condizione di equilibrio, caratterizzata da un'altra terna di grandezze di stato, che accontenterà sempre l'equazione di stato.

L’insieme delle modificazioni che sono avvenute nel sistema per portarsi dalla condizione iniziale a quella finale si definisce trasformazione termodinamica.
Nei prossimi capitoli affronteremo lo studio delle trasformazioni termodinamiche.

1.5 *Temperatura*

1.5.1 Definizione di temperatura

Tutti noi abbiamo un concetto chiaro da un punto di vista pratico della temperatura, ma, in realtà, la sua definizione termodinamica non è né facile, né intuitiva.
Nel linguaggio comune confondiamo spesso il concetto di temperatura con la sensazione di caldo o freddo che proviamo. Ad esempio se tocchiamo due oggetti aventi la stessa temperatura, ma dei quali, uno è costruito con un materiale buon conduttore del calore e l’altro con un materiale isolante, ci sembrerà che quest’ultimo sia più caldo. Ciò è dovuto al fatto che i percettori che abbiamo sulla pelle sono sensibili alla velocità di variazione della temperatura e non alla temperatura stessa.
Dobbiamo quindi trovare una definizione più esatta del concetto di temperatura.
Consideriamo una tazza di tè appena fatto. Per esperienza sappiamo che è imbevibile perché troppo caldo. Se lo lasciamo sulla tavola con il passare del tempo si raffredderà; cederà quello che noi definiamo calore all’ambiente. Se noi l’assaggiamo con la lingua lo sentiremo sempre più freddo, finché, dopo un certo tempo che dipenderà dalla quantità del tè, dalla forma della tazza, dal materiale della tazza, dalla temperatura e dalla velocità dell’aria esterna, sentiremo che non si raffredderà più. Se poniamo la tazza in frigorifero ed ogni tanto lo assaggiamo sentiremo una sensazione di freddo che aumenterà fino a stabilizzarsi di nuovo.
In base a questa osservazione possiamo fare nostra la definizione di temperatura data da Maxwell:
La temperatura è un indice dello stato termodinamico di un corpo, che descrive l’attitudine di esso a scambiare calore con altri corpi.
Questa definizione non ci spiega il significato intrinseco della temperatura in quanto descrive esclusivamente l’effetto che essa genera sul sistema termodinamico. D’altro canto operando da un punto di vista macroscopico non avemmo potuto aspettarci altro.
Partendo da queste ed altre considerazioni nel 1931 Rh. Fowler formulò il principio 0 della termodinamica:
Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sono in equilibrio termico fra loro.

1.5.2 Misura della temperatura

Nel paragrafo precedente abbiamo visto che mettendo in contatto due corpi a differente temperatura otterremo un flusso di calore che tenderà ad uniformare la temperatura nei due sistemi.
Se uno dei sistemi termodinamici è molto più grande dell’altro (o come definiremo in seguito ha una capacità termica molto più grande) subirà una variazione di temperatura molto più piccola. Se per assurdo la sua capacità termica fosse infinita, non subirebbe alcuna variazione di temperatura, mentre il secondo sistema tenderebbe a portarsi alla temperatura del primo.
Chiameremo il secondo sistema termodinamico (quello molto più piccolo) corpo termometrico o termometro.
In un qualunque corpo le variazioni di temperatura generano delle variazioni nelle sue proprietà fisiche; si modificherà, per esempio, la sua lunghezza, il volume, la resistenza elettrica, la sua pressione.
Correleremo, allora, queste variazioni ad una scala termometrica.

Il procedimento logico sarà, dunque, il seguente:

1) Si sceglie un termometro.
2) Si considera una proprietà fisica del termometro, detta proprietà termometrica.
3) Si sceglie una funzione che lega la temperatura alla proprietà termometrica.
4) Si scelgono alcuni punti fissi in cui conosciamo esattamente il valore della proprietà termometrica.
5) Si fissano dei valori alla temperatura nei punti fissi.

Per comodità si cerca di fissare una proprietà termometrica che abbia un andamento lineare; ovvero:

$$\theta(X) = aX + b \qquad (1\text{-}3)$$

dove:
θ è la temperatura
X è la proprietà termometrica
a, b sono due costanti

Non è necessario che la funzione sia lineare. Per esempio questo non accade nei termistori.
D'altro canto se la funzione è lineare mi bastano solo due punti fissi per calcolare le costanti; altrimenti avrò bisogno di più punti fissi (e quindi di più calcoli) per ricavare le costanti.
In tabella 1-1 sono riportate le caratteristiche di alcuni termometri.

Corpo termometrico	Proprietà Termometrica	Funzione termometrica
Gas perfetto	La pressione a volume costante	Lineare
Gas perfetto	Il volume a pressione costante	Lineare
Termoresistenza	La resistenza elettrica R	Approssimativamente lineare
Termocoppia	La forza elettromotrice ε	Approssimativamente lineare
Corpo nero	Radiazione del corpo nero	Non lineare
Colonna di liquido	Altezza della colonna a pressione costante	Approssimativamente lineare

Tabella 1-1 : Caratteristiche di alcuni termometri

A livello mondiale sono stati fissati storicamente due metodi per la definizione della temperatura: quello precedente al 1954 e quello successivo.
Quando affronteremo lo studio del secondo principio della termodinamica capiremo meglio la differenza tra i due metodi. Per il momento ci accontentiamo di definire la temperatura tramite delle scale di tipo empirico.

Metodo usato fino al 1954.
Misuriamo la caratteristica termometrica alla temperatura incognita $\theta(X)$ e a due punti fissi (per esempio allo stato di ghiaccio fondente e di ebollizione dell'acqua ad una pressione determinata). Fissati arbitrariamente i valori della temperatura ai due punti fissi (per esempio 0 e 100), possiamo scrivere il seguente sistema:

$$\begin{cases} \dfrac{\theta(X_1)}{\theta(X)} = \dfrac{X_1}{X} \\ \dfrac{\theta(X_2)}{\theta(X)} = \dfrac{X_2}{X} \end{cases} \qquad (1\text{-}4)$$

La cui soluzione è:

$$\theta(X) = \frac{\theta(X_1) - \theta(X_2)}{X_1 - X_2} X \qquad (1\text{-}5)$$

L'equazione (1-5) è vera perché ho fissato il valore di riferimento della temperatura in uno dei due punti fissi uguale a zero.
Se non avessi fatto questo, avrei dovuto fissare i valori arbitrari della temperatura $\theta(X_1)$ e $\theta(X_2)$ nei due punti fissi X_1 e X_2, considerare l'equazione (1-3) e risolvere il sistema:

$$\begin{cases} \theta(X_1) = aX_1 + b \\ \theta(X_2) = aX_2 + b \end{cases}$$

per trovare le costanti *a*, *b*.

Metodo usato dopo il 1954.
Si sceglie un solo punto fisso, cioè la temperatura e la pressione del punto triplo dell'acqua. Si fissa arbitrariamente per la temperatura di questo punto fisso 273,16 K. Pertanto, indicando con il pedice 3 il punto triplo potremo sempre scrivere che:

$$\frac{\theta(X)}{\theta(X_3)} = \frac{X}{X_3} \qquad (1\text{-}6)$$

con

$$\theta(X_3) = 273{,}16\ K$$

e quindi:

$$\theta(X) = 273{,}16 \frac{X}{X_3} \qquad (1\text{-}7)$$

Con il metodo precedente al 1954 sono state definite tutte le scale empiriche di temperatura.
Vediamo come sono definite le principali scale empiriche di temperatura.

Scala Fahrenheit.
È chiamata così in onore del fisico tedesco Gabriel D. Fahrenheit (1686-1736) che la introdusse nel 1724.
Per definire la scala si possono scegliere come punti fissi, il punto di fusione del ghiaccio e il punto di ebollizione dell'acqua, attribuendo alle rispettive temperature i seguenti valori:

- 32 al punto di fusione del ghiaccio
- 212 al punto di ebollizione dell'acqua

Si divide, poi, l'intervallo fra i due punti in 180 parti uguali, ciascuna delle quali è detta grado Fahrenheit (^oF). Si ottiene, così, una scala relativa centottantigrada. L'uso del grado Fahrenheit, impiegato nei paesi anglosassoni, è vietato dalla Direttiva Cee dei 27.7. 1976, dal 31.12.79.

Scala Réamur.

È chiamata così in onore del fisico francese A.R. Réamur che la introdusse nel 1732.
Per definire la scala scelse come punti fissi il punto di fusione del ghiaccio e il punto di ebollizione dell'acqua, attribuendo alle rispettive temperature i seguenti valori:

- 0 al punto di fusione del ghiaccio
- 80 al punto di ebollizione dell'acqua

Divise, poi, l'intervallo fra i due punti in 80 parti uguali, ciascuna delle quali è detta grado Réamur (^{o}r). Si ottiene, così, una scala relativa ottantigrada.

Scala Celsius.

È chiamata così in onore dell'astronomo svedese Anders Celsius (1701-1744) che la introdusse nel 1742.
Per definire la scala scelse come punti fissi il punto di fusione del ghiaccio e il punto di ebollizione dell'acqua alla pressione di 760 mm Hg, attribuendo alle rispettive temperature i seguenti valori:

- 0 al punto di fusione del ghiaccio
- 100 al punto di ebollizione dell'acqua

Divise, poi, l'intervallo fra i due punti in 100 parti uguali, ciascuna delle quali è detta grado Celsius (^oC). Si ottiene, così, una scala relativa centigrada.

Esistono poi due scale assolute. Il significato preciso di queste scale di temperatura lo vedremo nel capitolo riguardante il secondo principio della termodinamica. In questo capitolo, invece, le definiremo con un metodo analogo a quello visto per le scale empiriche.

Scala Kelvin.

È chiamata così in onore del fisico scozzese W. Thomson (Lord Kelvin), che la introdusse nel 1847.
È una scala assoluta riferita alla scala Celsius. Si costruisce scegliendo come punti fissi il punto di fusione del ghiaccio e il punto di ebollizione dell'acqua alla pressione di 760 mm Hg, e attribuendo alle rispettive temperature i seguenti valori:

- 273,15 al punto di fusione del ghiaccio
- 373,15 al punto di ebollizione dell'acqua

Si divide, poi, l'intervallo fra i due punti in 100 parti uguali, ciascuna delle quali è detta grado Kelvin (K). Lo zero di questa scala coincide con lo zero assoluto, limite inferiore delle temperature.

Scala Rankine.

È chiamata così in onore del fisico inglese W.J. Rankine che la introdusse attorno al 1860.

È una scala assoluta riferita alla scala Fahrenheit. Si costruisce scegliendo come punti fissi il punto di fusione del ghiaccio e il punto di ebollizione dell'acqua alla pressione atmosferica e attribuendo alle rispettive temperature i valori:

- 491,67 al punto di fusione del ghiaccio
- 671,67 al punto di ebollizione dell'acqua

Si divide l'intervallo fra i due punti in 180 parti uguali, ciascuna delle quali è detta grado Rankine (*R*). è, quindi, una scala centottantigrada come la scala Fahrenheit. Il suo zero coincide con lo zero assoluto.

Esempio 1-1

Trasformiamo la temperatura di 50 ^{o}C in Kelvin e gradi Fahrenheit.

Svolgimento

Per risolvere questo problema basta applicare una semplice proporzione.
Consideriamo le temperature nelle due scale di punti noti, per esempio il punto di solidificazione dell'acqua alla pressione di 1 *bar* e temperatura di ebollizione alla stessa pressione.
Il rapporto di questi salti termici deve essere uguale al rapporto delle temperature più il valore del punto di riferimento minore nelle due scale.
Applichiamo la proporzione per passare dalla temperatura in gradi Celsius a quella in Kelvin.

$$\frac{100-0}{373{,}15-273{,}15}=1=\frac{50-0}{x-273{,}15}$$

Da cui:

$$x = 50 + 273{,}15 = 323{,}15\ K$$

Come si vede il passaggio dalla temperatura espressa nella scala Celsius alla temperatura in Kelvin (e viceversa) avviene semplicemente con uno spostamento dello zero. Questo perché in tutti e due i casi l'intervallo tra la solidificazione e l'ebollizione dell'acqua è stato diviso in cento parti.
Vediamo il caso della scala Fahrenheit.

$$\frac{212-32}{100-0}=\frac{^{o}F-32}{^{o}C-0}$$

Pertanto

$$^{o}C=\frac{1}{1{,}8}\left(^{o}F-32\right)$$

$$^{o}F=1{,}8\,^{o}C+32$$

Quindi nel nostro caso

$$x = 1{,}8 \text{ x } 50 + 32 = 140\ ^{o}F$$

2 PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA PER I SISTEMI CHIUSI

2.1 *Trasformazioni reversibili ed irreversibili*

Immaginiamo di avere un pistone di area A che si muove all'interno di un cilindro, come schematizzato in Figura 2-1, e di mantenere il sistema isotermo.

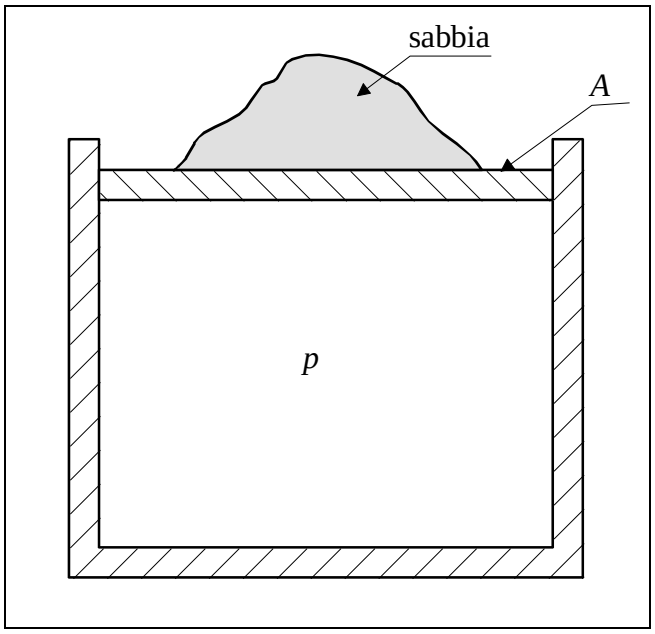

Figura 2-1: Sistema cilindro pistone

All'interno è presente una certa pressione, *p*, che genera una forza $F = p\,A$.
Affinché il sistema sia in equilibrio carichiamo il pistone all'esterno con una massa di sabbia tale che generi un peso, $P = m\,g$, pari alla forza *F*. In queste condizioni il pistone rimarrà fermo.
Se tolgo una quantità finita di sabbia dal pistone, questo si sposterà dalla sua posizione di equilibrio, facendo abbassare la pressione all'interno del cilindro, fino a raggiungere una nuova posizione di equilibrio delle forze. Questa trasformazione avverrà in un tempo finito con una velocità finita.
Durante il movimento si formeranno nel fluido, posto all'interno del cilindro, delle turbolenze, che genereranno un campo di pressione e di temperatura non uniforme e stocastico. Queste grandezze di stato si uniformeranno dopo il raggiungimento della nuova posizione di equilibrio.
Di questa trasformazione conosceremo, come osservatori esterni, soltanto lo stato iniziale e quello finale.
Durante la trasformazione reale avremo, oltre alla mancanza di equilibrio termodinamico nel fluido, degli attriti meccanici, che possiamo localizzare nella superficie di contatto tra pistone e cilindro.
Se rimettiamo sul pistone la massa tolta, questo si porterà ad una nuova posizione di equilibrio che, a causa degli attriti meccanici, non necessariamente coinciderà con quella di partenza.
Semplifichiamo, ora, il nostro modello trascurando gli attriti meccanici. In questo caso se rimettiamo la massa tolta ci riporteremo nelle stesse condizioni di partenza.
Invece di togliere una grande quantità di sabbia in una volta sola, immaginiamo di togliere la stessa massa di prima, ma granello dopo granello o, portando il ragionamento al limite, togliendo quantità

infinitesime di sabbia. La trasformazione avverrà in un tempo molto lungo (infinito se togliamo quantità infinitesime di sabbia), con velocità di spostamento del pistone molto piccole (infinitesime nel caso di masse infinitesime). Possiamo ragionevolmente supporre che le turbolenze del fluido tendano a 0. Pertanto possiamo immaginare che in ogni istante la pressione e la temperatura siano uniformi nel sistema. Potremo, quindi, conoscere non solo lo stato iniziale e finale della trasformazione, ma anche tutti gli stati intermedi. Questa trasformazione viene definita "quasi statica".
Avendo trascurato gli attriti meccanici questa trasformazione quasi statica è anche reversibile.
Si definisce trasformazione reversibile una trasformazione che avviene attraverso stati di equilibrio e tale che sia possibile riportare il sistema termodinamico allo stato iniziale ripassando esattamente per gli stessi stati di equilibrio intermedi, senza che nel contorno rimanga traccia della trasformazione ciclica avvenuta.
Se ciò non avviene la trasformazione si definisce irreversibile.
Se nel nostro esempio non trascuriamo gli attriti meccanici potremo ottenere ancora una trasformazione quasi statica ma non reversibile. Infatti, se noi consideriamo come sistema termodinamico solo il fluido contenuto nel cilindro, gli attriti meccanici sono esterni al sistema. Definiremo questa trasformazione quasi statica "internamente reversibile".
Ritorneremo più ampiamente su questi concetti affrontando il secondo principio della termodinamica.

2.2 *Lavoro di volume*

Consideriamo ancora il sistema di Figura 2-1, supponendo la trasformazione quasi statica.
Come il pistone si sposta verso l'alto, il sistema compirà il lavoro infinitesimo, dL, sull'ambiente, pari a:

$$dL = F\,dx = p\,A\,dx = p\,dV \qquad (2\text{-}1)$$

dove:
F è la forza esercitata dal sistema sul pistone.
dx è lo spostamento infinitesimo del pistone.
p è la pressione interna del sistema.
A è l'area del pistone.
dV è il volume infinitesimo generato dallo spostamento dx.

Il lavoro, L, fatto dal sistema lungo una trasformazione quasi statica finita sarà, in definitiva, pari a:

$$L = \int_i^f p\,dV \qquad (2\text{-}2)$$

dove i e f sono gli stati termodinamici iniziali e finali della trasformazione.

Avendo supposto la trasformazione quasi statica è possibile rappresentarla sul piano (p,V), detto piano di Clapeyron.
In Figura 2-2 è rappresentata una trasformazione qualunque.

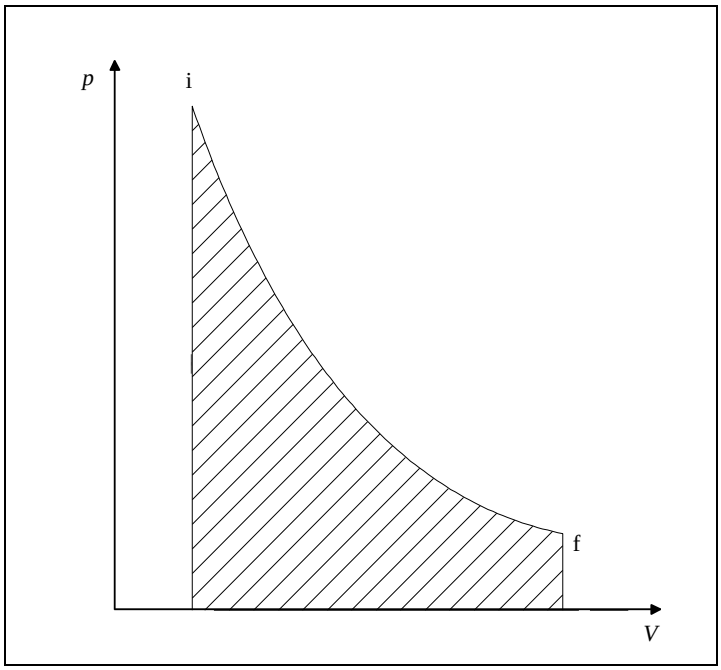

Figura 2-2: Lavoro di volume

Dal significato di integrale definito si vede immediatamente che il lavoro di volume è proporzionale all'area sottesa dalla trasformazione.
Per convenzione indichiamo:

- positivo il lavoro fatto dal sistema.
- negativo il lavoro subito dal sistema.

Se rappresentiamo in un piano (p,V) una trasformazione ciclica (per ciclica intendiamo una trasformazione che ripassa per il punto iniziale), l'area del ciclo sarà proporzionale al valore assoluto del lavoro.
Il lavoro è:

- positivo se il ciclo è percorso in senso orario.
- negativo se il ciclo è percorso in senso antiorario.

Nelle Figure 2-3 e 2-4 sono rappresentati i due casi.

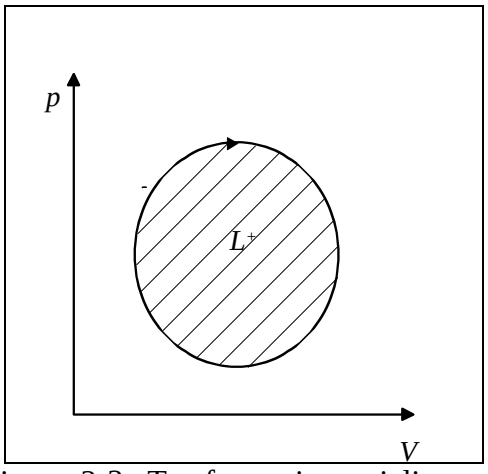

Figura 2-3: Trasformazione ciclica con lavoro positivo

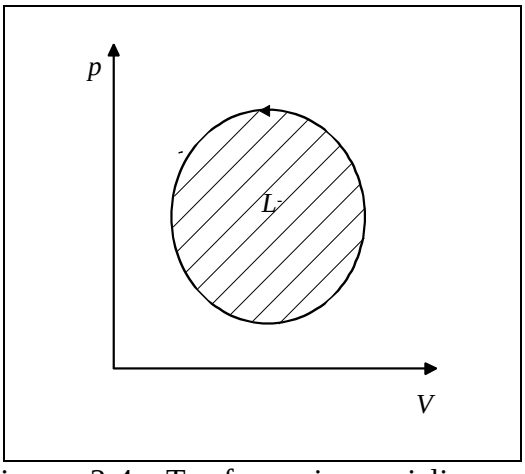

Figura 2-4: Trasformazione ciclica con lavoro negativo

Segniamo, ora, in un piano termodinamico (*p,V*) uno stato iniziale *i* ed uno stato finale *f* (vedi Figura 2-5).
Immaginiamo 2 trasformazioni quasi statiche diverse che congiungano gli stati iniziale e finale.
La prima trasformazione è formata da un isobara e da un isocora (trasformazione a volume costante).
La seconda è rappresentata dalla retta congiungente gli stati iniziale e finale.

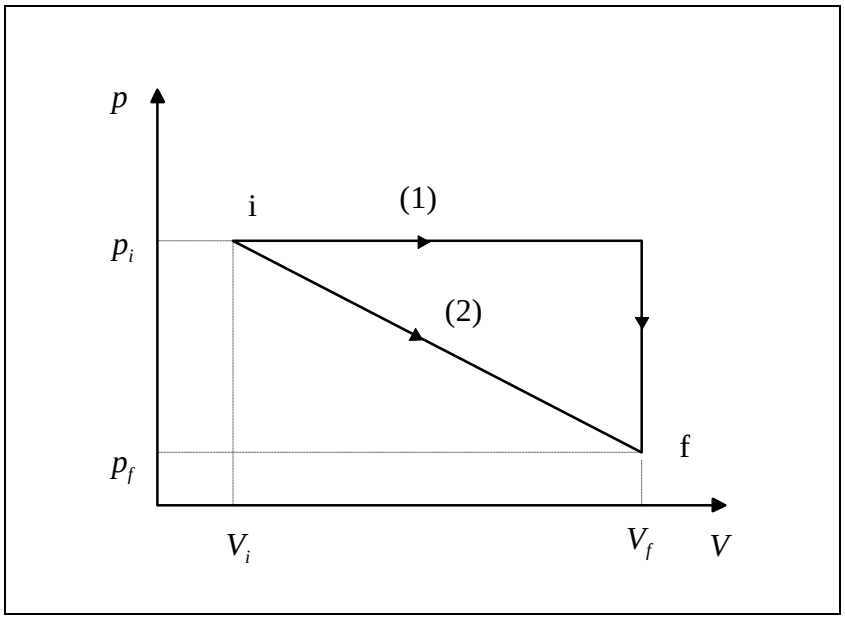

Figura 2-5: Lavoro di due trasformazioni differenti

Applicando l'equazione (2-2) otteniamo che il lavoro per la prima trasformazione è pari a:

$$L_{(i\text{-}1\text{-}f)} = p_i\,(V_f - V_i)$$

Per la seconda trasformazione si ottiene:

$$L_{(i-f)} = \frac{1}{2}\left(p_i - p_f\right)\left(V_f - V_i\right) + p_f\left(V_f - V_i\right)$$

$$L_{(i-f)} = \frac{1}{2}\left(p_i + p_f\right)\left(V_f - V_i\right) = \overline{p}\left(V_f - V_i\right)$$

dove:
$\overline{p}$ è la pressione media della trasformazione

Se confrontiamo i due lavori ottenuti vediamo che sono differenti e quindi dipendono dalla trasformazione.
Questo risultato si può ottenere un modo più generale considerando, come fatto in Figura 2-6, delle generiche trasformazioni che portano il sistema termodinamico dallo stato iniziale a quello finale.
Come si può osservare l'area sottesa, e quindi il lavoro, dipende dalla trasformazione.

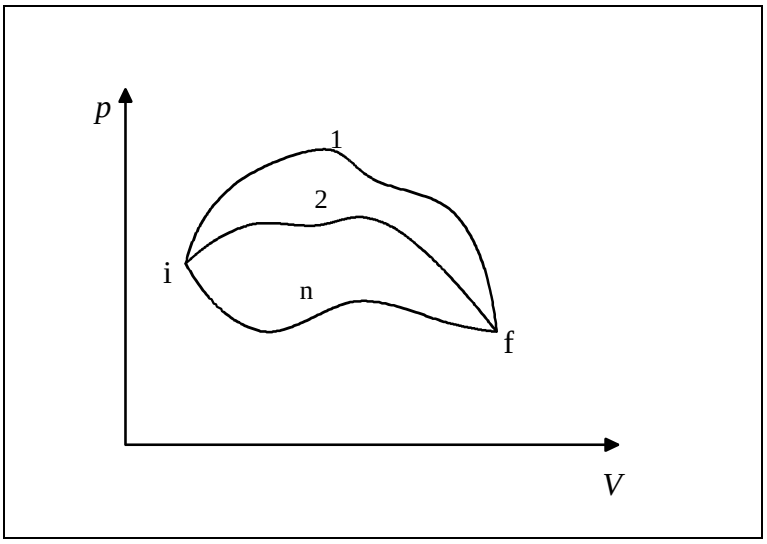

Figura 2-6: Generiche trasformazioni congiungenti gli stessi stati iniziale e finale

In termini matematici si può quindi affermare che il lavoro *dL* non è un differenziale esatto in quanto il suo integrale non dipende solo dallo stato iniziale e da quello finale.
Da queste osservazioni si deduce che non ha alcun significato associare ad un punto del piano termodinamico un valore del lavoro; esso è sempre associato ad una trasformazione.
Da questo punto in poi esprimeremo il concetto che il lavoro non è un differenziale esatto indicando il suo differenziale con il simbolo δL.

Esempio 2-1

Calcolare il lavoro di volume necessario per comprimere 2 *kg* di gas dalle condizioni iniziali, definite da una pressione $p_i = 1$ *bar* e $\rho_i = 1$ *kg/m*^{3}, fino alle condizioni finali, definite da una massa volumica pari a $\rho_f = 7$ *kg/m*^{3}, sapendo che la trasformazione segue la legge pv = cost.

Svolgimento

Come abbiamo appena visto il lavoro di volume è uguale a:

$$L = \int_i^f p \, dV$$

Quindi possiamo scrivere:

$$L = m \, p_i v_i \int_{v_i}^{v_f} \frac{dv}{v}$$

Il risultato dell'integrale è:

$$L = m \, p_i v_i \ln \frac{v_f}{v_i}$$

Ricordando che:

$$v = \frac{1}{\rho}$$

Si ottiene:

$$L = 2 \cdot 1 \cdot 10^5 \cdot 1 \ln \frac{1}{7} = -389182\, J = -389{,}182\, kJ$$

Come si può osservare il lavoro è negativo in quanto è fatto sul sistema.

2.3 *Primo principio della termodinamica per i sistemi chiusi*

Il primo principio afferma che l'energia non può essere, né creata, né distrutta, ma può essere solo convertita da una forma all'altra.
La prima conseguenza che si può trarre è che l'energia dell'universo rimane costante.
Per esprimere il primo principio in termini più espliciti, seguiremo il metodo sperimentale, quello che storicamente è stato utilizzato.
In effetti il primo principio nella forma che vedremo fu formalizzato appena attorno al 1850, circa 150 anni dopo la costruzione delle prime macchine a vapore e circa 25 anni dopo la definizione della macchina di Carnot. Questo ritardo nella formulazione della moderna termodinamica fu dovuto principalmente alle discussioni sulla natura del calore.
Per noi è ormai assodato che il calore è una forma di energia, ma all'epoca si pensava che potesse essere un fluido di massa volumica tale da rendere le variazioni di peso, che avrebbero dovuto avvenire in una trasformazione, non rilevabili con la strumentazione allora disponibile.
A causa di ciò, lo studio del calore, allora fondamentale per la progettazione delle macchine a vapore, ebbe uno sviluppo indipendente, tanto che ancora adesso si risente di questo sviluppo autonomo. Parliamo, infatti, (e non solo nel linguaggio comune) di flussi di calore e utilizziamo delle unità di misura specifiche per il calore, anche se ormai vietate dalle normative sia nazionali, che internazionali.
Furono gli esperimenti di Joule che condussero alla formulazione del primo principio quale lo conosciamo attualmente.
Vediamo gli esperimenti di Joule.
Consideriamo il recipiente di Figura 2-7. Lo riempiamo con un liquido, per esempio acqua. Per questo esperimento consideriamo il recipiente adiabatico. Nell'acqua è immerso un termometro ed un agitatore, che può venir mosso da un peso di massa, m, collegato tramite un filo ed un sistema di carrucole ad una puleggia solidale all'asse dell'agitatore.
Supponiamo nulla la massa del filo, della puleggia e delle carrucole; trascuriamo, inoltre,. gli attriti dei cuscinetti. Nell'esperimento reale bisognerebbe eseguire una serie di prove a vuoto per calcolare l'influsso degli attriti e dei momenti d'inerzia.
Dall'enunciato del primo principio possiamo scrivere:

$$\Delta E_{sist} = \Delta E_{cont} \qquad (2\text{-}3)$$

dove:
ΔE_{sist} è la variazione dell'energia del sistema
ΔE_{cont} è la variazione di energia del contorno

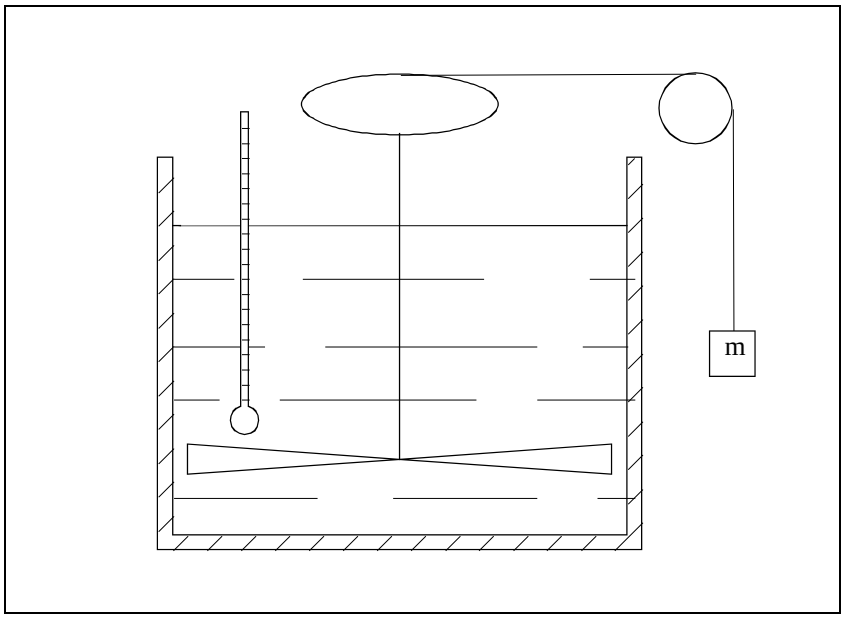

Figura 2-7: Esperienza di Joule con il recipiente adiabatico

Per le conoscenze che abbiamo fino ad ora, sappiamo che la variazione di energia del sistema è pari alla somma della variazione dell'energia cinetica e di quella potenziale, cioè:

$$\Delta E_{sist} = \Delta E_{cin} + \Delta E_{pot} \tag{2-4}$$

dove:
ΔE_{cin} è la variazione di energia cinetica del sistema
ΔE_{pot} è la variazione di energia potenziale del sistema

e per l'equazione dell'energia meccanica sappiamo che

$$\Delta E_{cont} = L_{est} \tag{2-5}$$

dove:
L_{est} è il lavoro esterno fatto dalla massa che cade.

Pertanto sostituendo la (2-4) e la (2-5) nella (2-3) otteniamo:

$$\Delta E_{cin} + \Delta E_{pot} = L_{est} \tag{2-6}$$

Ora se lasciamo cadere il peso e misuriamo la sua velocità, w, quando tutto il filo si è svolto, potremo scrivere che:

$$L_{est} = mgh - \frac{1}{2} mw^2 \tag{2-7}$$

dove:
h è il dislivello percorso dalla massa m al momento in cui tutto il filo si è svolto.

Ma il recipiente non si è mosso, l'acqua era ferma allo stato iniziale ed è ferma allo stato finale, se noi aspettiamo che il sistema ritorni in equilibrio, il pelo libero dell'acqua non ha modificato la sua

quota; quindi il primo termine della (2-3) è nullo. Non così il secondo. Evidentemente nel primo termine bisognava considerare anche un'altra grandezza di stato.
Se controlliamo il termometro vedremo che la temperatura dell'acqua è aumentata.
Introdurremo, quindi, una nuova coordinata termodinamica, legata alla temperatura del sistema che chiameremo energia interna, *U*.
Modifichiamo l'apparato di prova della Figura 2-7 rendendo il sistema isotermo. Il nuovo apparato è schematizzato in Figura 2-8.

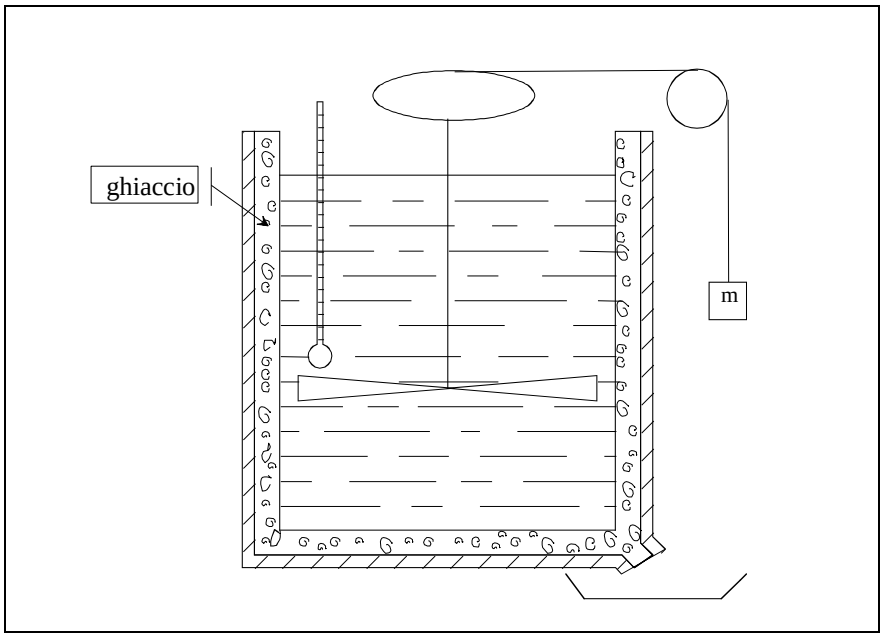

Figura 2-8: Prima esperienza di Joule..

Per rendere il sistema isotermo poniamo il recipiente, a cui abbiamo tolto l'isolante, in un recipiente le cui pareti esterne sono adiabatiche. Nell'intercapedine poniamo del ghiaccio a 0 ^oC, cioè in quella che si chiama condizione di ghiaccio fondente.
Sappiamo dall'esperienza che la fusione di qualunque materiale avviene a temperatura costante. Pertanto l'aumento di temperatura generato dal moto dell'agitatore innalzerà la temperatura dell'acqua e questa scambierà calore attraverso le pareti del recipiente con il ghiaccio. Questo calore farà sciogliere una certa massa di ghiaccio, senza che si modifichi la sua temperatura. Pertanto, se aspettiamo che il sistema si riporti alle condizioni di equilibrio, ci ritroveremo con la stessa temperatura di partenza (trasformazione isoterma irreversibile).
Facciamo cadere il peso, come nell'esperimento precedente, e misuriamo la massa del ghiaccio che si è sciolta.
Dalla calorimetria sappiamo che il calore fluito, *Q*, è pari a

$$Q = r\,\Delta m \qquad (2\text{-}8)$$

Dove:
r è il calore latente di fusione alla pressione a cui effettuiamo l'esperimento
Δm è la massa che si è sciolta

Joule ripeté l'esperimento molte volte variando la massa e la corsa del peso esterno e notò che otteneva sempre la relazione:

$$\frac{L_{est}}{Q} = k \qquad (2\text{-}9)$$

dove:
k è una costante

L'equazione (2-9) permette di affermare l'equivalenza tra calore e lavoro. Il calore è dunque una forma di energia.
La costante che compare nell'equazione dipende dall'unità di misura con cui esprimiamo i due termini. Se le unità di misura sono le stesse la costante deve ovviamente valere 1.
Storicamente il calore si misurava in calorie, unità di misura che non è più riconosciuta nel sistema internazionale.
Per caloria si intendeva il calore necessario per innalzare di un grado centigrado, tra 14,5 e 15,5 ^oC, la temperatura di 1 g di acqua.
Misurando il lavoro in Joule e il calore in calorie si ottiene:

$$\frac{L_{est}}{Q} = 4{,}186\,\frac{J}{cal} = 4{,}186\,\frac{kJ}{kcal}$$

Analizzando la trasformazione termodinamica dell'esperienza di Joule, osserviamo che è una trasformazione ciclica, in quanto tutte le grandezze di stato ritornano ai valori iniziali.
Si può pertanto concludere che in una trasformazione ciclica:

$$L_{i\text{-}i} = Q_{i\text{-}i} \qquad (2\text{-}10)$$

Osservando la (2-10) si può vedere che anche il calore è una grandezza di scambio (il suo differenziale non è un differenziale esatto).
Se consideriamo positivi il calore assorbito dal sistema e il lavoro fatto dal sistema, possiamo riscrivere la (2-3) in questi termini:

$$\Delta E_{sist} = Q - L \qquad (2\text{-}11)$$

Se trascuriamo la variazione di energia cinetica e potenziale, la (2-11) diviene:

$$\Delta U = U_f - U_i = Q_{i\text{-}f} - L_{i\text{-}f} \qquad (2\text{-}12)$$

In termini differenziali l'equazione del primo principio diventa:

$$dU = \delta Q - \delta L \qquad (2\text{-}13)$$

Se poi è presente solo lavoro di volume e la trasformazione è quasi statica possiamo affermare che:

$$dU = \delta Q - pdV \qquad (2\text{-}14)$$

Molte volte, soprattutto con i sistemi chiusi, è comodo ragionare in termini di grandezze specifiche.
Se dividiamo la (2-12), la (2-13) e la (2-14) per la massa del sistema otteniamo:

$$u_f - u_i = q_{i\text{-}f} - l_{i\text{-}f} \qquad (2\text{-}15)$$
$$du = \delta q - \delta l \qquad (2\text{-}16)$$
$$du = \delta q - pdv \qquad (2\text{-}17)$$

dove:
u, q, l sono i valori specifici dell'energia interna, del calore, del lavoro

p è la pressione del sistema
v è il volume specifico del fluido

D'ora in poi quando scriveremo le grandezze estensive minuscole ci riferiremo sempre alle grandezze specifiche (riferite, cioè, all'unità di massa).
Definiamo una nuova grandezza di stato a cui daremo il nome di **Entalpia**.
L'entalpia, *H*, è definita come:

$$H = U + pV \tag{2-18}$$

O in termini specifici:

$$h = u + pv \tag{2-19}$$

dove il significato dei simboli è quello già visto.
Possiamo ricavare un espressione del primo principio per una trasformazione quasi statica sostituendo all'energia interna l'entalpia.
In uno dei prossimi capitoli ricaveremo l'espressione in termini più generali e vedremo che si adatta molto bene alla descrizione dei sistemi aperti.
Se noi differenziamo la (2-18) ricaviamo:

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp \tag{2-20}$$

da cui:

$$dU = dH - pdV - Vdp \tag{2-21}$$

Sostituendo la (2-21) nella (2-14) si ottiene:

$$dH = dQ + Vdp \tag{2-22}$$

o in termini specifici:

$$dh = dq + vdp \tag{2-23}$$

È bene precisare che le formulazioni del primo principio in funzione dell'energia interna o dell'entalpia sono perfettamente equivalenti. L'utilizzo di una o dell'altra espressione è solo una questione di convenienza, a seconda del problema che si sta affrontando.
Nel capitolo riguardante i sistemi aperti si chiarirà meglio la differenza tra le due espressioni.
Nella formulazione matematica del primo principio sono racchiusi tre concetti fondamentali:

1. L'energia si conserva
2. Esiste una grandezza di stato definita energia interna che è legata alla temperatura, o, meglio, se analizzassimo il problema da un punto di vista microscopico, vedremmo che è legata all'energia cinetica media delle molecole del fluido.
3. Il calore è un modo per trasferire energia.

Esempio 2-2

Determinare la variazione di energia interna di un sistema che riceve una quantità di calore pari a 30 *kcal* ed, espandendosi, compie un lavoro di 6000 $kg_f\, m$.

Svolgimento

Applichiamo la formula (2-12):

$$\Delta U = U_f - U_i = Q_{i\text{-}f} - L_{i\text{-}f}$$

Dobbiamo, però, trasformare sia il calore che il lavoro in unità del sistema internazionale.

$Q_{i\text{-}f}$ = 30 x 4,186 = 125,58 *kJ*
$L_{i\text{-}f}$ = 6000 9,81 = 58860 *J* = 58,86 *kJ*

Sostituendo si ottiene:

$$U_f - U_i = 125{,}58 - 58{,}86 = 66{,}72 \text{ kJ}$$

2.4 *Capacità termica e calori specifici*

La grandezza chiamata capacità termica è una delle tante eredità che ci portiamo dietro dalla teoria del Calorico. La utilizziamo ancora perché per i calcoli tecnici è estremamente comoda.
La capacità termica media è definita come il rapporto tra il calore scambiato durante una trasformazione e la corrispondente variazione di temperatura rilevata nel sistema.
Definendo *i* e *f* gli stati iniziali e finali della trasformazione si può scrivere che la capacità termica media, $\overline{C}$, è uguale a:

$$\overline{C} = \frac{Q_{if}}{\theta_f - \theta_i} \qquad (2\text{-}24)$$

Naturalmente, affinché la definizione di capacità media abbia un senso pratico, nella trasformazione gli stati iniziali e finali devono trovarsi nella stessa fase. In effetti, dato che il cambiamento di fase è una trasformazione isoterma, in base alla (2-24) ricaviamo che la capacità termica è infinita. **Pertanto in cambiamento di fase non è possibile calcolare il calore scambiato, utilizzando la capacità termica .**
Per una trasformazione quasi statica la capacità termica istantanea, o più semplicemente la capacità termica è uguale a

$$C = \frac{\delta Q}{d\theta} \qquad (2\text{-}25)$$

o in termini specifici:

$$c = \frac{\delta q}{d\theta} \qquad (2\text{-}26)$$

dove:
c è definito calore specifico

Da adesso in poi per non appesantire troppo la trattazione ragioneremo solo in termini specifici, in quanto il passaggio ai valori globali è banale.

Il valore del calore specifico dipende dalla trasformazione, in quanto il calore dipende dalla trasformazione.
Fra le infinite trasformazioni ce ne sono alcune tecnicamente molto importanti.
Vediamo cosa avviene nelle trasformazioni a volume costante, a pressione costante e a temperatura costante.

Trasformazioni a volume costante (isocore)

Ricavando *q* dall'espressione del primo principio e sostituendolo nella (2-26) si ottiene:

$$c_v = \left(\frac{\delta q}{d\theta}\right)_v = \left(\frac{du + pdv}{d\theta}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_v \qquad (2\text{-}27)$$

Trasformazioni a pressione costante (isobare)

Ricavando il calore dalla (2-23) e sostituendo nella (2-26) si ottiene:

$$c_p = \left(\frac{\delta q}{d\theta}\right)_p = \left(\frac{dh - vdp}{d\theta}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial \theta}\right)_p \qquad (2\text{-}28)$$

Trasformazioni a temperatura costante (isoterme)

Per le trasformazioni isoterme il calore specifico è infinito come si vede immediatamente dalla (2-26).

Ora la domanda che dovrebbe nascere spontanea è: perché nelle (2-27) e (2-28) si usa il simbolo di derivata parziale?
Sappiamo dalla regola delle fasi che per un sistema monocomponente monofase, ogni grandezza di stato è funzione di altre due.
Per l'energia interna specifica possiamo, per esempio, scrivere che:

$$u = f(\theta, v) \qquad (2\text{-}29)$$

dove *f* è una funzione e gli altri simboli hanno il significato già visto.
Differenziando *u* si ottiene:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_v d\theta + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta dv \qquad (2\text{-}30)$$

e quindi, ricordando la (2-27):

$$du = c_v d\theta + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta dv \qquad (2\text{-}31)$$

Se la trasformazione è a volume costante la (2-31) diviene:

$$du = c_v d\theta \qquad (2\text{-}32)$$

Come avevamo già verificato tramite la (2-27).

Per qualunque trasformazione che avvenga a volume costante tra lo stato di equilibrio, 1, e lo stato di equilibrio, 2, possiamo scrivere che:

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v d\theta \tag{2-33}$$

Se c_v è costante:

$$u_2 - u_1 = c_v(\theta_2 - \theta_1) \tag{2-34}$$

e se c_v varia linearmente (o quasi linearmente) con la temperatura:

$$u_2 - u_1 = \overline{c_v}(\theta_2 - \theta_1) \tag{2-35}$$

dove:
$\overline{c_v}$ è la media aritmetica del calore specifico a volume costante tra le condizioni 1 e 2.

È bene puntualizzare il fatto che la relazione (2-34) è utilizzabile anche se la trasformazione isocora è irreversibile, poiché i valori dell'energia interna dipendono solo dagli stati termodinamici di equilibrio 1 e 2 e non dalla trasformazione.
Solo se la trasformazione isocora è almeno internamente invertibile, possiamo scrivere, applicando il primo principio, che:

$$dq = du \tag{2-36}$$

e quindi, ribadendo il concetto che la trasformazione deve essere quasi statica, avremo che:

$$dq = c_v\, d\theta \tag{2–37}$$

Per l'entalpia si può seguire un procedimento analogo.
Possiamo scrivere che:

$$h = f(\theta,p) \tag{2-38}$$

Differenziando si ottiene:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial \theta}\right)_p d\theta + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_\theta dp \tag{2-39}$$

e ricordando la (2-28):

$$dh = c_p d\theta + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_\theta dp \tag{2-40}$$

Per un processo isobaro, i trasformazione, si può scrivere che:

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 c_p d\theta \tag{2-41}$$

mentre solo per un processo isobaro quasi statico vale la:

$$dq = c_p \, d\theta \tag{2-42}$$

Un caso particolare, ma tecnicamente molto comune, è quello dei fluidi incomprimibili. In questi fluidi variazioni di pressione o di temperatura non generano variazioni di volume specifico.
In natura non esiste alcun fluido veramente incomprimibile. I liquidi, però, almeno fino ad una certa pressione, si comportano come incomprimibili, entro la precisione richiesta nei calcoli tecnici.
Ci sono, tuttavia dei casi pratici in cui l'ipotesi di incomprimibilità non è corretta. Uno di questi è il caso del comando idraulico a distanza di valvole. Il comando idraulico viene utilizzato in tutte le applicazioni in cui per problemi di sicurezza non si possono usare attuatori elettrici. In questi casi le pressioni di comando sono sufficientemente alte da indurre fenomeni legati alla comprimibilità del fluido attuatore. Per questo motivo molte volte al posto dell'olio idraulico si utilizza acqua che è meno comprimibile.
Supponendo il fluido incomprimibile, l'energia interna è funzione solo della temperatura. Pertanto, fissato un valore di riferimento, u_0, ad una certa temperatura θ_0, possiamo scrivere che l'energia interna specifica ad una alla generica temperatura, θ, vale:

$$u(\theta) = \int_{\theta_0}^{\theta} c_v d\theta + u_0 \tag{2-43}$$

Consideriamo, ora, un fluido incomprimibile che esegua una trasformazione isobara.
Tenendo conto che in un fluido incomprimibile l'energia interna è funzione solo della temperatura e ricordando le relazioni (2-28) e (2-19), possiamo affermare che:

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial \theta}\right)_p = \frac{du}{d\theta} + \left(\frac{\partial}{\partial \theta}(pv)\right)_p = \frac{du}{d\theta} + p\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p + v\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_p \tag{2-44}$$

Essendo il fluido incomprimibile, il termine $\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p$ sarà nullo ed essendo la trasformazione isobara, anche la derivata $\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_p$ sarà nulla. Quindi la (2-44) si riduce alla

$$c_p = \frac{du}{d\theta} = c_v \tag{2-45}$$

In conseguenza a ciò nei fluidi incomprimibili si avrà che:

$$c_p = c_v = c \tag{2-46}$$

Se vogliamo ricavare il valore dell'entalpia rispetto ad un valore di riferimento, ricordando la definizione di entalpia, possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} h - h_0 &= (u + pv) - (u_0 + p_0 v) \\ h - h_0 &= (u - u_0) + v\,(p - p_0) \end{aligned} \tag{2-47}$$

ricordando la (2-43) e la (2-46), si giunge alla relazione:

$$h(\theta) = \int_{\theta_0}^{\theta} c(\theta)\, d\theta + v(p - p_0) + h_0 \qquad (2\text{-}48)$$

Utilizzeremo le equazioni (2-43) e (2-48) nel capitolo 6, quando ricaveremo le proprietà termofisiche delle sostanze pure.

Esempio 2-3

Una massa d'aria alla pressione atmosferica passa dalla temperatura di 20 ^{o}C a una temperatura di 60 ^{o}C, tramite una trasformazione isobara. Calcolare la variazione di entalpia specifica.

Svolgimento

Dalle tabelle si ricava che il calore specifico a pressione costante alla temperatura media della trasformazione (40 ^{o}C) vale c_p = 1,008 $\frac{kJ}{kg\,K}$

Pertanto:

$$\Delta h = c_p(T_f - T_i) = 1{,}008(60 - 20) = 40{,}32\,\frac{kJ}{kg\,K}$$

Esempio 2-4

Uno scaldabagno elettrico domestico di 80 *l* assorbe una potenza pari a P = 1,5 *kW*. Supponendo che l'involucro sia perfettamente adiabatico, calcolare il tempo necessario per portare la temperatura dell'acqua dalla temperatura iniziale T_i = 15 ^{o}C a quella finale pari a T_f = 45 ^{o}C.

Svolgimento

Per la risoluzione è fondamentale definire correttamente il volume di controllo.
Supponiamo di considerare come volume di controllo l'intero volume dello scaldabagno.
Applichiamo il primo principio per i sistemi chiusi.

$$U_f - U_i = Q - L$$

Ma nel nostro caso, poiché abbiamo supposto il sistema adiabatico:

$$Q = 0$$

Pertanto l'equazione si riduce a:

$$U_f - U_i = -L$$

ma

$$U_f - U_i = m\,c\,(T_f - T_i) = \rho V\,c\,(T_f - T_i)$$

e

$$L = -P\Delta\tau$$

In quanto il lavoro, in questo caso elettrico, è fatto sul sistema.
Per cui:

$$\Delta\tau = \frac{\rho\,V\,c\left(T_f - T_i\right)}{P} = \frac{1000 \cdot 80 \cdot 10^{-3} \cdot 4{,}186 \cdot \left(45 - 15\right)}{1{,}5} = 100464 s \cong 2{,}79\,h$$

Se, invece, avessi scelto come sistema tutto lo scaldabagno esclusa la resistenza, allora il lavoro sarebbe stato nullo, mentre avrei considerato che tutta la potenza elettrica si trasforma per effetto Joule in calore (positivo in quanto assorbito dal sistema).
Il risultato ovviamente non sarebbe cambiato.

3 CENNI DI FLUIDODINAMICA

3.1 *Introduzione*

In questo capitolo cercheremo di dare le nozioni fondamentali minime di fluidodinamica, al fine di rendere comprensibili certi argomenti che verranno trattati, sia nella parte del corso riguardante la termodinamica applicata, sia nella parte riguardante la trasmissione del calore.
Vediamo, quindi, alcune definizioni.
Utilizziamo del fumo per visualizzare il moto di un fluido. In questo modo potremo vedere se il moto è stazionario (non si modifica nel tempo) o se è vario.
Se seguiamo nel tempo un volumetto di fluido, che abbiamo visualizzato con un iniezione di colorante,otterremo una linea che definiamo traiettoria.
Se, invece, riusciamo, utilizzando tecniche di visualizzazione più sofisticate, a costruire in un certo istante il campo del vettore velocità, possiamo tracciare le cosiddette linee di corrente (o di flusso).
In ogni istante una linea di corrente è una linea la cui tangente in ogni suo punto ha la direzione del vettore velocità in quel punto.
In moto stazionario le traiettorie e le linee di corrente coincidono.
Definiamo filetto fluido una porzione di spazio delimitata da una superficie che non viene attraversata da massa.
Definiremo laminare un moto in cui i filetti fluidi non si mescolano fra loro.
Se invece i filetti fluidi cominciano a mescolarsi ed assumono un comportamento caotico, come avviene al fumo di una sigaretta ad una certa distanza da essa, definiremo il moto turbolento.
In un moto turbolento avremo un mescolamento macroscopico di materia ed il vettore velocità varierà nel tempo in ogni punto in modo casuale. Sarà sempre possibile, poi, definire in ogni punto del campo fluido un valor medio della velocità.
Sappiamo dall'esperienza che un fluido è un corpo deformabile continuo che non ha una forma propria. In altri termini è un sistema continuo che a riposo non può opporre sforzi di taglio.
In movimento la questione è differente.
Consideriamo due piastre di dimensioni molto grandi rispetto alla loro distanza, tra le quali si trova un fluido. Una piastra è fissa e una è in movimento sotto la spinta di una certa forza costante nel tempo. Eseguendo l'esperienza vedremo che la velocità di spostamento dipende dal fluido interposto. Se usiamo olio la velocità con cui si muove la piastra mobile sarà più bassa di quella che otterremmo utilizzando acqua.
La proprietà del fluido che influenza la velocità di movimento è definita viscosità.
Ripetendo l'esperimento, mantenendo costante il fluido e variando, invece, la distanza tra le piastre, si giunge alla conclusione che lo forzo di taglio (forza per unità di area) è proporzionale alla velocità ed inversamente proporzionale alla distanza fra le piastre (vedi figura 3-1).
Considerando due strati adiacenti di fluido si giunge all'equazione di Newton per la viscosità in moto laminare che afferma :

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{\partial w_x}{\partial y} \qquad (3\text{-}1)$$

dove:

τ_{yx} è la tensione che si oppone al moto in direzione x su una superficie normale all'asse y

μ è il coefficiente di viscosità

$\frac{\partial w_x}{\partial y}$ è il gradiente della velocità in direzione normale al moto.

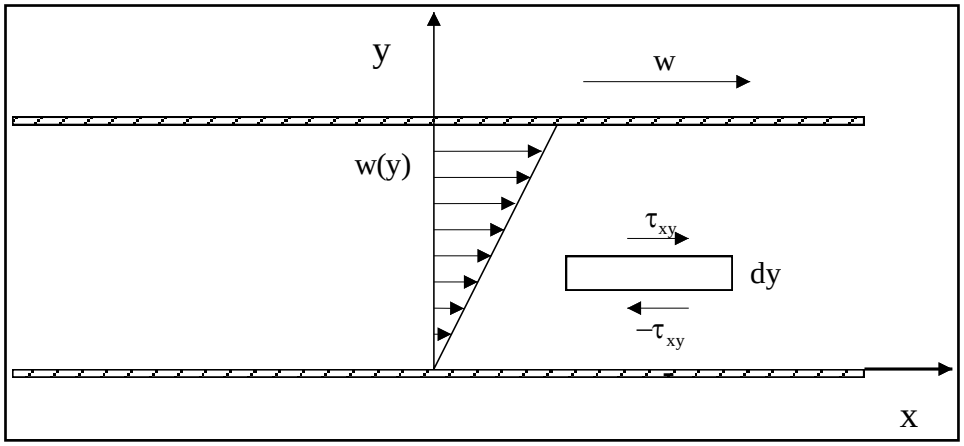

Figura 3-1: Distribuzione della velocità tra due lastre piane di cui una ferma e l'altra in movimento

In base alla (3-1) ricaviamo l'unità di misura della viscosità che nel sistema internazionale è espressa come: $\left[\frac{kg}{m\,s}\right]$

Non tutti i fluidi rispettano la (3-1). Quelli che la rispettano (e sono la maggioranza) sono definiti fluidi Newtoniani, gli altri fluidi non Newtoniani.

3.2 *Strato limite*

Consideriamo un fluido che investe una lastra piana di dimensioni infinite nella direzione z e che abbia ad una distanza infinita a monte della lastra un profilo di velocità costante.
La situazione e i simboli sono descritti in Figura 3-2, in cui e rappresentata una sezione in un piano (x,y) ad una z qualunque.

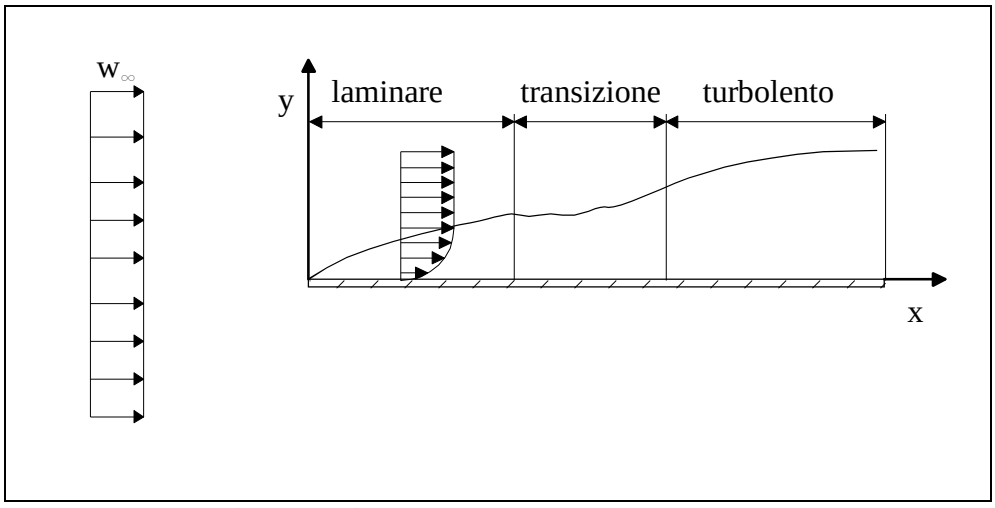

Figura 3-2: Strato limite su lastra piana

Quando il fluido incontra la piastra dovrà modificare il suo profilo di velocità.

Infatti, a contatto con la piastra la velocità dovrà essere nulla e poi crescere gradualmente. Se ciò non avvenisse avremmo a contatto con la piastra un gradiente di velocità infinito,e, quindi, per la (3-1) una tensione infinita, il che non è fisicamente possibile.
La porzione di spazio delimitata dal corpo e dalla superficie formata dai punti in cui la velocità del fluido è pari al 99% della velocità indisturbata a monte è definita strato limite.
In buona approssimazione si può ritenere che all'interno dello strato limite siano concentrati tutti i fenomeni legati alla viscosità.
Possiamo dividere lo strato limite in tre zone.
Nella prima zona il moto è laminare; nella seconda zona vi è il passaggio del flusso da laminare a turbolento e viene chiamata zona di transizione; nella terza zona il moto è turbolento.
La posizione del punto di passaggio da laminare a turbolento è funzione di un numero adimensionale , noto come numero di Reynolds.
Il numero di Reynolds è definito come:

$$R_e = \frac{\rho w L}{\mu} \qquad (3\text{-}2)$$

dove:
ρ è la massa volumica del fluido
w è una velocità di riferimento
L è una lunghezza caratteristica del problema
μ è la viscosità del fluido

Il numero di Reynolds rappresenta il rapporto tra le forze d'inerzia e quelle viscose che agiscono nel fluido.
Non possiamo per ragioni di tempo inoltrarci nella spiegazione della teoria della similitudine. Quello che possiamo dire è che nei problemi fluidodinamici in cui i fenomeni d'onda sono trascurabili, l'uguaglianza dei numeri di Reynolds tra due casi geometricamente simili, assicura la similitudine dinamica (le forze che agiscono su i due corpi stanno in rapporto costante).
Per la lastra piana si considera come lunghezza caratteristica la distanza dal bordo d'ingresso della piastra.
In una tubazione di sezione circolare utilizzeremo di solito il diametro.
In una tubazione di forma qualunque si utilizza il diametro idraulico, D_H, definito di solito come:

$$D_H = \frac{4A}{P} \qquad (3\text{-}3)$$

dove:
A è la sezione della tubazione occupata dal fluido
P è il perimetro della tubazione bagnato dal fluido.

Analizziamo ora come si sviluppa lo strato limite in una tubazione, schematizzata in Figura 3-3 dove è rappresentata una sezione longitudinale.

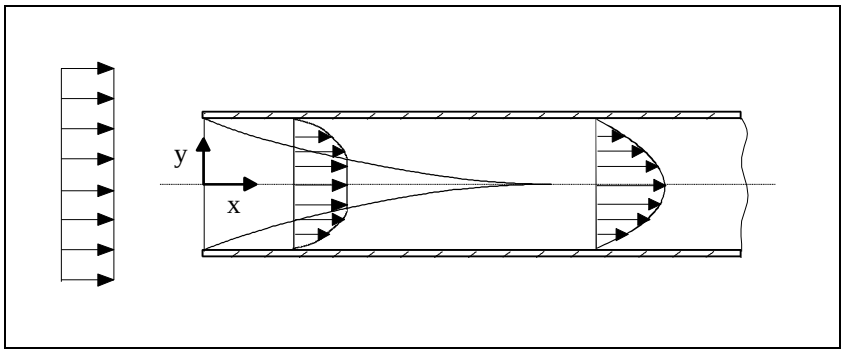

Figura 3-3: Strato limite in una tubazione

Non appena il fluido, che ha una velocità indisturbata a monte uguale a w_∞, entra nel tubo si comincia a formare lo strato limite.
Come vediamo in figura, all'inizio nella parte centrale della tubazione la velocità sarà quella indisturbata. Dopo una certa lunghezza , detta critica, gli strati limite si fonderanno e il profilo di velocità dipenderà dal tipo di moto. La distanza critica dipende dal numero di Reynolds.
Se il moto è laminare si può dimostrare che il profilo sarà parabolico con il massimo sull'asse della tubazione (v. Figura 3-4). In moto turbolento l'andamento del profilo di velocità è più schiacciato (v. Figura 3-5)

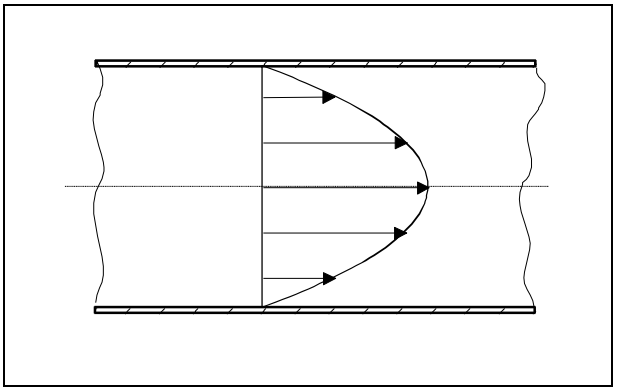
Figura 3-4: Profilo di velocità laminare in una tubazione

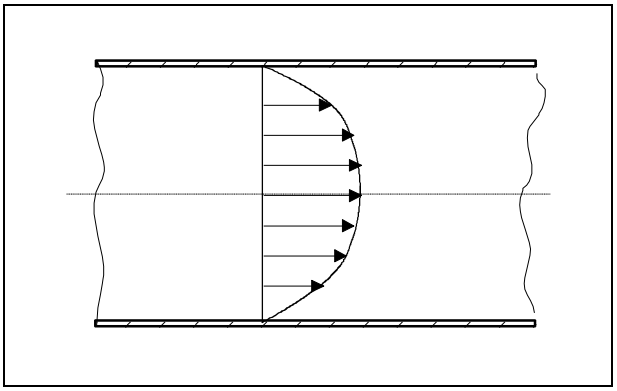
Figura 3-5: Profilo di velocità turbolento in una tubazione

3.3 *Portata di massa e portata volumetrica*

Se consideriamo un sistema aperto, per esempio un tubo in cui scorre acqua, ci interessa conoscere la massa che è transitata in un certo tempo attraverso una sezione del nostro sistema.

Chiameremo questa grandezza portata di massa e la misureremo in $\left[\frac{kg}{s}\right]$.

La portata volumetrica rappresenta, invece, il volume di fluido che è passato in un certo tempo attraverso una sezione del nostro sistema. La sua unità di misura è espressa in $\left[\frac{m^3}{s}\right]$.

La portata di massa, $\dot{m}$, e quella volumetrica, $\dot{V}$, sono correlate dalla relazione:

$$\dot{m} = \rho \dot{V} \qquad (3\text{-}4)$$

Consideriamo una tubazione in cui scorra un fluido in flusso stazionario con una velocità costante nella sezione e parallela all'asse come disegnato in Figura 3-6.

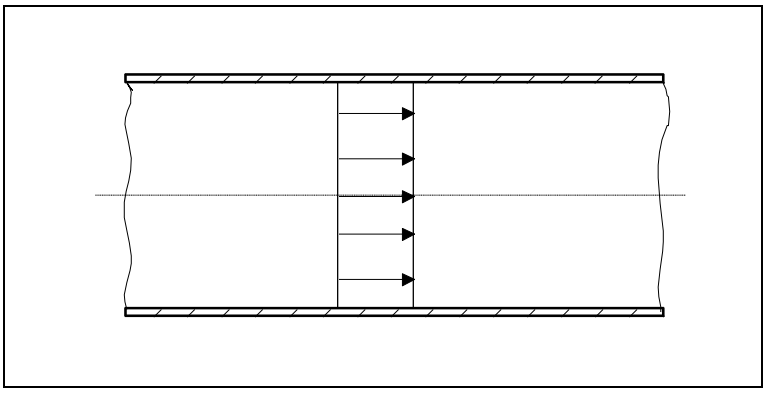

Figura 3-6: Profilo di velocità costante in una tubazione.

Considerato un intervallo di tempo, Δt, ricaveremo che la portata di massa, $\dot{m}$, è pari a:

$$\dot{m} = \frac{massa\ fluita}{\Delta t} = \frac{\rho \Delta V}{\Delta t} = \frac{\rho S \Delta s}{\Delta t} = \rho S w \qquad (3\text{-}5)$$

dove:

ρ è la massa volumica.
ΔV è il volume di fluido che ha attraversato la sezione nell'intervallo di tempo Δt.
S è la sezione della tubazione.
Δs è lo spazio percorso dal fluido nell'intervallo di tempo Δt.
w è la velocità del fluido.

Dalla (3-4) si ricava che la portata volumetrica è uguale a:

$$\dot{V} = Sw \qquad (3\text{-}6)$$

Liberandosi dell'ipotesi di stazionarietà, la velocità diventerebbe quella media nell'intervallo Δt e facendo tendere Δt a zero si otterrebbe la velocità istantanea. In tal modo la relazione (3-5) è sempre valide con l'unica ipotesi che vi sia equilibrio termodinamico nella sezione.
Nei casi reali difficilmente la velocità sarà costante sulla sezione e non necessariamente la sezione deve essere piana.
In questo caso, come mostrato in Figura 3-7, potrei dividere la sezione in tante aree S_i, tali che:

$$S = \sum\nolimits_i S_i \qquad (3\text{-}7)$$

Se considero il vettore velocità, $\overrightarrow{w_i}$, che passa per il centro delle singole aree, potrò scrivere che la portata massica che attraversa l'area i esima sarà circa uguale a:

$$\dot{m}_i \cong \rho w_i \cos \alpha_i S_i \qquad (3\text{-}8)$$

dove:

α_i è l'angolo tra il vettore velocità $\vec{w}_i$ e il versore normale all'area S_i, $\vec{n}_i$.

La (3-8) sarà tanto più precisa tanto più la velocità sarà uniforme sull'area S_i.

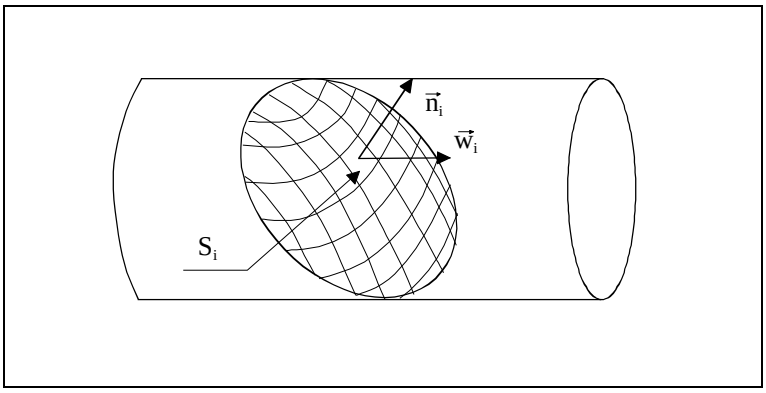

Figura 3-7: Sezione di passaggio del fluido generica

In termini vettoriali posso scrivere la (3-8) come:

$$\dot{m}_i \cong \rho \vec{w}_i \cdot \vec{n}_i S_i \tag{3-9}$$

La portata totale sarà, quindi, circa uguale a:

$$\dot{m} \cong \sum_i \rho \vec{w}_i \cdot \vec{n}_i S_i \tag{3-10}$$

Facendo tendere a zero le aree S_i, si ottiene:

$$\dot{m} = \sum_{\lim S_i \to 0} \rho \vec{w}_i \cdot \vec{n}_i S_i = \int_S \rho \vec{w} \cdot \vec{n}\, dS \tag{3-11}$$

Dalla (3-11) è possibile ricavare anche la definizione per la velocità media del fluido nella sezione. Per velocità media si considera non la media delle velocità nella sezione ma quella che darebbe la stessa portata.
Pertanto, definita *w* la velocità media nella sezione si può scrivere che:

$$\dot{m} = \rho w S = \int_S \rho \vec{w} \cdot \vec{n}\, dS \tag{3-12}$$

Infine:

$$w = \frac{\int_S \rho \vec{w} \cdot \vec{n}\, dS}{\rho S} \tag{3-13}$$

3.4 *Conservazione della massa*

Nella fisica classica la conservazione della massa, al pari di quella dell'energia, è un postulato. Implicitamente lo avevamo già utilizzato parlando del primo principio per i sistemi chiusi.
Considerando, invece, un sistema aperto ci troviamo nelle condizioni di avere in un certo intervallo di tempo della massa che entra attraverso certe sezioni del confine e della massa che esce attraverso altre sezioni.

Cercheremo di trovare una relazione che correli le masse entranti ed uscenti.
Potremmo operare in due modi:

1. Considerare un sistema infinitesimo.
2. Considerare un sistema finito.

Nel primo caso otterremmo un equazione differenziale, che andrebbe integrata sul nostro sistema fisico, tenendo conto delle condizioni al contorno.
Nel secondo caso otterremmo un'equazione integrale.
Per gli scopi che ci prefiggiamo in questo corso è più conveniente utilizzare le equazioni in forma integrale.
Consideriamo un sistema finito coincidente, per esempio, con i confini fisici dell'impianto che stiamo considerando (una tubazione, la cassa di una pompa, ecc.)
Per comodità di dimostrazione consideriamo un sistema termodinamico che abbia una sola sezione d'ingresso ed una sola sezione d'uscita del fluido.
Il sistema aperto è quello tratteggiato in Figura 3-8.

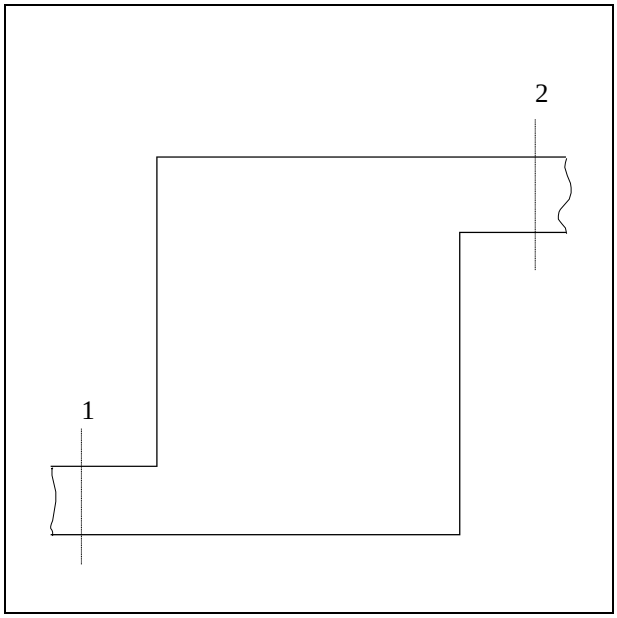

Figura 3-8: Sistema aperto a due flussi

L'unica avvertenza che dovremo avere nella scelta del sistema aperto è quella di prendere le sezioni di ingresso e di uscita in posizioni tali da avere almeno in quelle sezioni condizioni di equilibrio termodinamico.
Cercheremo, ora, di chiudere il sistema al fine di applicare il postulato della conservazione della massa.
Matematicamente parlando, si potrebbe operare in un modo sicuramente più elegante, ma in questa sede si cercherà di vedere la soluzione del problema da un punto di vista il più fisico possibile.
Consideriamo un certo intervallo di tempo, *dt*. In questo intervallo di tempo entrerà nel sistema una massa dm_1 ed uscirà una massa dm_2.
Ricorriamo all'artificio di considerare un sistema ausiliario chiuso al tempo $t = t_0$.
Questo sistema ausiliario è costruito, come si può vedere in Figura 3-9a, dal sistema aperto più un volumetto di sistema di dimensioni tali da contenere esattamente la massa dm_1 entrata nell'intervallo *dt*.
Possiamo immaginare che questo sistema chiuso defluisca nel tempo *dt*. Al tempo $t = t_0 + dt$ il sistema chiuso ausiliario sarà uguale a quello visibile in Figura 3-9b. Le sue dimensioni sono pari al sistema aperto più un volume tale da contenere esattamente la massa dm_2, uscita nel tempo *dt*.

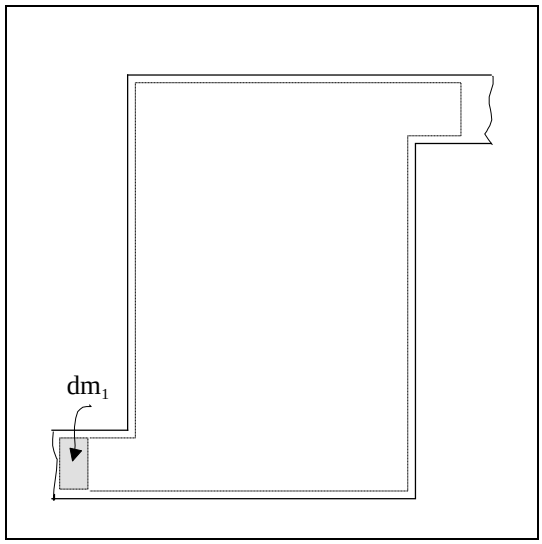

Figura 3-9a: Sistema ausiliario all'istante t_o

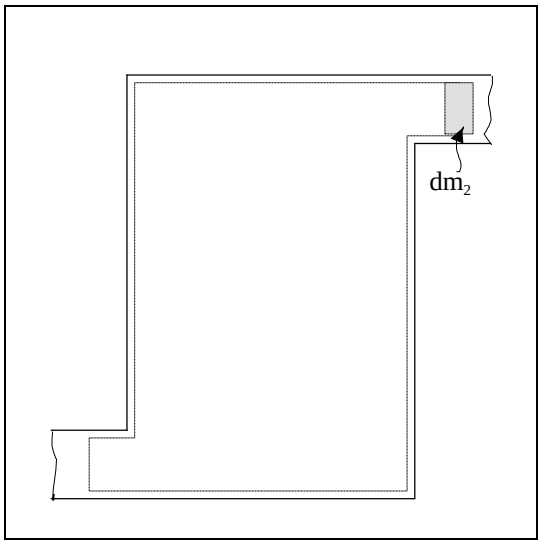

Figura 3-9b: Sistema ausiliario all'istante t_o+dt

Per il primo sistema ausiliario al tempo $t = t_0$ posso scrivere che la massa del sistema chiuso, M_s, è pari a quella entrata, dm_1, più quella contenuta nel sistema aperto di volume, V, all'istante t_0.

$$\left(M_s\right)_{t_o} = dm_1 + \left(\int_V \rho\, dV\right)_{t_0} \tag{3-14}$$

Al tempo $t = t_0 + dt$ la massa contenuta nel sistema ausiliario chiuso sarà uguale a:

$$\left(M_s\right)_{t_o+dt} = dm_2 + \left(\int_V \rho\, dV\right)_{t_0+dt} \tag{3-15}$$

Dato che per i sistemi chiusi ho postulato la conservazione della massa posso eguagliare la (3-14) e la (3-15) ottenendo:

$$dm_1 - dm_2 = \left(\int_V \rho\, dV\right)_{t_0+dt} - \left(\int_V \rho\, dV\right)_{t_0} \tag{3-16}$$

Il primo termine del secondo membro lo posso esprimere in serie di Taylor e troncarlo al secondo termine essendo gli altri infinitesimi di ordine superiore. Pertanto:

$$\left(\int_V \rho\, dV\right)_{t+t_0} = \left(\int_V \rho\, dV\right)_{t_0} + \frac{\partial}{\partial t}\left(\int_V \rho\, dV\right)_{t_0} dt \tag{3-17}$$

sostituendo la (3-17) nella (3-16) e dividendo per dt, ottengo infine:

$$\dot{m}_1 - \dot{m}_2 = \frac{\partial}{\partial t}\left(\int_V \rho\, dV\right) \tag{3-18}$$

La (3-18) afferma semplicemente che la differenza tra quello che è entrato e quello che è uscito è pari a ciò che è stato immagazzinato nel sistema.
Se abbiamo più sezioni di ingresso ed uscita la (3-18) si generalizza nella:

$$\sum_i \dot{m}_i = \frac{\partial}{\partial t}\left(\int_V \rho \, dV\right) \tag{3-19}$$

In condizioni di flusso stazionario si annulla il secondo termine e la (3-19) si riduce alla:

$$\sum_i \dot{m}_i = 0 \tag{3-20}$$

3.5 *Equazione dell'energia meccanica in regime stazionario a due correnti*

È un equazione molto importante, in quanto assieme all'equazione di conservazione della massa (detta anche equazione di continuità) e all'equazione del primo principio per i sistemi aperti, che vedremo a breve, ci permette di risolvere molti problemi tecnici.
In realtà l'equazione dell'energia meccanica non fornisce alcuna informazione in più di quella del primo principio per i sistemi aperti, in quanto è direttamente ricavabile da questa, ma si presta molto bene a risolvere soprattutto i casi in cui la trasformazione è isoterma.
Non la dimostreremo, ma analizzeremo piuttosto diversi casi tecnicamente importanti.
L'equazione dell'energia meccanica in termini integrali, in un sistema a regime stazionario con un'ingresso e un'uscita, è uguale a:

$$\dot{m}\left(\Delta e_c + \Delta e_p + R_{1-2} + \int_1^2 v \, dp + l\right) = 0 \tag{3-21}$$

o in termini specifici:

$$\Delta e_c + \Delta e_p + R_{1-2} + \int_1^2 v \, dp + l = 0 \tag{3-22}$$

dove:

Δe_c è la variazione dell'energia cinetica specifica tra la sezione d'uscita 2 e quella di ingresso 1.
Δe_p è la variazione dell'energia potenziale specifica tra la sezione d'uscita e quella di ingresso.
R_{1-2} sono le irreversibilità che avvengono nella trasformazione.
v è il volume specifico del fluido.
p è la pressione del fluido
l è il lavoro tecnico utile specifico scambiato dal sistema nella trasformazione.

Analizzeremo ora i singoli termini.

Variazione di energia cinetica

L'energia cinetica in una sezione, che per comodità supponiamo circolare, in cui si abbia l'equilibrio termodinamico, è esprimibile come:

$$e_c \dot{m} = \int_S \rho \, w(r) \, \frac{w(r)^2}{2} \, dS = \frac{\rho}{2} \int_S w(r)^3 \, dS \tag{3-23}$$

$$e_c = \frac{1}{2}\frac{\int_S w(r)^3 dS}{wS} \qquad (3\text{-}24)$$

Con *w* espressa tramite la (3-13).
Come facilmente si vede:

$$e_c \neq \frac{1}{2} w^2$$

Si introduce allora un fattore correttivo α pari a:

$$\alpha = \frac{\int_S w(r)^3 dS}{w^3 S} \qquad (3\text{-}25)$$

Sulla base di queste considerazioni si può scrivere che in una sezione:

$$e_c = \frac{1}{2}\alpha\, w^2 \qquad (3\text{-}26)$$

Si può dimostrare che se il moto è laminare $\alpha = 2$, se è turbolento $\alpha \approx 1{,}1$.
Quindi, se il moto è turbolento si può trascurare con buona approssimazione il coefficiente α e affermare che:

$$\Delta e_c \cong \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} \qquad (3\text{-}27)$$

Variazione dell'energia potenziale

Per valutare l'energia potenziale in una sezione bisognerebbe fissare ad arbitrio una quota di riferimento in cui considerare nulla l'energia potenziale.
Possiamo ritenere, senza commettere un grande errore, che l'energia potenziale totale delle particelle di fluido presenti in un dato istante in una sezione in cui vi sia equilibrio termodinamico è uguale all'energia potenziale che competerebbe alla stessa massa di fluido se fosse concentrata nel baricentro della sezione.
Quindi:

$$e_p = g\, z \qquad (3\text{-}28)$$

dove:
g è l'accelerazione di gravità
z è la quota del baricentro della sezione rispetto al piano di riferimento.

La variazione dell'energia potenziale, Δe_p, è uguale a:

$$\Delta e_p = g\,(z_2 - z_1) \qquad (3\text{-}29)$$

Il termine R_{1-2}

Questo termine tiene conto delle irreversibilità generate dal deflusso del fluido dalla sezione di entrata, 1, a quella di uscita, 2.
Le irreversibilità sono dovute sia alle forze viscose sia alla presenza di brusche variazioni nel flusso dovute alla presenza di allargamenti restringimenti, curve, organi di regolazione ecc..
Le prime assumono il nome di perdite di carico continue, le seconde di perdite di carico localizzate.
Nel prossimo paragrafo vedremo come calcolarle.

L'integrale $\int_1^2 v\,dp$

Se la trasformazione fosse almeno internamente reversibile rappresenterebbe il lavoro delle pressioni interne. In verità il suo significato è molto più generale e sarebbe possibile definirlo indipendentemente dalla reversibilità o meno della trasformazione reale. La spiegazione, però, oltre ad esulare dalla finalità di questa dispensa, non sarebbe possibile con le conoscenze attuali; per farlo bisognerebbe conoscere la formulazione del primo principio per i sistemi aperti.

Il lavoro tecnico utile specifico, *l*.

Rappresenta il lavoro che effettivamente otteniamo o forniamo al nostro sistema aperto.
In pratica rappresenta il lavoro che ottengo all'asse di una turbina o che fornisco all'asse di una pompa, di un ventilatore, di una soffiante o di un compressore[1].

3.5.1 Applicazioni particolari dell'equazione dell'energia meccanica

3.5.1.1 Deflusso senza lavoro tecnico utile

L'espressione si riduce a:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) + \int_1^2 v\,dp + R_{1-2} = 0 \qquad (3\text{-}30)$$

Se il fluido è incomprimibile, come accade spesso negli impianti tecnici, la (3-30) diviene:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) + v(p_2 - p_1) + R_{1-2} = 0 \qquad (3\text{-}31)$$

Negli impianti tecnici si cerca di variare il meno possibile i diametri delle tubazioni, sia per problemi di costi, sia perché ogni variazione di sezione, e quindi di velocità, genera delle cadute di

[1] Vediamo di dare rapidamente alcune definizioni. Per turbina intendiamo una macchina motrice (da cui cioè otteniamo lavoro) a flusso traversante. Per pompa si definisce una macchina operatrice che lavora con fluidi incomprimibili. Per ventilatore, soffiante, compressore, intendiamo delle macchine operatrici che utilizzano come fluidi dei gas. La differenza tra loro risiede nella pressione di mandata che ottengo.

pressione. Pertanto il termine cinetico è normalmente trascurabile e di solito si può trascurare anche il termine potenziale, visto lo sviluppo verticale relativamente piccolo delle macchine.
Se è possibile trascurare questi due termini la (3-31) si riduce a:

$$R_{1\text{-}2} = v(p_1 - p_2) \tag{3-32}$$

Si vede che le irreversibilità generano delle cadute di pressione nel fluido. Per questo motivo $R_{1\text{-}2}$ viene definito anche "perdita di carico".

3.5.1.2 Deflusso senza lavoro tecnico utile e senza attrito

Supporre di avere attrito nullo, significa utilizzare un fluido a viscosità nulla, definito fluido ideale.
È evidente che questa ipotesi non ha alcun riscontro nella realtà, ma ci permette di ottenere un modello di facile interpretazione che può, comunque, fornire buone informazioni.
Sotto queste ipotesi otteniamo quella che è definita Equazione di Eulero per moto stazionario:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) + \int_1^2 v\,dp = 0 \tag{3-33}$$

Se il fluido è incomprimibile, si ottiene:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) + v(p_2 - p_1) = 0 \tag{3-34}$$

o in altri termini:

$$\frac{w^2}{2} + gz + \frac{p}{\rho} = \text{cost.} \tag{3-35}$$

Questa viene definita equazione di Bernoulli.
Da questa equazione ricaviamo un'interessante conclusione.
Se il termine potenziale è trascurabile, vediamo immediatamente che ad un aumento di velocità corrisponde una diminuzione di pressione e viceversa.

Esempio 3-1

In un ugello convergente, avente un rapporto tra la sezione d'entrata e quella di gola, $\frac{A_e}{A_g} = 4$, scorre una portata d'acqua pari a $\dot{m} = 2\frac{kg}{s}$ ($\rho = 1000\ kg/m^3$).

Sapendo che nella sezione d'entrata la velocità è pari a $w_e = 2\frac{m}{s}$, e la pressione a $p_e = 4\,bar$ e che l'asse dell'ugello è orizzontale, calcolare la pressione nella sezione di gola. Si supponga il fluido ideale.

Svolgimento

Le ipotesi di partenza sono:

- Fluido ideale; pertanto il termine legato alle irreversibilità è nullo
- Fluido incomprimibile.
- Lavoro tecnico nullo.
- Variazione nulla dell'energia potenziale ($z_e = z_g$)

Con queste ipotesi l'equazione dell'energia meccanica si riduce a:

$$\frac{w_g^2 - w_e^2}{2} + \frac{p_g - p_e}{\rho} = 0$$

Da cui si ricava:

$$p_g = p_e - \rho \frac{w_g^2 - w_e^2}{2}$$

L'unico dato incognito è la velocità del fluido nella sezione di gola.
Applichiamo, allora l'equazione di continuità. Essendo il fluido incomprimibile l'equazione si riduce a:

$$w_g A_g = w_e A_e$$

Da cui:

$$w_g = w_e \frac{A_e}{A_g} = 2 \cdot 4 = 8 \frac{m}{s}$$

Sostituendo i valori numerici si ottiene.

$$p_g = 4 \cdot 10^5 - 1000 \frac{8^2 - 2^2}{2} = 370000\, Pa = 3{,}7 bar$$

3.5.1.3 Deflusso senza attrito con lavoro utile

L'equazione dell'energia meccanica si semplifica nella:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) + \int_1^2 v\, dp + l = 0 \qquad (3\text{-}36)$$

Se è possibile trascurare la variazione di energia cinetica e potenziale si ottiene che:

$$l = -\int_1^2 v\, dp \qquad (3\text{-}37)$$

3.6 *Perdite di carico*

Tralasciando tutta la teoria scriviamo direttamente la formula che fornisce la caduta di pressione in una tubazione orizzontale senza variazioni di sezione, in cui scorre un fluido incomprimibile in moto stazionario e isotermo.

$$\Delta p = f \frac{l}{d} \frac{1}{2} \rho w^2 \qquad (3\text{-}38)$$

dove:

Δp è la variazione di pressione tra la sezione d'uscita del fluido e quella d'ingresso.
f è il fattore d'attrito.
l è la lunghezza della tubazione.
d è il diametro della tubazione.
ρ è la massa volumica del fluido.
w è la velocità media del fluido.

Se la tubazione non è cilindrica al posto del diametro si utilizza il diametro idraulico che abbiamo già definito.
Il fattore di attrito è funzione del numero di Reynolds e della rugosità relativa, s, definita come:

$$s = \frac{\varepsilon}{d} \qquad (3\text{-}39)$$

dove:

ε è la rugosità media della tubazione.

La rugosità si trova tabellata in funzione del tipo di tubazione e del tempo di utilizzo.
In letteratura si trovano molte formule o diagrammi per valutare il fattore di attrito. Tra i più utilizzati è il diagramma di Moody visibile in Figura 3-10.
Analizzando il diagramma si vede che è divisibile in 3 zone:

- zona laminare
- zona critica
- zona turbolenta

La zona laminare si estende fino a numeri di Reynolds dell'ordine di 2300. Si vede che nella zona laminare non vi è alcuna dipendenza dalla rugosità in quanto lo strato limite laminare è più spesso della rugosità..
Il fattore di attrito vale:

$$f = \frac{64}{Re} \qquad (3\text{-}40)$$

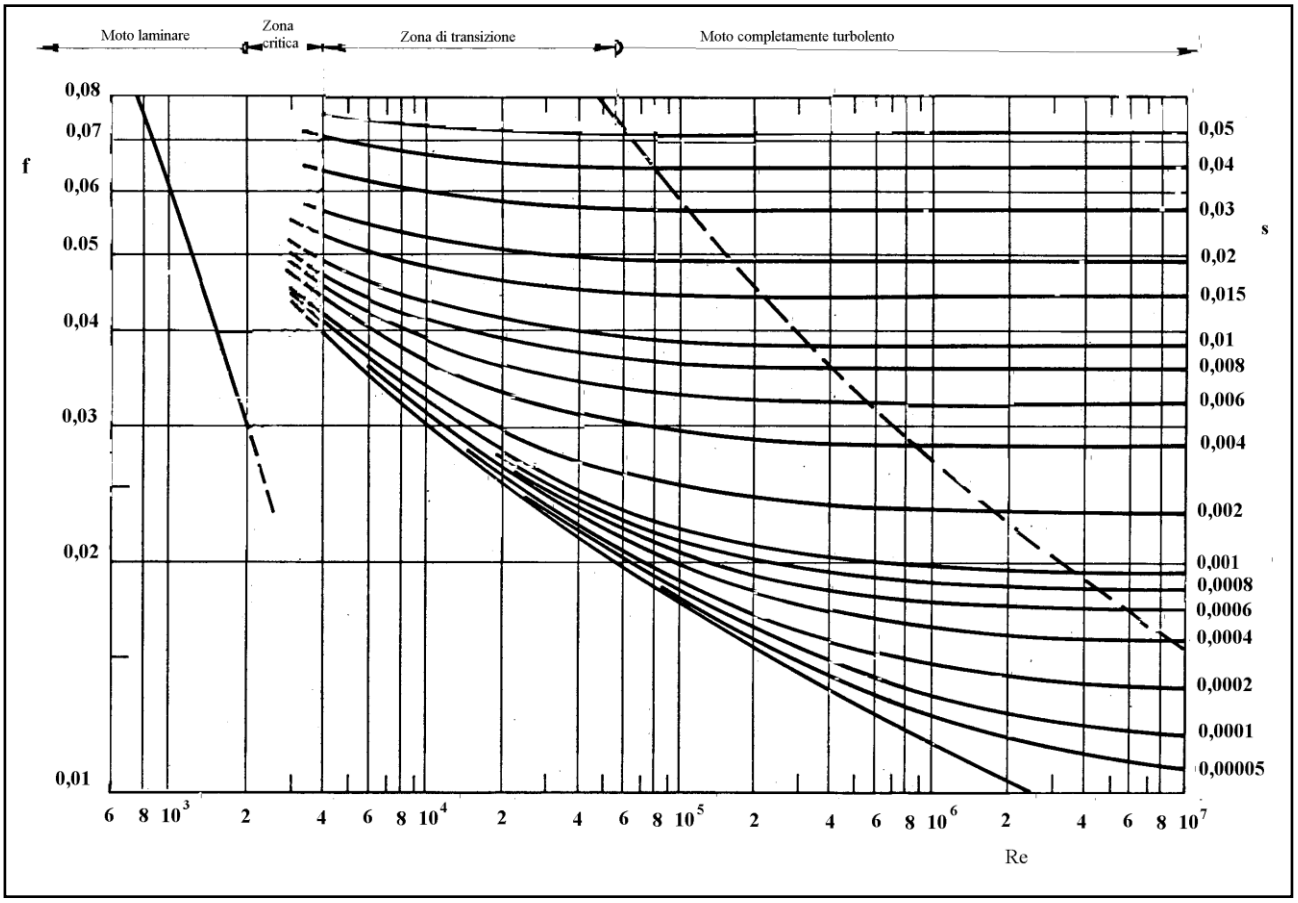

Figura 3-10: Diagramma di Moody

La zona critica esiste nel campo di numeri di Reynolds compresi circa tra $2300 < Re < 4000$. In questa zona abbiamo il passaggio tra laminare e turbolento e sperimentalmente non è stato possibile determinare in modo univoco il valore del fattore di attrito.
Nella terza zona il moto è turbolento. Può essere divisa in due sottozone. Nella prima il fattore d'attrito dipende sia da Reynolds, sia dalla rugosità relativa; nella seconda zona dipende solo dalla rugosità relativa.
In tabella 3-1 sono riportati i valori medi della rugosità assoluta in funzione della tubazione e dell'invecchiamento.
Esistono anche delle formule che permettono il calcolo per via analitica del fattore di attrito.
Fra le più utilizzate sono la formula di Swamee e Jain e quella di Moody.
La formula di Swamee e Jain vale

$$f = \frac{1{,}325}{\left[\ln\left(\frac{s}{3{,}7} + 5{,}74\,\mathrm{Re}^{-0{,}9}\right)\right]^2} \qquad (3\text{-}41)$$

il cui campo di applicabilità è

$$5000 < \mathrm{Re} < 10^8 \text{ e } 10^{-6} < s < 10^{-2}\ .$$

Moody ricavò invece la seguente formula:

$$f = 5{,}5\,10^{-3}\left[1+\left(200s+\frac{10^6}{\mathrm{Re}}\right)^{\frac{1}{3}}\right] \qquad (3\text{-}42)$$

valida, con una precisione del $\pm 5\%$,per

$$4000 < \mathrm{Re} < 10^7 \text{ e } s\square < 10^{-2}$$

Tipo di tubazione	Stato dei tubi	ε [mm]
Tubi Trafilati e stampati in Al, Cu, plastica, vetro	Nuovi	0,001 – 0,0015
Tubo in ghisa	nuovo	0.25 – 0,5
	incrostato	1,5 – 5,0
Tubo acciaio senza saldatura	Decapato nuovo	0,03 –0,04
Tubo acciaio saldato	Nuovo	0,04 – 0,1
Tubi in acciaio rivestiti nuovi	Metallizzati a spruzzo	0,08 – 0,09
	Zincati commerciali	0,1 – 0,16
	Bitumato	0,05
Tubi in acciaio usati	Ruggine uniforme	0,15
	Incrostazione leggera	0,15 – 0,4
	Incrostazione media	1,5
	Incrostazione pesante	2,0 – 4,0
Tubi in cemento amianto	Nuovi	0,03 – 0,1
Tubi in calcestruzzo	Nuovi, commerciali	2,0 – 3,0
	Vecchi con acqua	0,2 – 0,3

Tabella 3-1: Valori medi della rugosità

In un qualunque impianto non troveremo mai solo un tubo di diametro fissato, ma la tubazione presenterà delle curve, dei cambiamenti di diametro, delle valvole, corpi scaldanti, scambiatori di calore, caldaie ed altre apparecchiature.
Ognuno di questi eventi provocherà delle irreversibilità le quali dipenderanno poco dal numero di Reynolds. Queste perdite di pressione sono definite perdite di carico localizzate.
Per valutarle si utilizza una formula del tipo

$$\Delta p = k\,\frac{1}{2}\,\rho\, w^2 \qquad (3\text{-}43)$$

dove

k è una costante che dipende dal tipo di perdita localizzata. È tabulata in Tabella 3-2.

La perdita di carico totale sarà pari a:

$$\Delta p_{tot} = \sum \Delta p_{cont} + \sum \Delta p_{loc} \qquad (3\text{-}44)$$

dove:

Δp_{cont} sono le perdite di carico continue valutate tramite la (3-38) per ogni tratto di tubo a diametro costante.

Δp_{loc} sono le perdite di carico localizzate valutate con la (3-43)

Perdita localizzata	k
Sbocchi	1
Imbocchi	0,5
Saracinesca aperta 1/1	0,15
Saracinesca aperta ½	4,5
Caldaie	2,5
Radiatori	2,5
Curva a 90° R/d = 0,5	1
Curva a 90° R/d = 1,0	0,6
Curva a 90° R/d = 1,5	0,47
Curva a 90° R/d = 2,0	0,4
Curva a 90° R/d = 4 - 10	0,3

Tabella 3-2: Perdite di carico localizzate

Esempio 3-2

Calcolare la perdita di carico che si genera nel circuito di un impianto di riscaldamento nel tratto che va dal collettore al calorifero più lontano, avente le seguenti caratteristiche:

- Temperatura di mandata t_m :85 ^oC
- Temperatura di ritorno t_r :75 ^oC
- Tubazione del circuito :rame
- Diametro interno ϕ :10 mm
- Rugosità ε :0,007 mm
- Portata $\dot{m}$:0,036 $\frac{kg}{s}$
- Lunghezza totale (andata + ritorno) : 22 m
- gomiti :10
- detentore :1
- valvola a squadra :1
- attraversamento del calorifero :1
- attraversamento del collettore :1

Svolgimento

Per prima cosa bisogna trovare nelle tabelle le proprietà termofisiche dell'acqua, che le valuteremo alla temperatura media di 80 ^oC.

$$c_p = 4{,}198 \frac{kJ}{kgK}$$

$$\rho = 972 \frac{kg}{m^3}$$

$$\mu = 3{,}51\ 10^{-4} \frac{kg}{ms}$$

$$\nu = 3{,}61\ 10^{-7} \frac{m^2}{s}$$

Tramite l'equazione di continuità ricavo la velocità del fluido:

$$w_{cal} = \frac{4\dot{m}}{\rho \pi \phi_i^2} = \frac{4 \;\; 0{,}036}{972 \; \pi \left(10 \, 10^{-3}\right)^2} = 0{,}47 \frac{m}{s}$$

Il numero di Reynolds vale:

$$\mathrm{Re} = \frac{w_{cal} \phi_{\mathrm{int}}}{\nu} = \frac{0{,}47 \;\; 10 \;\; 10^3}{3{,}61 \;\; 10^{-7}} = 13019$$

La rugosità relativa vale:

$$s = \frac{\varepsilon}{\phi_{\mathrm{int}}} = \frac{0{,}007}{10} = 7 \;\; 10^{-4}$$

Entrando nel diagramma di Moody ricavo che il fattore di attrito vale $f = 0{,}03$:
Per calcolare la perdita continua applico l'equazione (3-38):

$$\Delta p_{cont\,cal} = 0{,}03 \frac{22}{10 \, 10^{-3}} \frac{1}{2} 972 \;\; 0{,}47^2 = 7086 \; Pa$$

Bisogna ora valutare le perdite localizzate.
Nel circuito abbiamo:

n°	Descrizione	k	Σk
10	gomiti	1	10
1	valvola a squadra	4	4
1	attraversamento del calorifero	3	3
1	detentore	1	1
1	attraversamento del collettore	6,5	6,5
TOTALE			24,5

Applicando l'equazioni (3-43) e (3-44) si ottiene:

$$\Delta p_{loc\,cal} = 24{,}5 \frac{1}{2} 972 \;\; 0{,}47^2 = 2630 \; Pa$$

$$\Delta p_{tot\,cal} = 9716 \; Pa$$

4 PRIMO PRINCIPIO PER I SISTEMI APERTI

4.1 *Dimostrazione del primo principio per i sistemi aperti*

Per la dimostrazione utilizzeremo lo stesso procedimento logico utilizzato per dimostrare l'equazione della conservazione della massa (vedi paragrafo 3.4). Anche in questo caso considereremo per comodità di scrittura un sistema con solo un ingresso ed una sola uscita.
Fisseremo un sistema aperto, con l'avvertenza di scegliere le sezioni d'ingresso, 1, e d'uscita, 2, in modo di avere almeno in queste sezioni l'equilibrio termodinamico. Fissato un intervallo di tempo arbitrario *dt*, consideriamo all'istante t_0 un sistema chiuso ausiliario formato dal sistema aperto, più un volumetto infinitesimo tale da contenere esattamente la massa dm_1 che è entrata nell'intervallo *dt*.
Poi considereremo qual è lo stato termodinamico di questo sistema ausiliario all'istante t_0+dt. Il sistema ausiliario in questo istante sarà formato dal sistema aperto più la massa dm_2 che è uscita nell'intervallo *dt*.
Applicheremo, ora, il primo principio per i sistemi chiusi al sistema ausiliario considerato nei due istanti di tempo.
Lo schema per i sistemi ausiliari è visibile nelle Figure 3-9a e 3-9b. In Figura 4-1 è schematizzato il sistema aperto.

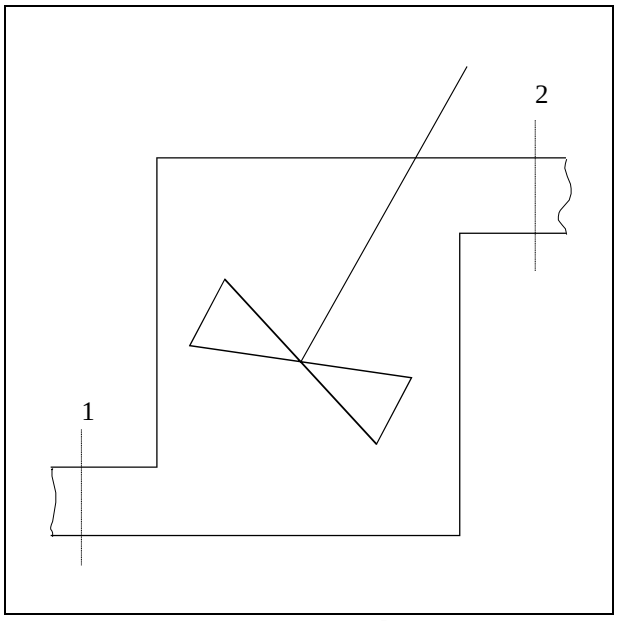

Figura 4-1: Sistema aperto a due correnti

Si può, quindi, scrivere che:

$$E_{t_0+dt} - E_{t_0} = Q - L_{tot} \qquad (4\text{-}1)$$

dove:

E_{t_0+dt} è l'energia del sistema chiuso ausiliario all'istante $t_0 + dt$

E_{t_0} è l'energia del sistema chiuso ausiliario all'istante t_0

Q è il calore scambiato dal sistema attraverso la superficie di confine con l'ambiente nell'intervallo *dt*.

L_{tot} è il lavoro totale scambiato dal sistema attraverso la superficie di confine con l'ambiente nell'intervallo *dt*.

L'energia totale del sistema ausiliario all'istante iniziale sarà uguale alla somma dell'energia interna, u_1, di quella cinetica e_{c1} e di quella potenziale e_{p1} che possiede il sistema nella sezione 1, in cui abbiamo supposto di avere l'equilibrio termodinamico, più l'energia posseduta dal sistema aperto nell'istante t_0. Non facciamo alcuna ipotesi sul sistema aperto; può essere sia in condizioni di equilibrio termodinamico sia in condizioni di non equilibrio. Pertanto definiremo genericamente un'energia associata al sistema aperto, $(E_{SA})_{t_0}$, nell'istante t_0 su cui non poniamo alcuna limitazione.
Con queste ipotesi possiamo scrivere che:

$$E_{t_0} = (u_1 + e_{c_1} + e_{p_1}) dm_1 + (E_{SA})_{t_0} \tag{4-2}$$

L'energia del sistema ausiliario chiuso all'istante $t_0 + dt$ vale:

$$E_{t_0+dt} = (u_2 + e_{c_2} + e_{p_2}) dm_2 + (E_{SA})_{t_0+dt} \tag{4-3}$$

Se sviluppiamo l'energia del sistema aperto all'istante $t_0 + dt$ in serie di Taylor, fermandoci al secondo termine, – operazione lecita in quanto gli altri termini sarebbero infinitesimi di ordine superiore – otteniamo:

$$(E_{SA})_{t_0+dt} = (E_{SA})_{t_0} + \frac{\partial}{\partial t}(E_{SA})_{t_0} dt \tag{4-4}$$

Sostituendo la (4-4) nella (4-3) si ottiene:

$$E_{t_0+dt} = (u_2 + e_{c_2} + e_{p_2}) dm_2 + (E_{SA})_{t_0} + \frac{\partial}{\partial t}(E_{SA})_{t_0} dt \tag{4-5}$$

Ora, sostituendo la (4-5) e la (4-2) nella (4-1), otteniamo:

$$(u_2 + e_{c_2} + e_{p_2}) dm_2 - (u_1 + e_{c_1} + e_{p_1}) dm_1 + \frac{\partial}{\partial t}(E_{SA})_{t_0} dt = Q - L_{tot} \tag{4-6}$$

Analizziamo i termini del calore e del lavoro. Vengono scambiati attraverso il confine che possiamo idealmente dividere nelle superfici in cui entra ed esce la massa e nella superficie laterale.
Il calore, come vedremo meglio affrontando il problema della trasmissione del calore, viene scambiato quasi esclusivamente attraverso la superficie laterale. Per il momento accontentiamoci di questo. A fine corso saremo in grado di valutare il suo valore.
Più complesso è il discorso del lavoro totale.
Il lavoro totale sarà uguale alla somma del lavoro tecnico, che posso immaginare scambiato attraverso la superficie laterale del confine, del lavoro necessario per immettere la massa dm_1 nel sistema, e di quello necessario per far uscire la massa dm_2.
Assumendo come convenzione sui segni quella usata normalmente in termodinamica, il lavoro di immissione sarà negativo perché fatto sul sistema, mentre quello di emissione sarà positivo perché fatto dal sistema.

Si può pertanto scrivere che:

$$L_{tot} = L_t + L_{em} - |L_{imm}| \tag{4-7}$$

dove:

L_t è il lavoro tecnico.
L_{em} è il lavoro fatto dal sistema per espellere il fluido.
L_{imm} è il lavoro fatto sul sistema per immettere il fluido.

Per scrivere l'espressione del lavoro di immissione ci riferiremo alla Figura 4-2 in cui abbiamo ingrandito la sezione di ingresso del sistema chiuso ausiliario all'istante t_0. La sezione 1_{aux} è quella che chiude il sistema ausiliario, mentre la sezione 1 è quella d'ingresso del sistema aperto. Le due sezioni distano una distanza dx_1 tale che $dm_1 = \rho S\, dx_1$. Supponiamo inoltre che la pressione agente sulle due sezioni sia la stessa.

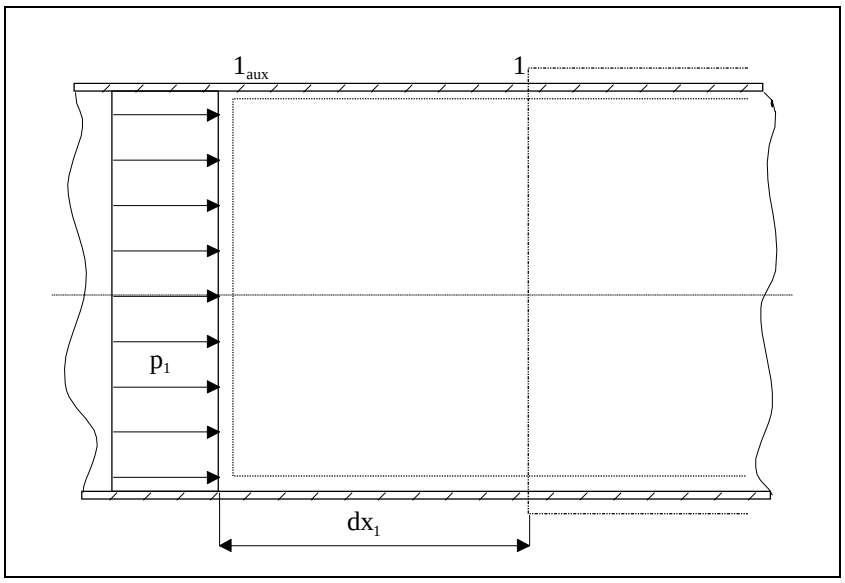

Figura 4-2: Sezione d'ingresso del sistema aperto

Sotto queste ipotesi possiamo scrivere che:

$$\left|L_{imm}\right| = p_1 S_1 d x_1 = p_1 v_1 d m_1 \tag{4-8}$$

e analogamente per il lavoro di emissione:

$$\left|L_{emm}\right| = p_2 S_2 d x_2 = p_2 v_2 d m_2 \tag{4-9}$$

Ora, sostituendo la (4-8) e la (4-9) nella (4-7) e questa nella (4-6), si ottiene:

$$\left(u_2 + e_{c_2} + e_{p_2}\right) dm_2 - \left(u_1 + e_{c_1} + e_{p_1}\right) dm_1 + \frac{\partial}{\partial t}\left(E_{SA}\right)_{t_0} dt = Q - L_t - p_2 v_2 dm_2 + p_1 v_1 dm_1 \tag{4-10}$$

Riordinando l'equazione si ottiene:

$$\left(u_2 + p_2 v_2 + e_{c_2} + e_{p_2}\right) dm_2 - \left(u_1 + p_1 v_1 + e_{c_1} + e_{p_1}\right) dm_1 + \frac{\partial}{\partial t}\left(E_{SA}\right)_{t_0} dt = Q - L_t \qquad (4\text{-}11)$$

Ricordando la definizione di entalpia ($h = u + pv$) e dividendo per dt, si ottiene l'espressione del primo principio per i sistemi aperti:

$$\left(h_2 + e_{c_2} + e_{p_2}\right)\dot{m}_2 - \left(h_1 + e_{c_1} + e_{p_1}\right)\dot{m}_1 + \frac{\partial}{\partial t}\left(E_{SA}\right)_{t_0} = \dot{Q} - \dot{L}_t \qquad (4\text{-}12)$$

dove $\dot{Q}$ e $\dot{L}$ rappresentano la potenza termica e la potenza meccanica scambiate dal sistema.
In termini più generali, quando sono presenti più sezioni di ingresso ed uscita, si può scrivere:

$$\sum_i \left(h_i + e_{c_i} + e_{p_i}\right)\dot{m}_i + \frac{\partial}{\partial t}\left(E_{SA}\right)_{t_0} = \dot{Q} - \dot{L}_t \qquad (4\text{-}13)$$

Consideriamo alcune semplificazioni dell'equazione tecnicamente importanti.

Regime stazionario a due correnti

Essendo il regime stazionario, si ricava dall'equazione di continuità che la portata entrante è uguale all'uscente ($\dot{m}_1 = \dot{m}_2$); inoltre il termine $\frac{\partial}{\partial t}\left(E_{SA}\right)_{t_0}$, che compare nella (4-12) è nullo.
Pertanto l'equazione del primo principio può essere scritta in termini specifici, tenendo conto delle (3-27) e della (3-29) come:

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g\left(z_2 - z_1\right) + \left(h_2 - h_1\right) = q - l_t \qquad (4\text{-}14)$$

dove:

q è l'energia termica specifica scambiata dal sistema lungo la trasformazione
l_t è il lavoro tecnico specifico scambiato dal sistema lungo la trasformazione

Regime stazionario a due correnti con variazioni di energia cinetica e potenziale trascurabili

Sotto queste ipotesi la (4-14) si riduce alla:

$$h_2 - h_1 = q - l_t \qquad (4\text{-}15)$$

Se consideriamo una trasformazione almeno internamente reversibile e confrontiamo la (4-15) con la (2-23) che avevamo ricavato per altra via otteniamo che:

$$l_t = -\int v\, dp \qquad (4\text{-}16)$$

Tracciamo su un piano termodinamico p-v una trasformazione quasi statica qualunque che porti il sistema dallo stato 1 a quello 2, come rappresentato in Figura 4-3.
Dalla figura si ricava immediatamente il significato grafico del lavoro tecnico, di quello di volume e dei lavori di immissione e di espulsione.

Dal significato di integrale definito si vede che l'area (p_1, 1, 2, p_2) è proporzionale al valore assoluto del lavoro tecnico.
L'area (v_1, 1, 2, v_2) è proporzionale al lavoro di volume.
L'area (p_1, 1, v_1, 0) è proporzionale al lavoro di immissione, p_1v_1, mentre l'area (p_2, 2, v_2, 0) è proporzionale al lavoro di emissione, p_2v_2.

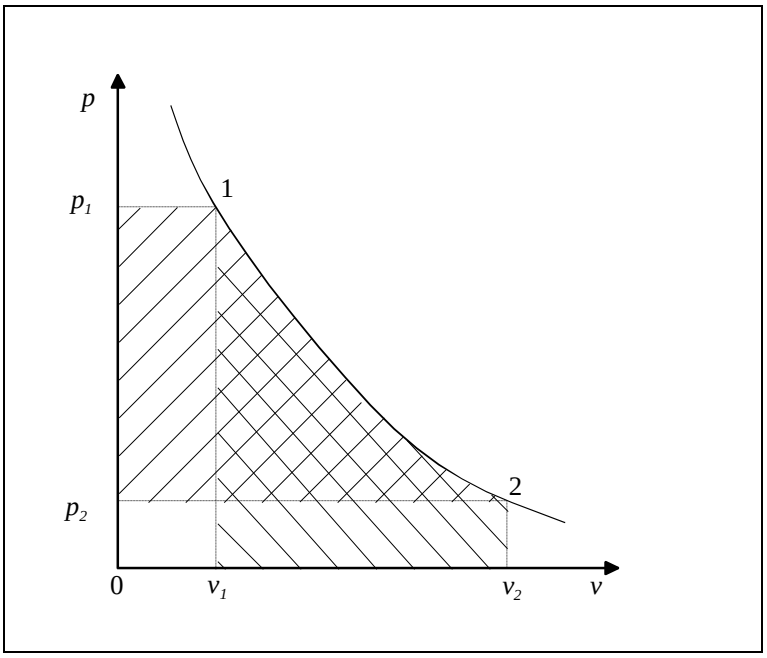

Figura 4-3: rappresentazione grafica del lavoro

Esempio 4-1

Calcolare la potenza tecnica ideale necessaria per pompare 2 $\frac{kg}{s}$ di acqua, sapendo che la pressione di aspirazione è uguale a 1 *bar* e quella di mandata e uguale a 5 *bar*.

Svolgimento

La potenza tecnica ideale è uguale a:

$$P = -\dot{m}\int_1^2 v\,dp$$

A queste pressioni d'esercizio si può considerare l'acqua incomprimibile. Pertanto

$$P = -\dot{m}\,v\left(p_2 - p_1\right)$$

$$P = -2 \cdot 0{,}001(5-1)\cdot 10^5 = -800\,J$$

4.2 *Casi particolari*

In questo paragrafo applicheremo il primo principio ad alcune apparecchiature di grande importanza tecnica, supponendo, come quasi sempre accade, che il flusso sia stazionario.

4.2.1 Scambiatori di calore

Gli scambiatori di calore sono apparecchiature comunissime negli impianti. La loro funzione è quella di trasferire calore da un fluido a temperatura più alta ad uno più freddo. Assumono moltissimi nomi a seconda della forma e dell'utilizzo. Sono chiamati scambiatori a fascio tubiero, a piastre, radiatori, caloriferi, caldaie, eccetera.
Di solito sono costruiti in modo da mantenere i due fluidi separati, ma esistono anche scambiatori a miscelazione in cui i due fluidi si mescolano.
In Figura 4-4 è schematizzato uno scambiatore a flusso parallelo equicorrente (i flussi hanno lo stesso verso).

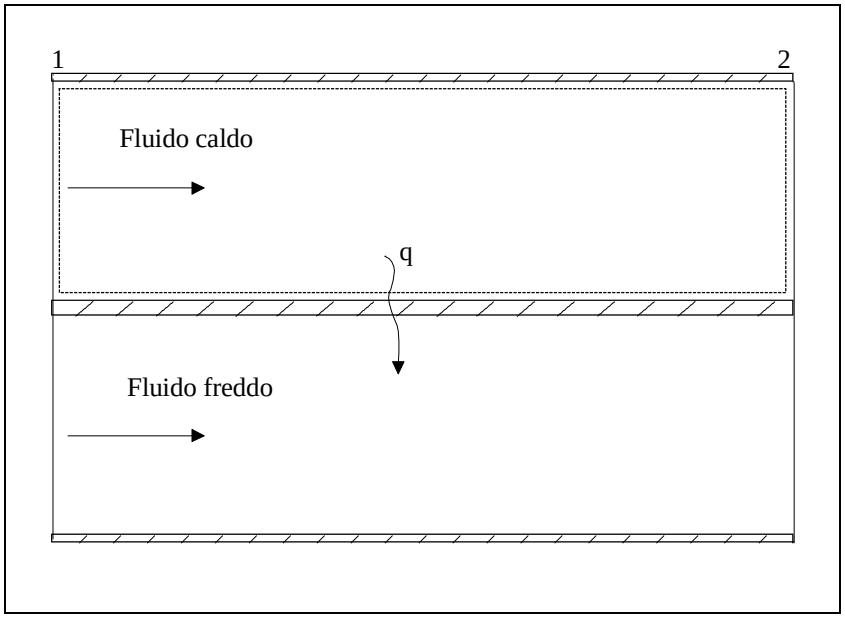

Figura 4-4: Scambiatore di calore in equicorrente

Supponiamo il sistema adiabatico verso l'esterno.
In realtà questo non è vero, ma il calore scambiato verso l'esterno è sicuramente trascurabile rispetto il calore scambiato tra i due fluidi.
Se come sistema termodinamico consideriamo, per esempio, la tubazione percorsa dal fluido caldo, come tratteggiato in Figura 4-4, la (4-14) si riduce a:

$$q = h_2 - h_1 \qquad (4\text{-}17)$$

Infatti essendo la tubazione orizzontale e a sezione costante sono nulle sia la variazione di energia potenziale, sia la variazione di energia cinetica.
Inoltre non vi è lavoro tecnico. Avendo supposto il sistema adiabatico verso l'esterno, accade che l'energia che viene ceduta sotto forma di calore dal fluido caldo viene completamente assorbita dal fluido freddo.

Esempio 4-2

Calcolare il calore scambiato e la temperatura di uscita dell'acqua in uno scambiatore di calore olio acqua di cui sono noti i seguenti dati:

Temperatura ingresso olio :$T_{\text{i, olio}} = 100\ ^{o}C$

Temperatura uscita olio :$T_{\text{u, olio}} = 60\ ^{o}C$

Temperatura ingresso acqua :$T_{\text{i, ac}} = 30\ ^{o}C$

Portata olio :$\dot{m}_{olio} = 0{,}1\dfrac{kg}{s}$

Portata acqua :$\dot{m}_{ac} = 0{,}2\dfrac{kg}{s}$

Calore specifico olio :$c_{p,\text{olio}} = 2131\dfrac{J}{kg\,K}$

Svolgimento

Applicando la (4-17) al circuito dell'olio, si può scrivere:

$$\dot{Q} = \dot{m}_{olio}(h_{u,olio} - h_{i,olio}) = \dot{m}_{olio}\, c_{p,olio}(T_{u,olio} - T_{i,olio})$$
$$\dot{Q} = 0{,}1 \cdot 2131 \cdot (60 - 100) = -8524\,W$$

Se consideriamo che lo scambiatore è adiabatico verso l'esterno tutto il calore ceduto dall'olio viene assorbito dall'acqua. Pertanto:

$$\dot{Q} = \dot{m}_{ac} c_{p,ac}\left(T_{u,ac} - T_{i,ac}\right)$$

Da cui.

$$T_{u,ac} = T_{i,ac} + \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{ac} c_{p,ac}} = 30 + \frac{8524}{0{,}2 \cdot 4186} = 40{,}2^{o}C$$

4.2.2 Macchine motrici ed operatrici a flusso traversante

Per macchine motrici intendiamo macchine che producono lavoro. Macchine motrici a flusso traversante sono le turbine idrauliche, quelle a vapore e quelle a gas.
Si definiscono macchine operatrici le macchine che assorbono lavoro per trasferirlo al sistema. Sono macchine operatrici a flusso traversante i ventilatori, ed alcuni tipi di pompe, e compressori.
In Figura 4-5 sono rappresentate le schematizzazioni di una turbina e di un compressore.
Analizzando il comportamento di queste macchine si può ritenere in buona approssimazione che il flusso sia stazionario. Di solito le tubazioni d'ingresso e d'uscita della macchina sono dimensionate in modo d'avere quasi le stesse velocità e le due sezioni giacciono in piani posti circa alla stessa quota.
Pertanto sia le variazioni di energia cinetica, sia quelle di energia potenziale sono trascurabili rispetto al lavoro tecnico in gioco.
Inoltre in prima approssimazione si può ritenere il sistema adiabatico, in quanto il calore scambiato con l'ambiente è trascurabile rispetto al salto entalpico tra le sezioni d'ingresso e di uscita.

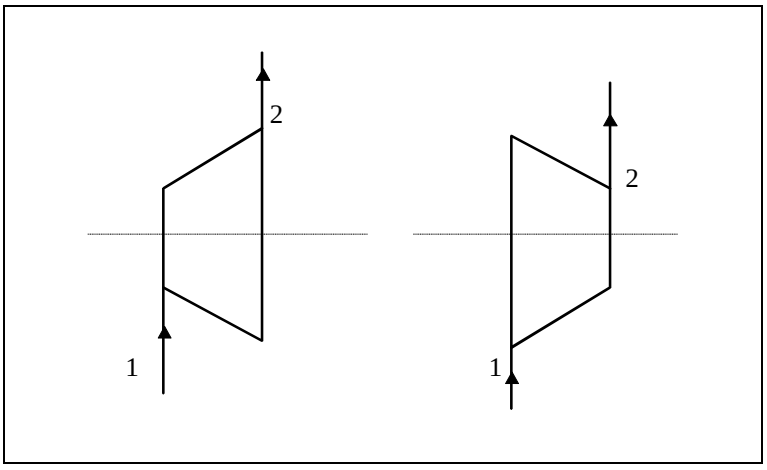

Figura 4-5: Schema di una turbina e di un compressore

Con queste ipotesi e riferendosi alla Figura 4-5 si giunge alla seguente relazione:

$$l_t = h_1 - h_2 \qquad (4\text{-}18)$$

Esempio 4-3

Valutare la variazione entalpica che subisce il fluido nel pompaggio considerato nell'esempio 4-1.

Svolgimento

Se applichiamo l'equazione (4-18) otteniamo:

$$h_2 - h_1 = v\left(p_2 - p_1\right) = 0{,}001(5-1)10^5 = 400\,\frac{J}{kg}$$

4.2.3 Laminazione di un fluido

Immaginiamo di far passare un fluido che scorre in una tubazione orizzontale di sezione costante attraverso una strozzatura o un setto poroso. Potrebbe essere il caso di un fluido che attraversa una valvola di regolazione o il diaframma di un misuratore di portata.
Lo schema è visibile in Figura 4-6.
Anche in questo caso si può considerare il sistema adiabatico.
Con queste ipotesi si ottiene:

$$h_2 - h_1 = 0 \qquad (4\text{-}19)$$

Si vede, quindi, che questa trasformazione, definita laminazione, è una isoentalpica.

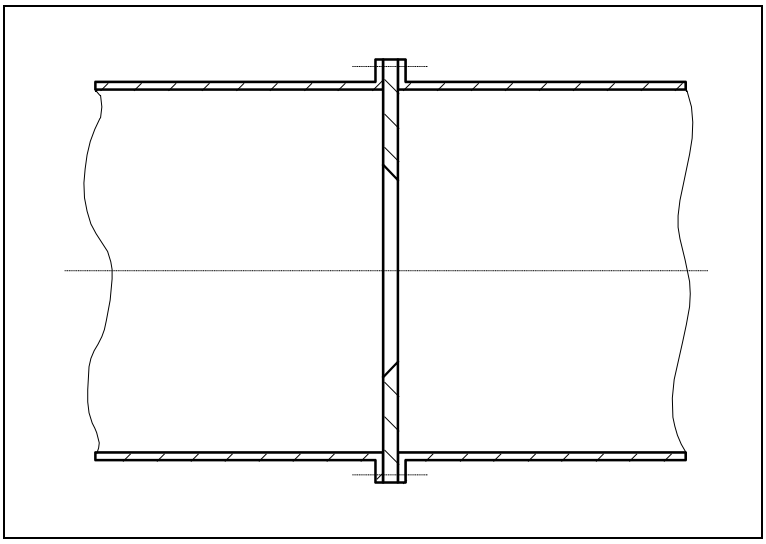

Figura 4-6: Laminazione

5 SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

5.1 *Introduzione*

In base al primo principio abbiamo visto che sarebbe possibile trasferire energia dal sistema al contorno tramite calore e lavoro in qualunque direzione, con l'unica limitazione che nella trasformazione l'energia totale sia conservata.
L'esperienza, però, ci insegna che questo non è vero.
Una pietanza calda posta sul tavolo tenderà a raffreddarsi spontaneamente; se volessimo riscaldarla dovremmo fornirle energia tramite una fonte di calore. Una palla lasciata cadere da una certa altezza rimbalzerà sul pavimento portandosi via via a quote più basse fino a fermarsi sul pavimento; non abbiamo mai visto una palla alzarsi spontaneamente dal pavimento senza che qualcuno non le abbia fornito energia tramite lavoro.
Consideriamo due recipienti a contatto divisi da un setto, in cui sono presenti due gas, anche alla stessa pressione e temperatura, che abbiamo colorato in modo diverso per renderli visibili. Se gli mettiamo in comunicazione, togliendo il setto, vedremo che dopo un certo tempo i due gas si saranno mescolati perfettamente ed anche se li osservassimo per tutta la nostra esistenza difficilmente vedremmo ritornare tutte le particelle nei loro recipienti di partenza.
In natura vi è, dunque, una direzione privilegiata in cui avvengono le trasformazioni termodinamiche.
Prima di continuare il ragionamento introduciamo due concetti che ci saranno utili in seguito.
Per procedere nell'analisi del secondo principio seguiremo lo sviluppo storico con cui si è approfondito l'argomento. Il problema fondamentale che si presentò agli inizi del diciannovesimo secolo era quello di comprendere e di migliorare il funzionamento delle macchine termiche, e in particolar modo quelle a vapore. Per tal motivo tutti gli sviluppi teorici della termodinamica erano orientati allo studio delle macchine termiche. Solo nella seconda metà del secolo, quando certi principi furono ben assimilati, la ricerca si orientò, soprattutto tramite gli studi di Ludwig Boltzmann, verso la comprensione dei fenomeni atomici che stavano alla base delle trasformazioni termodinamiche.
Dato che noi ci fermeremo allo studio macroscopico delle leggi della termodinamica dobbiamo chiarire il concetto di macchina termica e di sorgente di calore.
Per sorgente di calore (o serbatoio) intendiamo un corpo a capacità termica infinita e a temperatura uniforme in grado di scambiare calore con un sistema termodinamico. Essendo la capacità termica infinita lo scambio di calore avviene senza alcuna modificazione della temperatura della sorgente.
Per macchina termica intendiamo un dispositivo che opera ciclicamente in grado di trasformare il calore ricevuto da una o più sorgenti in lavoro.
In realtà per essere formalmente corretti avremmo dovuto definire la macchina termica come un dispositivo che opera ciclicamente, in grado di trasferire energia da una o più sorgenti termiche al suo fluido operatore mediante un processo di riscaldamento e in seguito di trasferire questa energia al contorno tramite un operazione di riscaldamento e compiendo lavoro. Tale definizione sarebbe formalmente corretta ma eccessivamente lunga senza portare in realtà alcuna informazione in più. Pertanto ci accontentiamo della definizione precedente sostanzialmente identica, che risente fortemente della antica teoria del Calorico.
La macchina termica che abbiamo definito non è altro che l'astrazione (o meglio il modello) delle macchine reali che incontriamo quotidianamente.
Intendiamo, inoltre, cicli diretti quelli che producono lavoro. Cicli inversi sono quelli che assorbono lavoro trasferendo energia da una sorgente fredda ad una calda.

Dall'esperienza sappiamo che non possiamo trasferire tutta l'energia che ricaviamo da una sorgente in lavoro. Infatti, i gas di scarico della nostra automobile dovranno avere una temperatura superiore a quella ambiente, altrimenti non potremmo espellerli dal motore.
Anche questa è una conseguenza di quello che definiremo secondo principio della termodinamica.
Nei prossimi paragrafi procederemo nella trattazione cercando di giustificare gli esempi appena fatti tratti dalla semplice esperienza.

5.2 *Enunciati di Kelvin-Planck, e di Clausius*

Dagli studi di Carnot, approfonditi nel 1824 nel suo saggio " *Réflexion sur la puissance motrice du feu*", e dalle osservazioni sulla natura vennero sviluppati questi due enunciati che in definitiva esprimono il secondo principio della termodinamica.
L'enunciato originale di **Kelvin-Planck** afferma:
È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di assorbire calore da un serbatoio caldo e di convertirlo completamente in lavoro.
L'enunciato di **Clausius** invece afferma che:
È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un serbatoio freddo ad uno caldo.
È possibile dimostrare che le due formulazioni sono esattamente equivalenti; rappresentano, quindi, solo un diverso punto di vista del medesimo problema.
Per dimostrare l'equivalenza dei due principi ragioneremo per assurdo.
Da un punto di vista logico affermare che due proposizioni A e B sono equivalenti (nel nostro caso le due proposizioni sono i due enunciati) significa affermare che se è falsa A allora deve essere falsa anche B e viceversa.
Immaginiamo che sia possibile costruire una macchina termica, A, che violi il postulato di Kelvin-Plank (vedi Fig. 5-1).
Estrarremo, quindi, una certa quantità di calore Q_1 ad ogni ciclo dalla sorgente a temperatura θ_1, che trasformeremo in lavoro L (ovviamente per il primo principio L è uguale a Q_1). Se, ora, con il lavoro L facciamo funzionare una macchina inversa, B, che estrae dalla sorgente fredda a temperatura θ_2 una quantità di calore Q_2 e cede alla sorgente calda la quantità di calore Q_1+Q_2 otterremo, alla fine una macchina composta dalle due macchine A e B che viola il postulato di Clausius, in quanto l'unico effetto che otteniamo è quello di trasferire il calore Q_2 dalla sorgente fredda a quella calda.
Immaginiamo, ora, di poter costruire una macchina termica a ciclo inverso, B', operante tra le due sorgenti di prima, che viola il postulato di Clausius. Tramite questa macchina trasferiremo il calore Q_2 dalla sorgente fredda alla calda (vedi Fig. 5-2) .
È possibile costruire una macchina, A', operante tramite un ciclo diretto che estrae una quantità di calore Q_1 dalla sorgente calda e cede esattamente il calore Q_2 alla sorgente fredda ottenendo, così, un lavoro netto $L = Q_1-Q_2$. L'insieme delle due macchine A' e B' costituisce, quindi, una macchina che viola il postulato di Kelvin-Plank, in quanto l'unico effetto è quello di ottenere lavoro scambiando calore da un'unica sorgente.
Dal primo enunciato si ricava che le trasformazioni adiabatiche non possono intersecarsi, o meglio che per un punto del piano termodinamico passa una sola trasformazione adiabatica. Se così non fosse si potrebbe costruire un ciclo composto da due adiabatiche ed un isoterma in cui potrei trasformare tutto il calore assorbito in lavoro, contraddicendo l'enunciato di Kelvin-Planck.
L'enunciato di Clausius mi determina la direzione delle trasformazioni spontanee. Questo però non significa che non posso trasferire calore da una sorgente fredda ad una calda; infatti i frigoriferi esistono. L'enunciato di Clausius mi dice che, se voglio raffreddare un corpo trasferendo il calore sottratto ad un sistema più caldo, devo spendere lavoro.

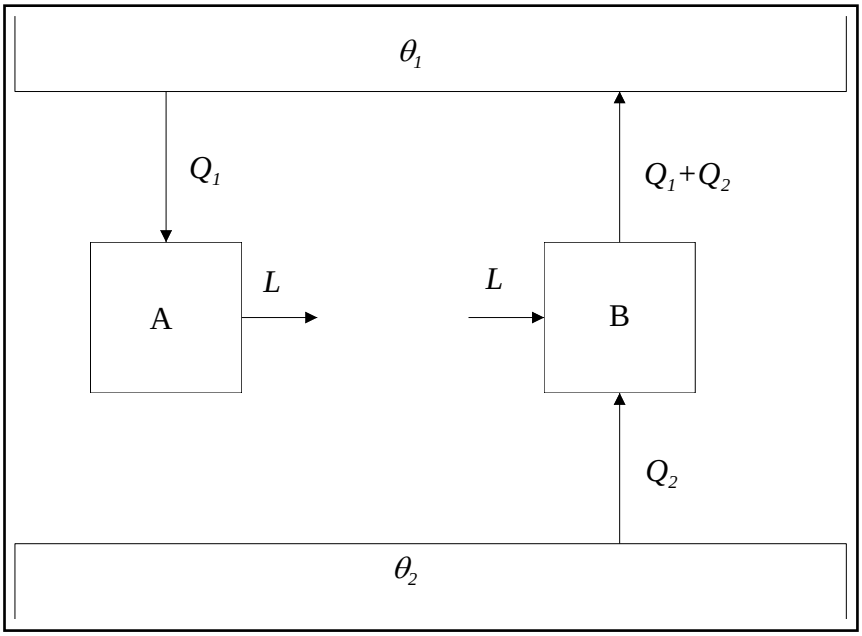

Figura 5-1: Violazione del postulato di Kelvin - Plank

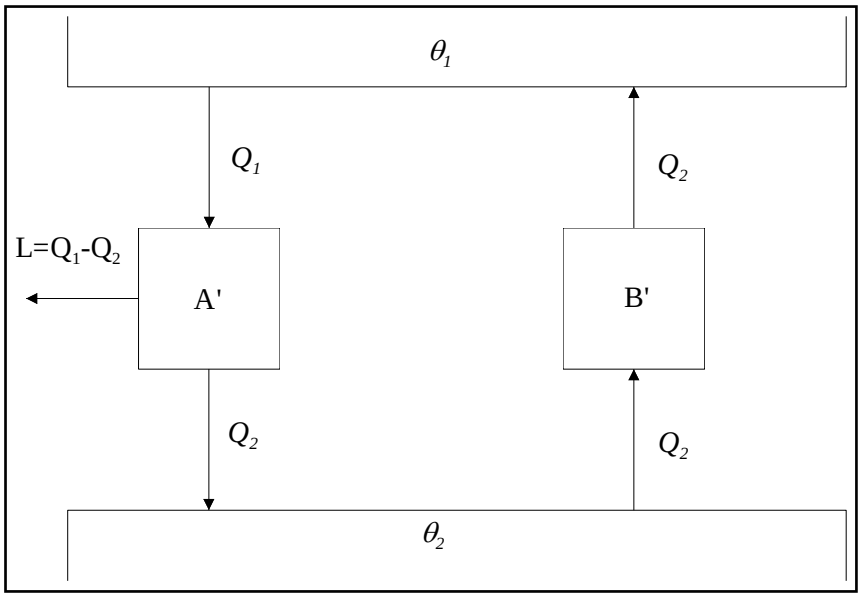

Figura 5-2: Violazione del postulato di Clausius

In definitiva questi enunciati affermano che le leggi naturali non sono simmetriche.
Nell'enunciato di Clausius l'asimmetria è evidente; l'asimmetria è un po' meno evidente in quello di Kelvin-Planck. Ma se lo analizziamo con attenzione si vede che esso impone delle impossibilità solo al calore e non al lavoro. In effetti io posso trasformare tutto il lavoro in calore, per esempio attraverso l'attrito, senza contraddire né il primo principio, né il secondo. Quello che non posso fare è trasformare tutto il calore in lavoro. Nei prossimi paragrafi cercheremo di definire una nuova grandezza di stato che ci permetta di dare una definizione analitica del secondo principio.

5.3 *Il teorema di Carnot*

Prima di enunciare il teorema di Carnot dobbiamo definire il concetto di rendimento di primo principio di una macchina termica a ciclo diretto.

Per una macchina che opera attraverso un ciclo diretto definiremo rendimento di primo principio, η, il rapporto tra il lavoro netto ottenuto nel ciclo, L_n^+, e il calore assorbito Q^+.
L'apice + indica che i termini sono positivi.
In termini matematici:

$$\eta = \frac{L_n^+}{Q^+} \tag{5-1}$$

Ora dal primo principio si ricava che:

$$L_n^+ = Q^+ + Q^- = Q^+ - \left|Q^-\right| \tag{5-2}$$

Sostituendo la (5-2) nella (5-1) si ottiene:

$$\eta = \frac{Q^+ - \left|Q^-\right|}{Q^+} = 1 - \frac{\left|Q^-\right|}{Q^+} \tag{5-3}$$

Il discorso per le macchine a ciclo inverso lo affronteremo quando tratteremo dei cicli frigoriferi.
Se analizziamo la definizione di rendimento di primo principio si vede che non rappresenta altro che il rapporto tra il beneficio che ottengo (il lavoro netto) e quanto spendo per ottenerlo (il calore assorbito dalla macchina). Per questo motivo alcuni chiamano questo rendimento coefficiente economico.
Dopo questa premessa affrontiamo il teorema di Carnot.
Il teorema di Carnot afferma che:

Tra tutte le macchine termiche operanti tra due sorgenti, il valore massimo del rendimento compete solo a quelle che operano in modo reversibile.
Il rendimento dipende solo dalle temperature delle due sorgenti e non dal fluido operante nella macchina e dall'ampiezza del ciclo.

Dimostriamo, ora, il teorema.
Consideriamo due macchine termiche che chiameremo A e B. Queste macchine lavorano tra due serbatoi, uno caldo e uno freddo, aventi temperature θ_1 e θ_2 (vedi Figura 5-3). Le due macchine scambiano i calori Q_{1A} e Q_{1B} con la sorgente calda e scambiano i calori Q_{2A} e Q_{2B} con la sorgente fredda producendo, così, i lavori L_A e L_B. Supponiamo che almeno una macchina, per esempio la B, sia reversibile. È possibile, quindi, farla funzionare anche come macchina inversa assorbendo il lavoro L_B .
I rendimenti delle due macchine saranno rispettivamente:

$$\eta_A = \frac{L_A}{Q_{1A}} \tag{5-4}$$

$$\eta_B = \frac{L_B}{Q_{1B}} \tag{5-5}$$

I lavori L_A e L_B rappresentano i lavori ottenuti in un ciclo; sarà sempre possibile, modificando i numeri di giri delle due macchine, che chiameremo rispettivamente a e b, ottenere lo stesso lavoro per unità di tempo (meglio sarebbe dire la stessa potenza) nelle due macchine. Cioè:

$$L_A\, a = L_B\, b \tag{5-6}$$

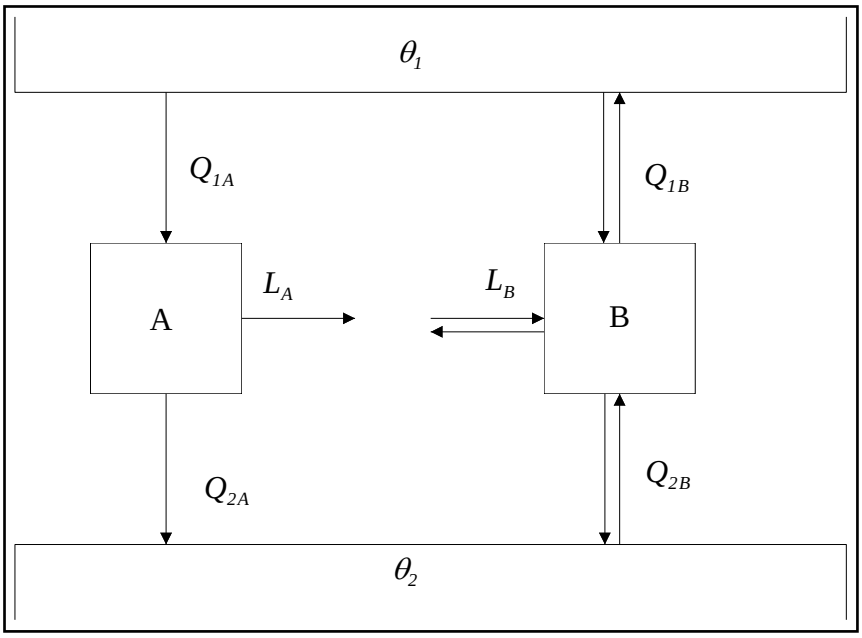

Figura 5-3: Teorema di Carnot.

Ricavando L_A dalla (5-4) e L_B dalla (5-5) si ottiene, sostituendo i lavori nella (5-6):

$$\eta_A Q_{1A} a = \eta_B Q_{1B} b \tag{5-7}$$

Ora, se faccio funzionare la macchina B come ciclo inverso, la posso collegare alla macchina A ottenendo, così, un'unica macchina.
La relazione (5-7) è ancora valida se si considera il valore assoluto del calore Q_{1B}:

$$\eta_A Q_{1A} a = \eta_B |Q_{1B}| b \tag{5-8}$$

Per non contraddire il postulato di Clausius la macchina A+B deve assorbire calore dalla sorgente calda. Pertanto:

$$|Q_{1B}| b - Q_{1A} a \leq 0 \tag{5-9}$$

Se è vera la (5-9) affinché sia vera anche la (5-8) deve essere che:

$$\eta_B \geq \eta_A \tag{5-10}$$

Se supponiamo, ora, che sia la macchina A ad essere reversibile si ottiene con gli stessi ragionamenti che:

$$\eta_A \geq \eta_B \tag{5-11}$$

e se tutte le due macchine sono reversibili non può che essere che:

$$\eta_A = \eta_B \tag{5-12}$$

Abbiamo così dimostrato che il rendimento massimo delle macchine che operano tra due sorgenti è quello delle macchine reversibili.
Rimane da dimostrare che questo rendimento dipende solo dalle temperature delle sorgenti e non dal fluido operatore.
Ragioneremo nello stesso modo, solo che questa volta supporremo che tutte le due macchine siano reversibili e che differiscano per il tipo e la quantità di fluido operatore.
Supponiamo, inoltre, di costruire le macchine in modo che:

$$Q_{1A} = Q_{1B} \tag{5-13}$$

Questa condizione è sempre ottenibile modificando la lunghezza dell'espansione isoterma.
Se il rendimento dipendesse dal fluido potrei avere la condizione che:

$$\eta_A > \eta_B \tag{5-14}$$

Pertanto viste le relazioni (5-13) e (5-14) ottengo che:

$$L_A > L_B \tag{5-15}$$

Se faccio lavorare la macchina B in modo inverso ed utilizzo il lavoro L_A per farla funzionare, ottengo che la macchina A+B produce il lavoro netto:

$$L_A - L_B > 0$$

scambiando calore solo con la sorgente fredda, il che contraddirebbe il postulato di Kelvin-Plank.
Se, invece, fosse che:

$$\eta_B > \eta_A \tag{5-16}$$

e facessi funzionare questa volta la macchina A come inversa arriverei di nuovo alla conclusione di violare il postulato di Kelvin-Plank.
Pertanto non può essere che:

$$\eta_A = \eta_B \tag{5-17}$$

Quindi il rendimento della macchina di Carnot dipende solo dalla temperatura della sorgente calda e fredda, come volevamo dimostrare.
Analizziamo ora le conseguenze pratiche che ne derivano.
Intanto possiamo immediatamente rilevare che esiste un unico ciclo reversibile che accontenta le condizioni del teorema di Carnot.
Il calore deve essere assorbito e ceduto tramite trasformazioni isoterme che differiscono di un infinitesimo dalla temperatura delle sorgenti. Se il salto termico tra sorgente e macchina fosse finito avrei delle condizioni di irreversibilità, dovute per esempio alla presenza di moti convettivi nel fluido operatore. Le altre due trasformazioni necessarie per chiudere il ciclo devono essere delle trasformazioni adiabatiche reversibili, altrimenti il ciclo non opererebbe solo tra due sorgenti.
Quindi il ciclo di Carnot è composto di due isoterme e due adiabatiche.
In Figura 5-4 è rappresentato un ciclo di Carnot sul piano di Clapeyron. La trasformazione 1-2 è una adiabatica, la 2-3 è una isoterma, la 3-4 è un adiabatica, la 4-1 è un isoterma.

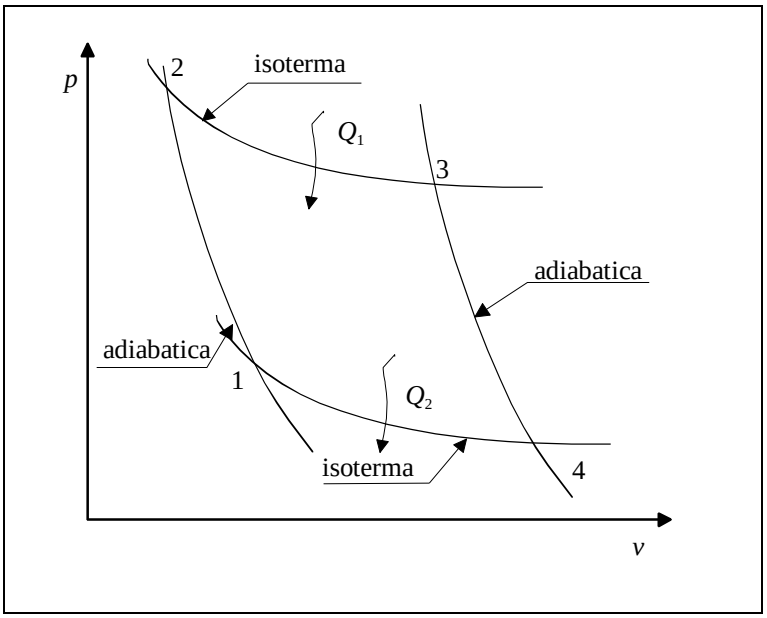

Figura 5-4: Il ciclo di Carnot

Purtroppo il ciclo di Carnot è estremamente difficile da applicare praticamente. Nei cicli a gas, per esempio, vi è la difficoltà di ottenere una trasformazione in cui si espande il gas e si fornisce contemporaneamente calore (lo stesso discorso vale per la compressione con cessione di calore); nei cicli a vapore, invece, bisognerebbe comprimere ed espandere adiabaticamente un fluido bifasico, operazioni che comportano non pochi problemi tecnici.
Nonostante ciò, il ciclo di Carnot presenta, oltre che una notevole rilevanza scientifica, anche una grande importanza tecnica giacché permette di valutare rapidamente il limite massimo del rendimento di qualsiasi macchina termica.
La seconda parte del teorema è altrettanto importante, anzi probabilmente all'epoca in cui fu formulato il teorema era la parte più importante. Grazie ad essa ci possiamo svincolare dal problema del fluido operativo. La scelta del fluido sarà legata, pertanto, a problemi tecnici e non strettamente termodinamici.
Ma il fatto forse più importante della seconda parte del teorema è che il rendimento è legato solo alle temperature delle sorgenti.
Possiamo, pertanto, scrivere che:

$$\eta_C = \psi(\theta_1, \theta_2) \tag{5-18}$$

D'altronde dalla definizione di rendimento si ricava che:

$$\eta_C = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = \psi(\theta_1, \theta_2) \tag{5-19}$$

Da cui con semplici passaggi ottengo che:

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = f(\theta_1, \theta_2) \tag{5-20}$$

Immaginiamo, ora, di considerare 3 macchine di Carnot, A, B, C, che operano tra tre sorgenti a temperatura θ_1, θ_2, θ_3, come rappresentato in figura 5-5 con:

$$\theta_1 > \theta_2 > \theta_3 \tag{5-21}$$

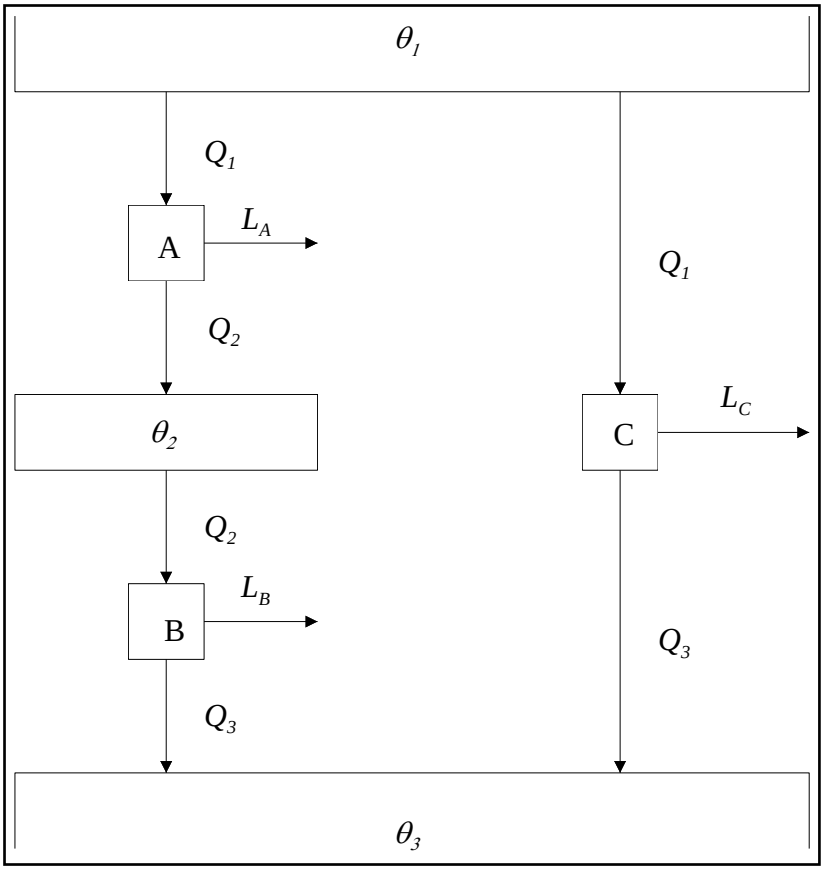

Figura 5-5: Temperatura termodinamica

Supponiamo di costruire le tre macchine in modo che la macchina A e quella C assorbano lo stesso calore Q_1 dalla sorgente calda a temperatura θ_1, mentre le macchine B e C cedono lo stesso calore Q_3 alla sorgente fredda a temperatura θ_3.
Per la relazione (5-20), possiamo scrivere che:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = f(\theta_1, \theta_2) \tag{5-22}$$

$$\frac{|Q_2|}{|Q_3|} = f(\theta_2, \theta_3) \tag{5-23}$$

$$\frac{|Q_1|}{|Q_3|} = f(\theta_1, \theta_3) \tag{5-24}$$

Dato che:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{|Q_1|}{|Q_3|}\frac{|Q_3|}{|Q_2|} \tag{5-25}$$

Si ottiene:

$$f(\theta_1,\theta_2)=\frac{f(\theta_1,\theta_3)}{f(\theta_2,\theta_3)} \tag{5-26}$$

Dato che il primo membro della (5-26) non è funzione della temperatura θ_3 non lo può essere neanche il secondo.
Dobbiamo, ora dimostrare che la relazione si riduce a:

$$f(\theta_1,\theta_2)=\frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)} \tag{5-27}$$

Dato che la scelta della temperatura θ_3 è assolutamente arbitraria possiamo immaginare che sia una costante.
Sotto queste ipotesi, condizione sufficiente per rispettare la (5-27) è che la funzione f abbia la forma:

$$f(\theta,\theta_0)=\frac{\varphi(\theta)}{\varphi(\theta_0)} \tag{5-28}$$

Dobbiamo ora dimostrare che questa condizione sia anche necessaria.
Per far ciò, vista l'arbitrarietà della scelta delle temperature, consideriamo $\theta_1=\theta$ variabile e θ_2 e θ_3 costanti. Sotto queste ipotesi elaborando la (5-26) si può scrivere:

$$\frac{f(\theta,\theta_3)}{f(\theta,\theta_2)}=f(\theta_2,\theta_3)=const \tag{5-29}$$

Pertanto le funzioni $f(\theta,\theta_3)$ e $f(\theta,\theta_2)$ possono differire soltanto per una costante. Questo può succedere solo se la funzione ha la forma di un prodotto.

$$f(\theta,\theta_0)=\varphi(\theta)\cdot\zeta(\theta_0) \tag{5-30}$$

Sostituendo la (5-30) nella (5-29) si ottiene:

$$\frac{\varphi(\theta)\cdot\zeta(\theta_3)}{\varphi(\theta)\cdot\zeta(\theta_2)}=\varphi(\theta_2)\cdot\zeta(\theta_3)$$

o:

$$\zeta(\theta_2)=\frac{1}{\varphi(\theta_2)} \tag{5-31}$$

Sostituendo questo risultato nella (5-30), otteniamo effettivamente la (5-28) dimostrando,quindi, che la condizione non è solo sufficiente ma anche necessaria.
A questo punto, ricordando la relazione (5-20) si giunge a scrivere che:

$$\frac{Q_1}{|Q_2|}=\frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)} \tag{5-32}$$

La funzione φ la definiamo temperatura termodinamica.
Abbiamo definito, quindi, una nuova scala di temperatura legata agli scambi di calore che avvengono in un ciclo di Carnot.
Definita T_1 la temperatura termodinamica del serbatoio caldo e T_2 la temperatura termodinamica del serbatoio freddo si può, quindi, scrivere che:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \tag{5-33}$$

Se fissiamo la temperatura del punto triplo dell'acqua T_0 pari a 273,16, possiamo ricavare la

$$T = 273{,}16\frac{Q}{Q_0} \tag{5-34}$$

Chiameremo la temperatura *T*, temperatura termodinamica e la esprimeremo in Kelvin.
Il vantaggio di questa scala di temperatura risiede nel fatto che ci siamo svincolati dalle proprietà termofisiche del corpo termometrico (detto anche termometro).
Per fortuna si può anche dimostrare che la scala termodinamica coincide con la scala assoluta del termometro a gas perfetto. Pertanto tutto ciò che abbiamo visto fino ad ora è ancora assolutamente valido.
Sostituendo la (5-33) nella (5-3) possiamo ottenere la formula per calcolare il rendimento del ciclo di Carnot, η_c.

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{5-35}$$

Come si può osservare il calcolo del rendimento del ciclo di Carnot è estremamente semplice e ci permette di calcolare il rendimento massimo di qualunque ciclo note che siano le temperature massime e minime del ciclo.

Esempio 5-1

Un progettista afferma di aver progettato una macchina termica che produce una potenza pari a 1350 *kW* e assorbe una potenza termica di 3000 *kW*, operando tra due sorgenti termiche a t_1 = 250 ^oC e t_2 = 20 ^oC.
È possibile?

Svolgimento

Il rendimento della macchina reale è uguale a

$$\eta = \frac{P}{\dot{Q}} = \frac{1350}{3000} = 0{,}45$$

Una macchina di Carnot che operasse tra le due stesse temperature avrebbe un rendimento pari a:

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{20 + 273{,}15}{250 + 273{,}15} = 0{,}44$$

Essendo il rendimento della macchina di Carnot inferiore a quello della macchina reale l'affermazione non può che essere falsa.

5.4 *Entropia*

Per definire questa grandezza di stato consideriamo una macchina termica reversibile che esegua una trasformazione ciclica qualunque.
Sostituiamo al generico ciclo considerato n cicli di Carnot scelti in modo da costituire un insieme di cicli energeticamente equivalenti al ciclo di partenza. Per energeticamente equivalenti intendiamo che l'insieme dei cicli di Carnot assorbe e cede all'ambiente gli stessi calori assorbiti e ceduti dal ciclo originale, producendo, quindi, lo stesso lavoro. Un operazione di questo genere è possibile poiché abbiamo già visto che per un punto del piano termodinamico passa un'unica adiabatica reversibile; inoltre si può dimostrare, anche se non lo faremo, che è possibile sostituire una qualunque trasformazione con un'altra energeticamente equivalente, formata da due tratti di adiabatica, passanti per estremi della trasformazione, e da un isoterma.
Questa costruzione è visibile in Figura 5-6.

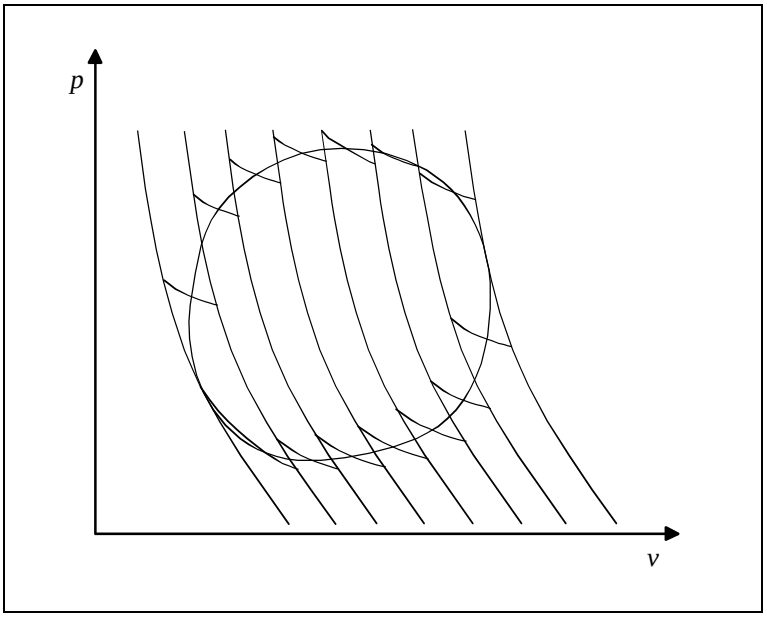

Figura 5-6: Equivalenza di un ciclo reversibile con n cicli di Carnot

In Figura 5-7 è evidenziato l'iesimo ciclo di Carnot.
Riferendosi al ciclo 1234 possiamo scrivere che il suo rendimento vale:

$$\eta_i = 1 - \frac{\left|Q_2^{(i)}\right|}{Q_1^{(i)}} \tag{5-36}$$

Il rendimento dell'iesimo ciclo di Carnot vale:

$$\eta_{Ci} = 1 - \frac{T_2^{(i)}}{T_1^{(i)}} \tag{5-37}$$

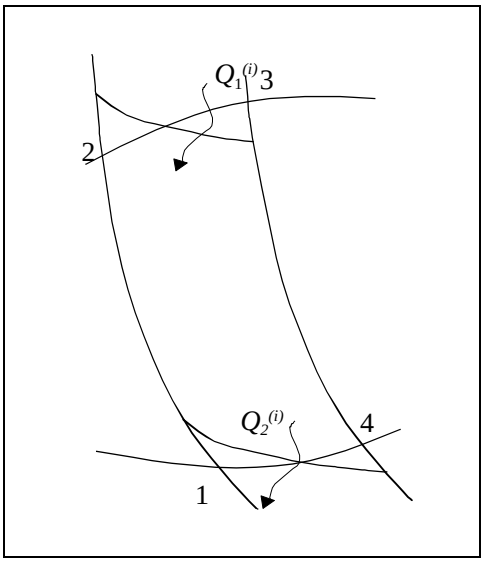

Figura 5-7: Generico ciclo di Carnot equivalente

I due rendimenti sono evidentemente uguali in quanto sono uguali i calori assorbiti e ceduti nei due cicli. Pertanto, eguagliando la (5-36) e la (5-37) si giunge alla seguente conclusione:

$$\frac{\left|Q_2^{(i)}\right|}{T_2^{(i)}} = \frac{Q_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} \tag{5-38}$$

o meglio:

$$\frac{Q_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} + \frac{Q_2^{(i)}}{T_2^{(i)}} = 0 \tag{5-39}$$

La relazione (5-39) vale per tutti gli n cicli. Sommando le relazioni per tutti i cicli si ottiene:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q}{T} = 0 \tag{5-40}$$

Se consideriamo i cicli di Carnot sempre più piccoli fino a considerarne un numero infinito otteniamo:

$$\lim_{n\to\infty} \sum_{i=1}^{n} \frac{Q}{T} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \tag{5-41}$$

Dalla (5-41) vediamo che il rapporto $\frac{\delta Q}{T}$ è un differenziale esatto a cui diamo il nome di Entropia.

Matematicamente :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{5-42}$$

Analogamente alle altre grandezze di stato possiamo conoscere le variazioni della grandezza e non il suo valore assoluto a meno di non fissare arbitrariamente il suo valore nullo ad un certo stato termodinamico.
Possiamo pertanto scrivere che:

$$S_2 - S_1 = \int_{1R}^{2} \frac{\delta Q}{T} \tag{5-43}$$

dove il pedice *R* indica che la trasformazione deve essere reversibile.
Come per le altre grandezze di stato estensive anche per l'entropia possiamo definire il suo valore specifico, che indicheremo con *s*, pari al rapporto tra l'entropia e la massa del sistema.
Dobbiamo ora vedere cosa accade se la trasformazione è irreversibile.
Operiamo come abbiamo fatto per il ciclo reversibile. Consideriamo quindi una macchina che operi tramite una trasformazione ciclica irreversibile.
Non possiamo ovviamente rappresentare questa trasformazione su un piano termodinamico; possiamo, però, conoscere sia il calore assorbito e ceduto dal ciclo reale, sia le temperature delle sorgenti, al limite di numero infinito, che scambiano calore con il ciclo reale.
Potremo pertanto tracciare n cicli di Carnot operanti tra le sorgenti che scambiano calore con il ciclo reale.
Dal teorema di Carnot per ogni ciclo iesimo ricaviamo che il rendimento del ciclo di Carnot sarà superiore a quello del ciclo reale. Potremo pertanto scrivere che:

$$1 - \frac{\left|Q_2^{(i)}\right|}{Q_1^{(i)}} < 1 - \frac{T_2^{(i)}}{T_1^{(i)}} \tag{5-44}$$

Semplificando la (5-44) si giunge a:

$$\frac{\left|Q_2^{(i)}\right|}{T_2^{(i)}} > \frac{Q_1^{(i)}}{T_1^{(i)}} \tag{5-45}$$

Ed infine con operazioni analoghe a quelle viste per il ciclo reversibile si arriva a concludere che:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \tag{5-46}$$

Combinando assieme la (5-46) e la (5-41) si giunge ad esprimere quella che è definita come "**Disuguaglianza di Clausius**".

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \tag{5-47}$$

dove il segno di eguaglianza vale per le trasformazioni cicliche reversibili o almeno internamente reversibili, mentre la disuguaglianza vale per le trasformazioni cicliche irreversibili.
Bisogna porre attenzione alla temperatura che considero nell'espressione (5-47).

- Se la trasformazione è irreversibile la temperatura è quella delle sorgenti (e non potrebbe essere altra per come abbiamo ricavato la disuguaglianza).

- Se la trasformazione è reversibile per la stessa definizione di reversibilità posso prendere la temperatura delle sorgenti o del sistema (che coincidono).
- Se la trasformazione è internamente reversibile devo considerare la temperatura del sistema.

Dalla disuguaglianza di Clausius si ricava un importante relazione che afferma che data una trasformazione qualunque che congiunga lo stato termodinamico 1 allo stato 2, si ha che:

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \tag{5-48}$$

dove i simboli hanno il significato appena visto e il segno di uguaglianza vale per le trasformazioni reversibili mentre la disuguaglianza vale per le trasformazioni irreversibili.
La (5-48) può essere riscritta anche come:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_{irr} \tag{5-49}$$

dove
ΔS_{irr} è la produzione di entropia dovuta ai fenomeni irreversibili.

Se consideriamo un sistema adiabatico in base alla (5-48) possiamo scrivere che:

$$S_2 - S_1 \geq 0 \tag{5-50}$$

Da questa relazione ricaviamo due osservazioni importanti.

1. Se la trasformazione adiabatica è reversibile essa è anche isoentropica.
2. Essendo l'universo un sistema isolato ed essendo, per l'enunciato di Clausius, le trasformazioni spontanee irreversibili, per esse varrà il segno di disuguaglianza.

Possiamo, pertanto, dare un altro enunciato del secondo principio:
Qualunque trasformazione spontanea comporta un aumento di entropia dell'universo.
Prima di chiudere questo paragrafo possiamo fare ancora un osservazione molto importante sul lavoro ottenibile da un ciclo termodinamico qualunque.
Se immaginiamo un ciclo qualunque, per esempio quello che fa funzionare il motore della nostra automobile, possiamo sempre considerare che esso funzioni tra una temperatura massima, che nel nostro esempio sarà data dalla temperatura massima che otteniamo in camera di combustione, e una temperatura minima coincidente con quella ambiente. In definitiva è lo stesso procedimento che abbiamo utilizzato per dimostrare la disuguaglianza di Clausius.
Dalla definizione di rendimento di primo principio si ricava che il lavoro vale:

$$L = \eta\, Q_1 \tag{5-51}$$

Essendo il rendimento del ciclo di Carnot che opera tra la temperatura massima T_1 e quella ambiente T_0, il massimo rendimento possibile si ottiene che il massimo lavoro ottenibile vale:

$$L_{\max} = Q_1\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) \tag{5-52}$$

Si vede immediatamente che a parità di calore assorbito e fissata la temperatura ambiente, riesco ad ottenere più lavoro se il calore viene estratto a temperatura più alta. Da questa osservazione si vede che vi è una degradazione dell'energia, intesa come minor capacità di ottenere lavoro, con l'abbassarsi della temperatura. Anche questo è un altro modo di vedere il secondo principio.
Tornando a considerare il motore della nostra automobile è evidente, per quanto abbiamo visto, che il lavoro realmente ottenuto sarà più piccolo di quello massimo esprimibile con la (5-52). Si può dimostrare che il lavoro perduto, differenza tra il lavoro massimo ottenibile, $L_{\max}$, e il lavoro, L, effettivamente ottenuto nel ciclo vale:

$$L_{\max} - L = T_0 \Delta S_{irr} \tag{5-53}$$

5.5 *Bilancio dell'entropia*

Nei paragrafi precedenti abbiamo visto che è possibile definire la variabile di stato entropia e che ad ogni trasformazione reale è associata una produzione di entropia legata alla presenza di fenomeni irreversibili. Ovviamente non è possibile valutare direttamente l'incremento di entropia dovuto alle irreversibilità in quanto il fenomeno non è quasi statico. D'altronde se noi conosciamo lo stato iniziale e finale della trasformazione, ammesso che questi siano stati di equilibrio, posso valutare la differenza dell'entropia tra questi due stati, considerando una qualunque trasformazione reversibile che li congiunga. Allora applicando un equazione di bilancio per l'entropia potrei valutare la produzione di entropia legata alle irreversibilità.
A seconda che il sistema sia chiuso od aperto cambia l'equazione di bilancio.

5.5.1 Bilancio entropico nei sistemi chiusi

Consideriamo un sistema chiuso che scambi calore con n sorgenti di calore ognuna ad una data temperatura T_i. Definiamo 1 lo stato iniziale della trasformazione e 2 lo stato finale. Gli stati 1 e 2 sono stati di equilibrio.
Applicando la (5-49) giungiamo alla relazione:

$$S_2 - S_1 = \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} + \Delta S_{irr} \tag{5-54}$$

Molto spesso nei sistemi chiusi ci si riferisce all'unità di massa; pertanto la (5-54) può essere scritta in termini specifici.

$$s_2 - s_1 = \sum_{i=1}^{n} \frac{q_i}{T_i} + \Delta s_{irr} \tag{5-55}$$

Esempio 5-2

Due sorgenti termiche, una alla temperatura di 282 ^oC e l'altra alla temperatura di 5 ^oC, vengono poste a contatto. Se lo scambio termico tra queste due sorgenti è di 100 *kJ*, quale è la variazione totale di entropia del processo?

Svolgimento

La trasformazione è irreversibile in quanto ho un trasferimento di calore tramite un salto finito di temperatura.
Possiamo applicare l'equazione (5-55) tenendo conto che S_2-S_1 è uguale a 0 in quanto, essendo le due sorgenti termiche a contatto, il sistema posto tra loro ha massa nulla.

$$\Delta S_{irr} = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} = 100 \cdot \left(-\frac{1}{282 + 273{,}15} + \frac{1}{5 + 273{,}15} \right) = 0{,}18 \frac{kJ}{K}$$

5.5.2 Bilancio entropico nei sistemi aperti

Consideriamo il sistema aperto generico rappresentato in Figura 5-8.

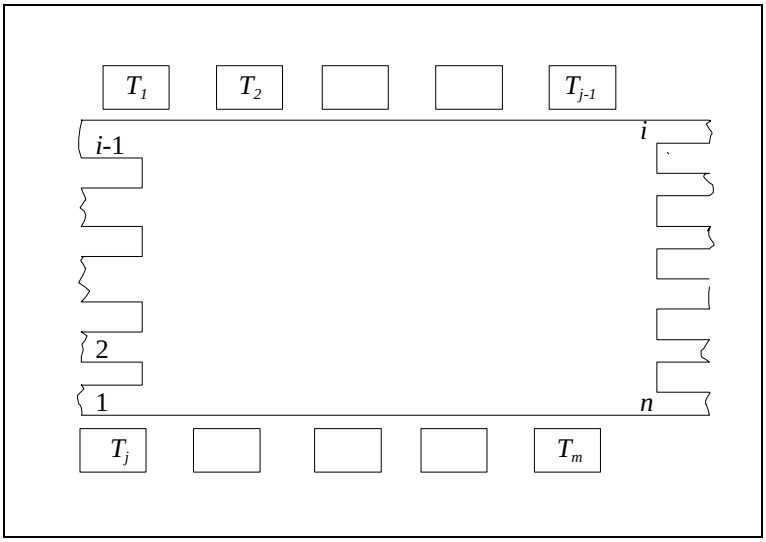

Figura 5-8: Sistema aperto

Con un procedimento analogo a quelli visti per ricavare la legge di conservazione della massa e il primo principio per i sistemi aperti si giunge alla relazione:

$$\sum_{i=1}^{n} \dot{m} s_i + \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\int_V \rho s dV \right) = \sum_{j=1}^{m} \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \dot{S}_{irr} \qquad (5\text{-}56)$$

dove i simboli hanno l'usuale significato a parte il tempo indicato con τ per non confonderlo con il simbolo della temperatura espressa in gradi Celsius.
In condizioni di stazionarietà la (5-27) si semplifica nella:

$$\sum_{i=1}^{n} \dot{m} s_i = \sum_{j=1}^{m} \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \dot{S}_{irr} \qquad (5\text{-}57)$$

6 SOSTANZE OMOGENEE

6.1 *Introduzione*

Nel primo capitolo abbiamo visto, applicando la regola delle fasi, che per definire lo stato termodinamico di una sostanza omogenea (cioè un unico componente chimico) abbiamo bisogno al massimo di tre coordinate termodinamiche. Il numero delle coordinate cala all'aumentare delle fasi presenti.
È possibile pertanto costruire dei diagrammi tridimensionali su cui rappresentare gli stati della materia.
Possiamo dividere le sostanze omogenee in due gruppi: quelle che solidificando diminuiscono di volume e quelle che invece aumentano di volume.
Al primo gruppo appartengono quasi tutte le sostanze; nel secondo gruppo troviamo fondamentalmente l'acqua con poche altre sostanze quali il bismuto, l'antimonio e il gallio.
In Figura 6-1 e 6-2 sono rappresentate le superfici p-v-T per le sostanze pure.

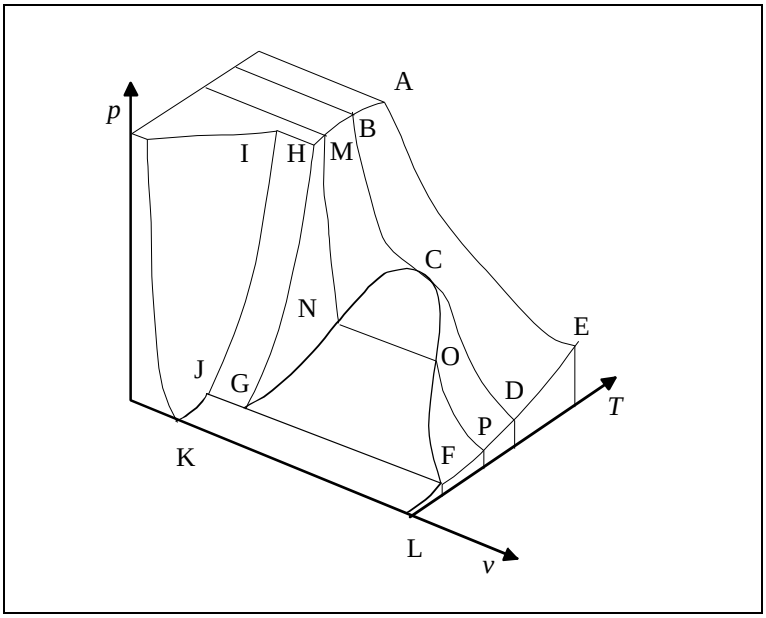

Figura 6-1: Superficie p-v-T per una sostanza pura che solidificando diminuisce di volume

La superficie *p-v-T* è caratterizzata da diverse zone.
Ci sono tre regioni caratterizzate dalla presenza di un'unica fase (solida, liquida, gassosa). In queste regioni lo stato fisico è determinato dalla conoscenza di due variabili di stato indipendenti, mentre la terza viene determinata con la funzione di stato, o direttamente dal diagramma che ne è la rappresentazione grafica.
Sul diagramma sono poi visibili le superfici che rappresentano le zone di cambiamento di stato.
In queste zone sono presenti contemporaneamente due fasi in equilibrio
Uno stato termodinamico su queste superfici viene determinato dalla conoscenza di un'unica variabile di stato.
La superficie G-J-I-H rappresenta la zona in cui avviene il cambiamento di fase tra solido e liquido.
La superficie K-L-F-J rappresenta la zona in cui avviene il cambiamento di fase tra solido e gas.

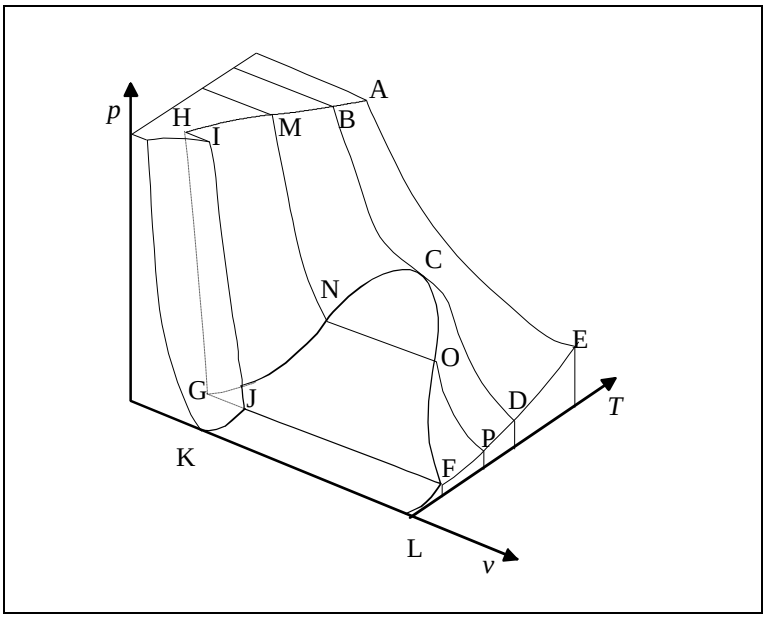

Figura 6-2: Superficie p-v-T per una sostanza pura che solidificando aumenta di volume

La superficie G-J-F-C rappresenta la zona in cui avviene il cambiamento di fase tra liquido e gas.
Vi sono, poi, alcune linee caratteristiche.
La linea G-J-F rappresenta il punto triplo. Su questa linea sono presenti contemporaneamente lo stato solido, quello liquido e quello gassoso. Questa condizione è rappresentata da una linea in quanto possiamo avere infinite composizioni massiche diverse.
La linea G-C è definita curva del liquido saturo o curva limite inferiore. I punti su questa linea rappresentano stati in cui la sostanza è ancora allo stato liquido, prima di iniziare ad evaporare.
La linea C-F è definita curva del vapore saturo secco o curva limite superiore. I punti su questa linea rappresentano stati in cui la sostanza è ormai tutta evaporata.
Il punto C è definito punto critico. In questo punto vi è il passaggio dallo stato liquido a quello gassoso senza la zona di coesistenza delle due fasi.
Le linee M-N-O-P, B-C-D, A-E, rappresentano delle isoterme.
Analizzando l'isoterma M-N-O-P si vede che nella zona di passaggio di fase tra liquido e gas il tratto N-O è anche isobaro; quindi l'unica variabile è il volume specifico, come ci attendevamo dalla regola delle fasi.
L'isoterma B-C-D è definita isoterma critica. Il tratto B-C rappresenta la separazione tra il liquido e il gas. Sul punto critico è presente un flesso. Oltre il punto critico la materia si trova allo stato gassoso sia sopra, sia sotto la curva.
Qualcuno definisce vapore surriscaldato un gas che si trova ad una temperatura inferiore di quella critica. In realtà da un punto di vista fisico non vi è alcuna differenza tra un gas ed un vapore saturo, per cui è una distinzione che non ha alcun senso e che oltretutto può creare confusione. Purtroppo in qualche caso continueremo ad usarla poiché è entrata nel linguaggio tecnico.
Se osserviamo l'isoterma A-E vediamo che rispetto a quelle a temperatura inferiore non presenta alcun punto di flesso. Ciò è avvertibile per una temperatura $T > 2\ T_c$. Sopra l'isoterma $T = 2\ T_c$ parleremo di gas perfetti. Il significato e lo studio delle leggi dei gas perfetti lo affronteremo nel prossimo capitolo.

6.2 *Proiezioni (p,T) e (p,v)*

La lettura di un diagramma tridimensionale non è, né facile, né agevole. Per questo motivo si preferisce proiettare la superficie tridimensionale su dei piani termodinamici bidimensionali.
Delle tre proiezioni possibili si utilizzano di solito quelle (p,T) e (p,v).
In figura 6-3 sono rappresentate le proiezioni sui piani (p,T) e (p,v) per le sostanze che solidificando aumentano di volume mentre in figura 6-4 sono rappresentate le stesse proiezioni per le sostanze che solidificando diminuiscono di volume.

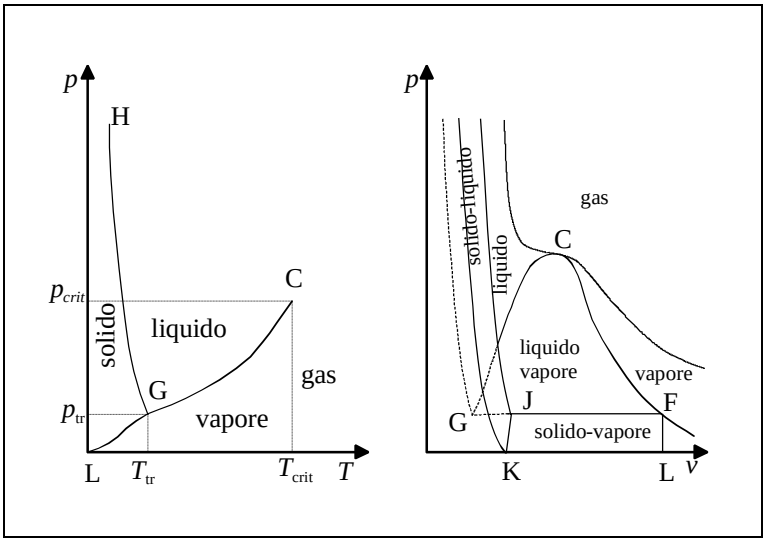

Figura 6-3: Proiezioni (p,T) e (p,v) per sostanze che solidificando aumentano di volume

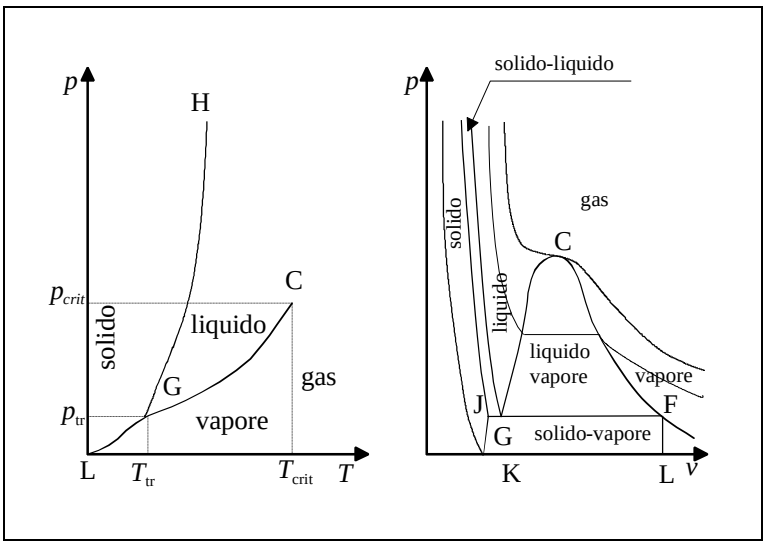

Figura 6-4: Proiezioni (p,T) e (p,v) per sostanze che solidificando diminuiscono di volume

Soffermiamoci un istante solo sul diagramma (p,T), in quanto lo studio del piano (p,v), molto importante dal punto di vista tecnico, lo affronteremo nel prossimo paragrafo.
In questa proiezione le superfici che rappresentano la zona di un cambiamento di fase degenerano in una linea. La linea L-G rappresenta le coppie di valori di pressione e temperatura possibili quando avviene una sublimazione (passaggio dallo stato solido a quello gassoso).
La linea G-H è formata dai valori di pressione e temperatura possibili durante una solidificazione, mentre la linea G-C rappresenta la zona della vaporizzazione.
La linea del punto triplo degenera nel punto G; il punto C rappresenta, invece, il punto critico.

La comodità di questo diagramma risiede nel fatto che è possibile leggere immediatamente i valori della pressione e temperatura che competono ad un cambiamento di fase.
Questi diagrammi,però, non si prestano bene ad un analisi tecnica in quanto non compare il volume specifico, grandezza fondamentale per il dimensionamento degli impianti tecnici.
In tabella 6-1 sono riportati i valori di pressione e temperatura del punto triplo di alcune sostanze.

Sostanza	p_T [bar]	T_T [K]
H_2	0,0680	13,81
N_2	0,1253	63,18
O_2	0,0015	54,36
H_2O	0,0061	273,16
CO_2	5,1700	216,48
NH_3	0,0610	195,49
CH_4	0,1172	90,68
R134a	0,0039	169,85

Tabella 6-1: Valori della pressione e della temperatura al punto triplo.

6.3 *Il diagramma termodinamico (p,v)*

Il piano termodinamico (*p,v*) fu utilizzato per primo da Clapeyron. È molto utile per rappresentare almeno qualitativamente, i cicli delle macchine volumetriche e per valutare le proprietà della materia .
In Figura 6-5 è rappresentato il diagramma (*p,v*) semplificato, in cui non compare la zona riguardante lo stato solido, in quanto non riveste una particolare importanza per le applicazioni tecniche che tratteremo in questo corso.
In questa figura si vede l'andamento delle curve che delimitano la zona di cambiamento di fase tra liquido e vapore. L'insieme della curva limite inferiore e di quella superiore viene chiamato anche campana di Andrews.
Si può osservare che la zona del liquido è molto stretta. Nei diagrammi che usualmente si trovano in letteratura questo fatto non è evidente in quanto si dilata la scala dei volumi proprio per rendere più leggibili le proprietà termodinamiche della fase liquida.
Il fatto che la zona della fase liquida sia molto stretta comporta che, sia le isoterme, sia la curva limite inferiore abbiano un andamento pressoché isocoro, almeno fino ad una pressione pari a circa lo 66% della pressione critica. Questo fatto ci risulterà molto utile per la determinazione delle proprietà termodinamiche dello stato liquido.
Nella pratica impiantistica il diagramma (*p,v*) non è molto utilizzato in quanto, a causa della grande variazione di volume specifico che subisce una sostanza passando dallo stato liquido a quello solido, ci si trova costretti ad utilizzare una scala non lineare per le ascisse. In tal modo si perde il vantaggio rappresentato dal fatto che le aree sono proporzionali al lavoro di volume (ovviamente se la trasformazione è reversibile).

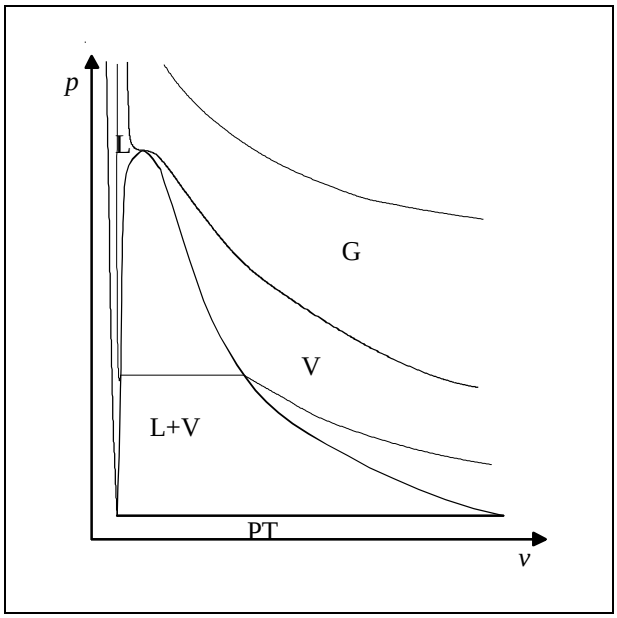

Figura 6-5: Diagramma (*p*,*v*) semplificato.

In Tabella 6-2 sono riportate la pressione e la temperatura del punto critico di alcune sostanze.

Sostanza	p_c [*bar*]	T_c [*K*]
O_2	50,7	154,4
N_2	33,9	126,1
H_2O	221,2	647,3
CH_4	46,4	191,1
CO	34,9	132,8
CO_2	73,8	304,4
NH_3	112,7	405,6
H_2	13,0	33,2
He	2,29	5,18
R134a	40,56	374,18

Tabella 6-2: Pressione e temperatura critici di alcune sostanze

6.4 *Determinazione delle proprietà termodinamiche del liquido*

In questo e nei prossimi paragrafi ci soffermeremo su come calcolare il valore dell'energia interna dell'entalpia e dell'entropia per una sostanza.
Per la simbologia ci riferiremo alla Figura 6-6.
Il primo problema che dobbiamo risolvere è quello di stabilire uno stato di riferimento in cui azzerare le energie specifiche e l'entropia specifica.
Dall'equazione (2-19) si vede che l'energia interna e l'entalpia non possono essere contemporaneamente nulle a causa del termine $p\,v$, mentre non abbiamo alcuna limitazione sulla scelta dello 0 per l'entropia.

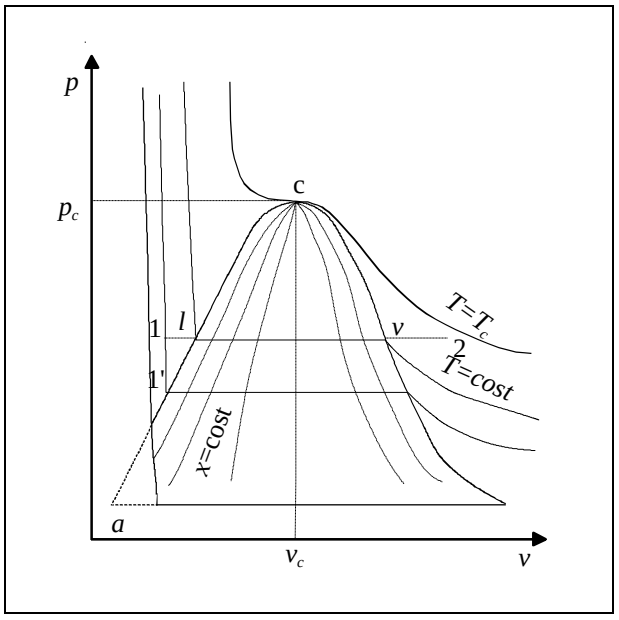

Figura 6-6: Principali trasformazioni sul piano (*p*,*v*)

Sembrerebbe logico scegliere il punto triplo come stato di riferimento. Nella pratica, però, molti fluidi sono utilizzati in condizioni molto lontane da quelle del punto triplo. Per questo motivo non esiste uno stato di riferimento univoco per tutte le sostanze.
Per l'acqua, che è una delle sostanze più utilizzate in campo tecnico a causa delle sue caratteristiche chimico-fisiche e del suo basso costo, si utilizza il punto triplo.
Per l'aria e tutte le altre sostanze che siamo abituati a considerare gassose, in quanto alle condizioni ambientali si trovano in stati termodinamici molto lontani dalla curva limite superiore, lo stato di riferimento si sceglie a $t = 0\ ^oC$ e $p = 1{,}013\ bar$.
Per i fluidi frigorigeni di solito si scelgono come valori dello stato di riferimento quelli di saturazione alla temperatura di $t = -40\ ^oC$. Per condizioni di saturazione intendiamo la pressione e la temperatura in cui un liquido incomincia a vaporizzare. Per ogni fluido frigorigeno, quindi, varia la pressione dello stato di riferimento.
La scelta di azzerare l'energia interna o l'entalpia alle condizioni dello stato di riferimento dipende dal tipo di applicazione.
I fisici e i chimici, che di solito ragionano su sistemi chiusi, azzerano l'energia interna; nei problemi tecnici, in cui i sistemi sono normalmente schematizzabili come sistemi aperti si preferisce considerare nulla l'entalpia.
Fatte queste precisazioni cerchiamo di valutare i valori di queste tre grandezze per lo stato liquido.
Parlando di una sostanza della quale ci interessano le sue caratteristiche allo stato liquido, considereremo il punto triplo come stato di riferimento.
Come abbiamo dimostrato nel paragrafo 2-4, per un liquido, che possiamo considerare, almeno in condizioni lontane da quelle critiche, incomprimibile, i valori dei calori specifici a volume costante e pressione costante sono uguali e pari al calore specifico del liquido c_l.
Consideriamo, ora, il punto 1', posto sulla curva limite inferiore (vedi Figura 6-6).
Per questo punto possiamo scrivere che:

$$u_{1'} = u_a + \int_a^{1'} c_l \, dt - \int_a^{1'} p \, dv \qquad (6\text{-}1)$$

$$h_{1'} = h_a + \int_a^{1'} c_l \, dt + \int_a^{1'} v \, dp \qquad (6\text{-}2)$$

$$s_{1'} = s_a + \int_a^{1'} \frac{\delta q}{T} = s_a + \int_a^{1'} c_l \frac{dt}{T} \qquad (6\text{-}3)$$

Ricordandosi che la curva limite inferiore alle pressioni lontane dalla critica è quasi un isocora si vede che l'integrale $\int_a^{1'} p\,dv$ può essere considerato con buona approssimazione nullo.

D'altro canto in condizioni lontane da quelle critiche il volume specifico è molto piccolo; pertanto anche l'integrale $\int_a^{1'} v\,dp$ può essere considerato nullo entro le precisioni richieste dai calcoli tecnici.

Inoltre nelle condizioni di punto triplo, come si può vedere dalla Tabella 6-1, il termine $v\,p$ è trascurabile. Pertanto le (6-1), (6-2) e (6-3), divengono:

$$u_{1'} \approx h_{1'} \approx c_l\left(T_{1'} - T_a\right) \qquad (6\text{-}4)$$

$$s_{1'} \approx c_l \ln \frac{T_{1'}}{T_a} \qquad (6\text{-}5)$$

Il segno di circa uguale che compare nella (6-5) dipende dal fatto che non è detto che il c_l sia costante con la temperatura. Nella (6-4) se c_l varia linearmente, o quasi linearmente, con la temperatura possiamo utilizzare la sua media ed ottenere un risultato esatto. Nella (6-5) questo non è possibile in quanto l'espressione è logaritmica; se c_l non è sensibilmente dipendente dalla temperatura commetteremo un errore accettabile per i nostri calcoli.

Consideriamo ora il punto, 1, che non si trova sulla curva limite inferiore. Per calcolare le sue proprietà termodinamiche ci riferiamo alle proprietà calcolate per il punto posto sulla curva limite inferiore che abbia la stessa temperatura.

Ricordando che in fase liquida le isoterme sul piano di Clapeyron quasi coincidono con le isocore e che il volume specifico è circa costante, possiamo scrivere che:

$$u_1 = u_{1'} - \int_{1'}^{1} p\,dv \approx u_{1'} \qquad (6\text{-}6)$$

$$h_1 = h_{1'} + \int_{1'}^{1} v\,dp \approx h_{1'} + v\left(p_1 - p_{1'}\right) \qquad (6\text{-}7)$$

$$s_1 = s_{1'} \qquad (6\text{-}8)$$

Da queste relazioni si vede che conoscendo i valori delle grandezze termodinamiche sulla curva limite si conoscono anche quelle di tutti i punti posti sulla stessa isoterma.

Verifichiamo quanto affermato con i valori dell'acqua, che è sicuramente il fluido più utilizzato.

Allo punto triplo il prodotto pv vale circa $6{,}1\ 10^{-4}\ \frac{kJ}{kg}$. Quindi supporre anche l'entalpia nulla è un approssimazione più che accettabile.

Confrontando le tabelle si vede che la variazione di volume specifico nel campo di pressioni usualmente utilizzato nei processi tecnici (da 1 a 100 bar) è dell'ordine del 0,4 – 0,5 % al variare dell'isoterma.

6.5 *Determinazione delle proprietà termodinamiche del vapore saturo*

Definiamo una nuova variabile che ci risulterà fondamentale nello studio dei sistemi in cambiamento di fase.

Mentre il sistema vaporizza, la massa totale rimane costante; quella che varia è la percentuale del vapore rispetto a quella del liquido.

Definiremo, pertanto, titolo del vapore, *x*, il rapporto tra la massa del vapore, m_v, e la massa totale, *m*, somma della massa del vapore e di quella del liquido, m_l.

$$x = \frac{m_v}{m_l + m_v} \tag{6-9}$$

Il titolo varia da 0, sulla curva limite inferiore, ad 1 sulla curva limite superiore.
In Figura 6-6 sono tracciate le curve isotitolo. Il loro tracciamento è estremamente semplice: basta dividere le isoterme all'interno della campana di Andrews in parti uguali e congiungere questi punti al punto critico.
Definiamo, poi, calore latente di evaporazione, *r*, il calore che si deve fornire per far passare un chilogrammo di sostanza dalle condizioni di liquido saturo (punto *l* in Figura 6-6), a quello di vapore saturo secco (punto *v*).
Date queste definizioni, ricaveremo le formule necessarie a valutare i valori delle varie grandezze termodinamiche.
Ricaviamo per prima la formula per valutare il volume specifico in un punto x all'interno della campana di Andrews. Per le altre grandezze il procedimento sarà analogo.
Il volume V_x è pari alla somma del volume che occupa il liquido nelle condizioni termodinamiche del punto x più il volume del vapore nelle medesime condizioni.

$$V_x = V_{lx} + V_{vx} \tag{6-10}$$

Ricordando che in generale

$$V = v\, m \tag{6-11}$$

Possiamo riscrivere la (6-10) tenendo conto della (6-11) e otteniamo:

$$v_x m = v_l m_{lx} + v_v m_{vx} \tag{6-12}$$

dove v_l e v_v sono i volumi specifici del liquido e del vapore alla pressione e temperatura in cui avviene il cambiamento di fase (definite anche pressione e temperatura di saturazione).
Dividendo tutto per la massa totale e tenendo conto della definizione di titolo del vapore ricaviamo la:

$$v_x = v_l(1 - x) + v_v x \tag{6-13}$$

Riordinando la (6-13) si ottiene

$$v_x = v_l + x v_d \tag{6-14}$$

dove:

$$v_d = v_v - v_l \tag{6-15}$$

In modo analogo possiamo definire l'energia interna specifica in qualunque punto interno alla zona di cambiamento di fase:

$$u_x = u_l + x u_d \tag{6-16}$$

dove

$$u_d = u_v - u_l \tag{6-17}$$

Se ricordiamo che la trasformazione durante il cambiamento di fase, oltre ad essere un'isoterma, è anche un isobara, applicando il primo principio, ricaviamo che

$$h_d = h_v - h_l = r \tag{6-18}$$

dove:

r è il calore necessario per evaporare un chilogrammo di liquido, definito calore latente di evaporazione

Pertanto

$$h_x = h_l + x\,h_d = h_l + x\,r \tag{6-19}$$

e

$$s_x = s_l + x\frac{q_{lv}}{T_s} = s_l + x\frac{r}{T_s} \tag{6-20}$$

dove:

q_{lv} è il calore assorbito durante il cambiamento di fase per passare dallo stato liquido in condizioni di saturazione allo stato vapore nelle medesime condizioni.

T_s è la temperatura di saturazione

I valori delle proprietà termodinamiche delle sostanze allo stato di liquido saturo e di vapore saturo sono riportate in apposite tabelle, sia in funzione della temperatura di saturazione, sia della pressione di saturazione.

Nelle tabelle 6-3 e 6-4 sono riportate le proprietà termodinamiche dell'acqua per alcune temperature e pressioni di saturazione.

T_s [^oC]	p_s [bar]	v_l [m^3/kg]	v_v [m^3/kg]	u_l [kJ/kg]	u_d [kJ/kg]	u_v [kJ/kg]	h_l [kJ/kg]	h_d [kJ/kg]	h_v [kJ/kg]	s_l [kJ/kgK]	s_d [kJ/kgK]	s_v [kJ/kgK]
0,01	$6{,}11\ 10^{-3}$	0,0010	206,136	0,00	2375,3	2375,3	0,01	2501,3	2501,4	0,0000	9,1562	9,1562
50	0,12349	0,0012	12,032	209,32	2234,2	2443,5	209,33	2382,7	2592,1	0,7038	7,3725	8,0763
100	1,0135	0,0010	1,6729	418,94	2087,6	2506,5	419,04	2257,0	2676,1	1,3069	6,0480	7,3549
150	4,758	0,0011	0,3928	631,68	1927,9	2559,5	632,20	2114,3	2746,5	1,8418	4,9960	6,8379
200	15,538	0,0012	0,1274	850,65	1744,7	2595,3	852,45	1940,7	2793,2	2,3309	4,1014	6,4323
250	39,73	0,0013	0,0501	1080,4	1522,0	2602,4	1085,4	1716,2	2801,5	2,7927	3,2802	6,0730
300	85,81	0,0014	0,0218	1332,0	1231,0	2563,0	1344,0	1404,9	2749.0	3,2534	2,4511	5,7045
350	165,13	0,0017	0,0088	1641,9	776,6	2418,4	1670,6	893,4	2563,9	3,7777	1,4225	5,2112
374,136	220,9	0,0032	0,0032	2029,6	0	2029,6	2099,3	0	2099,3	4,4298	0	4,4298

Tabella 6-3: Proprietà termodinamiche dell'acqua in evaporazione in funzione della T_s

p_s [*bar*]	T_s [^oC]	v_l [m^3/kg]	v_v [m^3/kg]	u_l [*kJ/kg*]	u_d [*kJ/kg*]	u_v [*kJ/kg*]	h_l [*kJ/kg*]	h_d [*kJ/kg*]	h_v [*kJ/kg*]	s_l [*kJ/kgK*]	s_d [*kJ/kgK*]	s_v [*kJ/kgK*]
6,1113 10^{-3}	0,010	0,0010	206,136	0,00	2375,3	2375,3	0,01	2501,3	2501,4	0,0000	9,1562	9,1562
1,00	99,63	0,0010	169,40	417,4	2088,7	2506,1	417,5	2258,0	2675,5	1,3026	6,0568	7,3594
5,00	151,9	0,0011	0,3749	639,7	1921,6	2561,2	640,2	2108,5	2748,7	1,8607	4,9606	6,8213
10,0	179,9	0,0011	0,1944	761,68	1822,0	2583,6	762,8	2015,3	2778,1	2,1387	4,4478	6,5865
50,0	263,0	0,0013	0,0394	1147,8	1449,3	2597,1	1154,2	1640,1	2794,3	2,9202	3,0532	5,9734
100	311,1	0.0015	0,0180	1393,0	1151,4	2544,4	1407,6	1317,1	2724,7	3,3596	2,2544	5,6141
150	342,2	0,0017	0,0103	1585,6	869,8	2455,4	1610,5	1000,0	2610,5	3,6848	1,6249	5,3098
200	365,8	0,0020	0,0058	1785,6	507,5	2293,0	1826,3	583,4	2409,7	4,0139	0,9130	4,9269
220,9	374,1	0,0032	0,0032	2029,6	0	2029,6	2099,3	0	2099,3	4,4298	0	4,4298

Tabella 6-4: Proprietà termodinamiche dell'acqua in evaporazione in funzione della p_s

6.6 *Equazione di Clapeyron*

Cerchiamo, ora, di ricavare una relazione che leghi il calore latente alle altre grandezze termodinamiche.
Questa relazione potrebbe essere ricavata in termini più generali partendo dalle equazioni di Maxwell, che noi non abbiamo visto. Questo approccio sarebbe generale e permetterebbe di comprendere che l'equazione di Clapeyron vale in generale, quindi non solo nel caso di evaporazione, ma anche in quello della solidificazione.
Noi utilizzeremo una strada più semplice, anche se meno generale.
Consideriamo un cambiamento di fase da liquido a vapore. Immaginiamo un ciclo di Carnot infinitesimo che operi tra la temperatura *T* e quella *T-dT* (vedi la Figura 6-7).

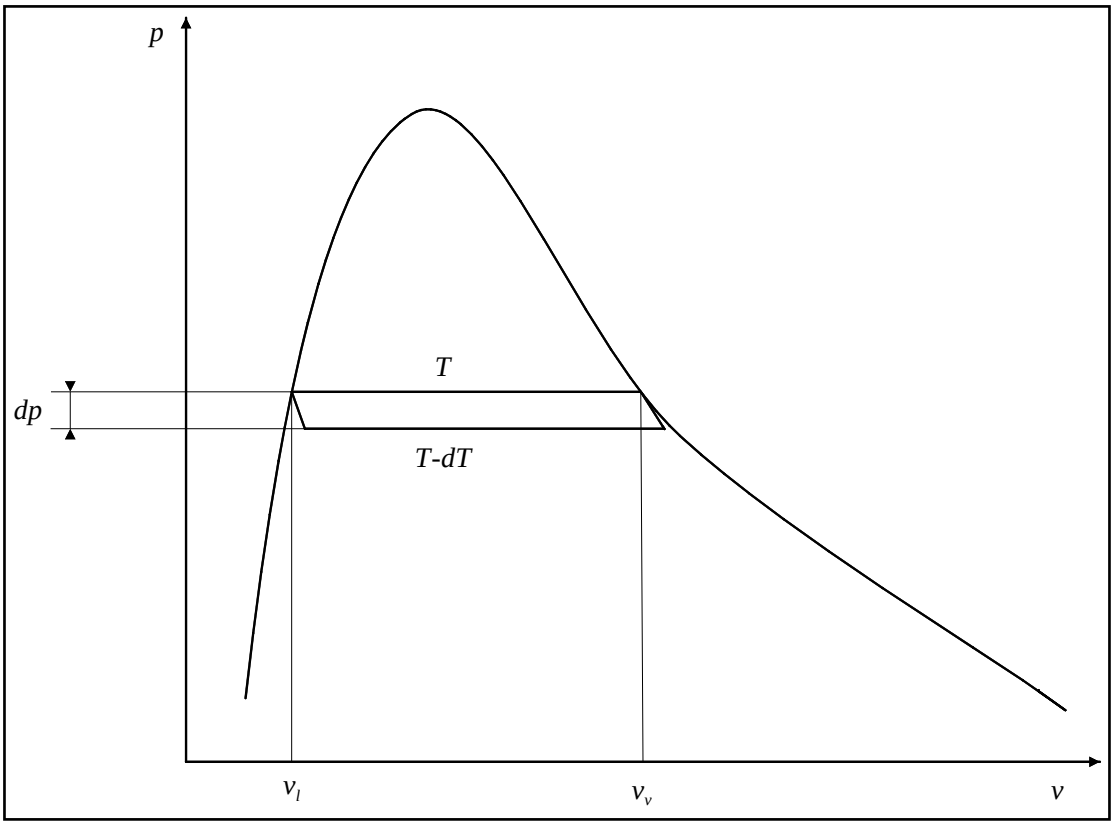

Figura 6-7: Ciclo di Carnot infinitesimo

Ricordando che il rendimento di un ciclo di Carnot vale in generale:

$$\eta_C = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \tag{6-21}$$

possiamo scrivere nel nostro caso:

$$\eta_C = \frac{dQ}{Q} = \frac{dL}{Q} = \frac{dT}{T} \tag{6-22}$$

Il lavoro di un ciclo (in questo caso infinitesimo) in un piano p-v coincide con l'area racchiusa. Quindi, a meno di infinitesimi di ordine superiore, nel nostro caso è uguale a:

$$dL \cong dp\left(v_v - v_l\right) \tag{6-23}$$

Ricordando che nel ciclo considerato il calore Q assorbito coincide con il calore latente di evaporazione r, sostituendo la (6-23) nella (6-22), si ottiene:

$$\frac{dp\left(v_v - v_l\right)}{r} = \frac{dT}{T} \tag{6-24}$$

ed esplicitando r, si ottiene l'equazione di Clapeyron:

$$r = \frac{dp}{dT} T\left(v_v - v_l\right) \tag{6-25}$$

Dalla relazione (6-25) si vede che, poiché durante una vaporizzazione r deve essere positivo e il volume differenziale v_v-v_l è positivo, si deve avere $\frac{dp}{dT} > 0$. Questo significa che all'aumentare della temperatura di saturazione aumenta la relativa pressione.
Nel caso della fusione, invece, si presentano 2 casi:

- Se fondendo il volume specifico aumenta, come avviene nella maggior parte delle sostanze, allora deve essere che $\frac{dp}{dT} > 0$. Quindi, un aumento di pressione implica anche un aumento della temperatura di fusione (e anche di solidificazione, perché se è vero che il volume differenziale è negativo lo è anche il calore latente).
- Se, invece, fondendo il volume diminuisce, come accade nell'acqua, allora si ottiene che $\frac{dp}{dT} < 0$. Quindi un aumento di pressione comporta una diminuzione della temperatura di fusione (e di solidificazione).

Per l'acqua, a titolo d'esempio, si riporta un'espressione empirica che lega la pressione di saturazione alla temperatura in un intervallo compreso tra 90 e 250 ^{o}C:

$$p = \left(\frac{t}{100}\right)^4 \tag{6-26}$$

dove:
p è espresso in *bar*

t è espresso in gradi Celsius

6.7 *Determinazione delle proprietà dei vapori surriscaldati*

Riferendoci alla Figura 6-6, possiamo valutare le proprietà termodinamiche del punto 2, posto nella zona dello stato gassoso, considerando l'isobara che passa per quel punto.
Si può scrivere, allora, che:

$$h_2 = h_v + \int_v^2 c_p \, d\,T \tag{6-27}$$

$$s_2 = s_v + \int_v^2 c_p \frac{dT}{T} \tag{6-28}$$

Il valore dell'energia interna si ricava dalla (6-27) noto il valore del volume specifico.
Ovviamente, sia la (6-27), sia la (6-28), sono risolvibili una volta nota la funzione del calore specifico. Per valori di pressione molto al di sotto della pressione critica si può ritenere il calore specifico costante e pertanto la soluzione delle relazioni appena viste diviene molto semplice.
Di solito, però, si ricorre a diagrammi termodinamici come il diagramma (*T*,*s*) o quello (*h*,*s*), che analizzeremo in uno dei prossimi capitoli, in cui compaiono anche le curve relative all'entalpia e all'entropia.

Esempio 6-1

Consideriamo una portata d'acqua di 2 $\frac{kg}{s}$ che entra in una caldaia alle condizioni termodinamiche di $t_1 = 20\ ^oC$ e $p_1 = 5\ bar$. Le condizioni di uscita sono: $x_2 = 0{,}8$ e $p_2 = 5\ bar$.
Supponendo il mantello della caldaia adiabatico e il sistema stazionario, calcolare la potenza termica necessaria.

Svolgimento

Applicando il primo principio, supponendo nulle le variazioni di energia cinetica e potenziale, si ricava:

$$\dot{Q} = \dot{m}\left(h_2 - h_1\right)$$

Nello stato 1 il fluido si trova nello stato liquido, mentre nello stato 2 si trova nelle condizioni di vapore saturo (siamo all'interno della campana di Andrews).

Pertanto h_1 è uguale a:

$$h_1 = ct_1 = 4{,}186 \cdot 20 = 83{,}72\ \frac{kJ}{kg}$$

L'entalpia nel punto 2 vale, invece:

$$h_2 = h_l + x_2 r$$

Dalle tabelle per una pressione di 5 *bar* si ricava:

$$h_l = 640{,}20\,\frac{kJ}{kg}$$

$$r = 2108{,}5\,\frac{kJ}{kg}$$

Quindi

$$h_2 = 640{,}20 + 0{,}8 \cdot 2108{,}5 = 2327{,}0\,\frac{kJ}{kg}$$

E

$$\dot{Q} = 2\left(2327{,}0 - 83{,}72\right) = 4486kW$$

7 GAS PERFETTI

7.1 *Equazione di stato*

Consideriamo un recipiente deformabile in cui sono contenute *n* moli di un certo gas. Definiamo volume molare, $\bar{v}$, il rapporto tra il volume, *V*, del recipiente e il numero di moli in esso contenute.

$$\bar{v} = \frac{V}{n} \tag{7-1}$$

Se facciamo variare la pressione e il volume del recipiente e correliamo i valori misurati, otteniamo la seguente equazione, detta equazione del viriale:

$$p\bar{v} = A\left(1 + \frac{B}{\bar{v}} + \frac{C}{\bar{v}^2} + \frac{D}{\bar{v}^3} + ...\right) \tag{7-2}$$

dove *A, B, C, D,* sono chiamati coefficienti del viriale e dipendono dalla temperatura e dal tipo di gas.
Il termine tra parentesi nella (7-2) assume il nome di fattore di comprimibilità ed è usualmente indicato con *Z*. È possibile trovarlo tabellato, oppure in forma grafica, in funzione del gas e della pressione e temperatura.
Sperimentalmente si vede che facendo tendere a 0 la pressione il prodotto $p\bar{v}$ tende al primo coefficiente del viriale *A*. Questo coefficiente non dipende dalla natura del gas ma solo dalla sua temperatura. Si giunge, pertanto, all'equazione:

$$p\bar{v} = R_0 T \tag{7-3}$$

dove:

R_0 è definita costante universale dei gas e vale 8314,3 $\frac{J}{kmole\,K}$

L'equazione (7-3) è definita equazione di stato per i gas perfetti (o ideali).
La differenza tra il modello rappresentato dai gas ideali e i gas reali risiede nel modo con cui interagiscono le singole molecole tra loro.
In un gas reale il volume disponibile è minore di quello del sistema termodinamico considerato, in quanto le molecole possiedono un loro volume proprio. Inoltre in un gas reale non possiamo trascurare le azioni delle forze generate dalla stessa struttura atomica della sostanza.
Nel modello di gas perfetto, invece, si ritiene che il volume delle molecole sia trascurabile, che non vi siano forze di attrazione e repulsione, che gli eventuali urti tra le molecole siano perfettamente elastici, che le molecole abbiano traiettorie casuali ed ugualmente probabili ed, infine, si suppone che valgano le leggi della meccanica classica. Queste ipotesi portano ad ottenere effettivamente l'equazione (7-3), che avevamo ricavato osservando il fenomeno da "un punto di vista macroscopico".
Il modello di gas perfetto si adatta molto bene alla gran parte delle applicazioni tecniche. Bisogna stare, però, attenti che vi sono alcune applicazioni, anche se non molto comuni, in cui il modello di

gas perfetto non è applicabile. Per esempio, in un giacimento petrolifero, a causa delle alte pressioni e temperature a cui è soggetto il gas, dovremo utilizzare le formule ricavate per i gas reali.
L'equazione (7-3) assume anche altre forme. Se la moltiplichiamo per il numero di moli, *n*, si ottiene:

$$pV = n R_0 T \qquad (7\text{-}4)$$

Se moltiplichiamo e dividiamo il secondo membro della (7-4) per il peso molecolare, μ, ricordando che $m = n\,\mu$, si ottiene:

$$pV = m R T \qquad (7\text{-}5)$$

dove:

R è la costante specifica del gas, pari a $R = \frac{R_0}{\mu} \quad \left[\frac{J}{kg\,K}\right]$. Il suo valore dipende dal gas considerato.

Se dividiamo la (7-5) per la massa, *m*, si giunge alla relazione:

$$pv = RT \qquad (7\text{-}6)$$

o alla analoga:

$$\frac{p}{\rho} = R T \qquad (7\text{-}7)$$

Le relazioni (7-6) e (7-7) sono quelle più utilizzate nello studio dei sistemi aperti.

Esempio 7-1

Calcolare la massa volumica dell'aria, considerato un gas ideale, alle condizioni termodinamiche di $p = 5$ *bar* e $t = 800\ ^oC$, sapendo che la massa molecolare è uguale a 28,97 *kg/kmole*

Svolgimento

La costante dell'aria vale:

$$R = \frac{R_0}{\mu} = \frac{8314{,}3}{28{,}97} = 287{,}0 \quad \frac{J}{kg\,K}$$

Pertanto, applicando la (7-7) ottengo:

$$\rho = \frac{p}{RT} = \frac{5 \cdot 10^5}{287{,}0 \cdot (273{,}15 + 800)} = 1{,}623\,\frac{kg}{m^3}$$

7.2 *Calori specifici di un gas ideale*

Analizzeremo ora il secondo esperimento di Joule.
Consideriamo un recipiente adiabatico riempito di acqua, al cui interno sono presenti due recipienti collegati tramite una valvola. Lo schema dell'impianto è visibile in Figura 7-1.

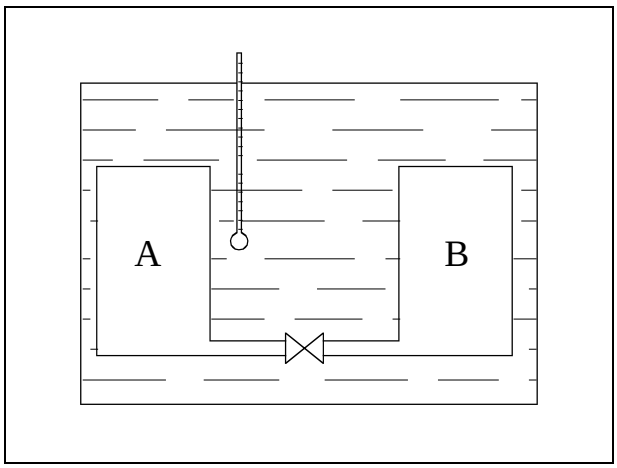

Figura 7-1: Esperienza di Joule.

Nel bagno calorimetrico è immerso un termometro. Nel recipiente A è contenuto un gas in pressione, mentre nel recipiente B si è prodotto il vuoto.
Aprendo la valvola il gas fluirà dal recipiente A a quello B. Quando si ristabiliranno le condizioni di equilibrio noteremo che la temperatura del bagno sarà variata di un certo valore ΔT.
Se ripetiamo l'esperimento più volte abbassando la pressione nel recipiente A, osserveremo che la ΔT tenderà ad annullarsi. Si può quindi ritenere che un gas ideale compiendo una espansione nel vuoto non modifichi la sua temperatura.
Se applichiamo il primo principio alla trasformazione compiuta da un gas ideale ricaveremo che:

$$\Delta u = 0 \tag{7-8}$$

in quanto il calore scambiato tra i recipienti e il calorimetro è nullo, poiché non vi è stata alcuna variazione di temperatura nel bagno calorimetrico, ed anche il lavoro scambiato con l'esterno è nullo in quanto il volume del sistema composto dai due recipienti non si è modificato durante la trasformazione.
Quindi riferendomi al gas perfetto posso scrivere le due seguenti relazioni:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv = 0 \tag{7-9}$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T dp = 0 \tag{7-10}$$

Dato che $dT = 0,\ \ dp \neq 0$ e $dv \neq 0,$ affinché le (7-9) e (7-10) siano vere, dovranno essere verificate le seguenti due relazioni:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \tag{7-11}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{7-12}$$

Si può, quindi, concludere che l'energia interna di un gas perfetto è funzione della sola temperatura e della natura del gas.
Analizziamo ora l'entalpia.
Ricordando la definizione di entalpia vista nel Capitolo 2 possiamo scrivere per i gas perfetti che:

$$h = u(T) + pv \tag{7-13}$$

Grazie all'equazione (7-6) possiamo riscrivere la (7-13) come:

$$h = u(T) + RT \tag{7-14}$$

Quindi anche l'entalpia di un gas perfetto è funzione solo della temperatura.
I calori specifici a volume e pressione costante varranno:

$$c_v = \frac{du}{dT} \tag{7-15}$$

$$c_p = \frac{dh}{dT} \tag{7-16}$$

Quindi con i gas perfetti posso ricavare la variazione di energia interna e di entalpia utilizzando le relazioni appena trovate indipendentemente dal tipo di trasformazione.

Differenziamo, ora, la (7-13). Si ottiene:

$$dh = du + d(pv) \tag{7-17}$$

Pertanto per le relazioni (7-16), (7-15) e (7-6), ricavo:

$$c_p dT = c_v dT + RdT \tag{7-18}$$

Semplificando e riordinando la (7-18), ottengo che:

$$c_p - c_v = R \tag{7-19}$$

Da cui si ricava che per ogni tipo di gas $c_p > c_v$.
Se definiamo k come:

$$k = \frac{c_p}{c_v} \tag{7-20}$$

ricaviamo, risolvendo il sistema tra la (7-19) e la (7-20), che:

$$c_v = \frac{1}{k-1} R \tag{7-21}$$

$$c_p = \frac{k}{k-1} R \tag{7-22}$$

Queste relazioni ci saranno molto utili in seguito.

7.3 *Proprietà termodinamiche dei gas perfetti*

Il calcolo delle proprietà termodinamiche dei gas perfetti è molto semplificato dalle osservazioni viste nel paragrafo precedente.
Noti i calori specifici a volume e pressione costante possiamo scrivere, indipendentemente dalla trasformazione considerata, che:

$$u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1) \tag{7-23}$$

$$h_2 - h_1 = c_p (T_2 - T_1) \tag{7-24}$$

dove 1 e 2 rappresentano gli stati iniziali e finali della trasformazione.
Se i calori specifici non sono costanti possiamo utilizzare i loro valori medi, definiti tramite la seguente relazione:

$$\bar{c} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_1^2 c \, dT \tag{7-25}$$

Per calcolare la variazione entropica tra gli stati 1 e 2 possiamo applicare la definizione di entropia ed il primo principio:

$$ds = \frac{\delta Q}{T} = \frac{du + pdv}{T}$$

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{pdv}{T}$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \tag{7-26}$$

Ragionando in modo analogo, se esprimiamo il primo principio in funzione dell'entalpia, possiamo scrivere che:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \tag{7-27}$$

Integrando la (7-26) e la (7-27), si giunge alle:

$$s_2 - s_1 = c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln \frac{v_2}{v_1} \tag{7-28}$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{7-29}$$

vere a rigore solo se i calori specifici sono costanti. Per fortuna i calori specifici variano poco in campi molto vasti di temperatura; pertanto non si commettono grossi errori utilizzando i valori medi.

Esempio 7-2

Un gas considerato ideale alle condizioni termodinamiche di 2 *bar* e 300 *K* attraversa una valvola. Quale sarà la temperatura del gas in una sezione della tubazione sufficientemente a valle della valvola in cui la pressione è uguale a 1,9 *bar*?

Svolgimento

Nel paragrafo 4.2.3 abbiamo visto che la laminazione è una trasformazione isoentalpica.
Quindi, poiché l'entalpia in un gas ideale dipende solo dalla temperatura:

$$T_2 = 300\ K$$

Esempio 7-3

Calcolare l'entropia dell'aria, considerata un gas perfetto, alle condizioni termodinamiche di 500 *K* e 5 *bar*.

Svolgimento

Prese come condizioni di riferimento T_0 = 273,15 *K* e p_0 = 1 *bar* e considerato il calore specifico medio tra 273,15 K e 500 K uguale a $c_p\,|_{273,15}^{500} = 1{,}04 \frac{kJ}{kg\,K}$ si ottiene:

$$s = 1{,}04 \cdot \ln \frac{500}{273{,}15} - 0{,}287 \ln \frac{5}{1} = 0{,}167 \frac{kJ}{kg\,K}$$

7.4 *Principali trasformazioni dei gas perfetti*

In questo paragrafo analizzeremo il comportamento delle principali trasformazioni termodinamiche considerate reversibili.
Per la determinazione del calore scambiato, del lavoro di volume e del lavoro con deflusso considereremo trascurabili le variazioni di energia cinetica e potenziale.
Introdurremo una nuova trasformazione, che chiameremo politropica, la quale rappresenta una trasformazione generica. Vedremo,quindi che le trasformazioni isocore, isobare, isoterme e isoentropiche, non sono altro che politropiche particolari.

7.4.1 Trasformazioni isocore

L'equazione della trasformazione è la:

$$v = \frac{RT}{p} = \text{cost} \tag{7-30}$$

La variazione entropica tenendo conto della (7-28) vale:

$$s_2 - s_1 = c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \tag{7-31}$$

Il calore scambiato durante la trasformazione è uguale a:

$$dq = du + pdv = du = c_v dT$$

Integrando tra gli stati iniziale e finale si ottiene:

$$q = \bar{c}_v\left(T_2 - T_1\right) \tag{7-32}$$

Il lavoro di volume vale:

$$\int_1^2 pdv = 0 \tag{7-33}$$

Il lavoro con deflusso, supposte nulle le variazioni di energia cinetica e potenziale, vale:

$$l_t = -\int_1^2 vdp = v\left(p_1 - p_2\right) \tag{7-34}$$

7.4.2 Trasformazioni isobare

L'equazione della trasformazione è la:

$$p = \frac{RT}{v} = \text{cost} \tag{7-35}$$

La variazione entropica tenendo conto della (7-29) vale:

$$s_2 - s_1 = c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \tag{7-36}$$

Il calore scambiato durante la trasformazione è uguale a:

$$dq = dh - vdp = dh = c_p dT$$

Integrando tra gli stati iniziale e finale si ottiene:

$$q = \bar{c}_p (T_2 - T_1) \tag{7-37}$$

Il lavoro di volume vale:

$$\int_1^2 p dv = p(v_2 - v_1) \tag{7-38}$$

Il lavoro con deflusso, supposte nulle le variazioni di energia cinetica e potenziale, vale:

$$l_t = -\int_1^2 v dp = 0 \tag{7-39}$$

7.4.3 Trasformazioni isoterme

L'equazione della trasformazione è:

$$pv = \text{cost} \tag{7-40}$$

La variazione entropica, tenendo conto della (7-28) o della (7-29) vale:

$$s_2 - s_1 = R \ln \frac{v_2}{v_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2} \tag{7-41}$$

Per il primo principio in una trasformazione isoterma il calore scambiato, è uguale al lavoro di volume o a il lavoro con deflusso. Pertanto:

$$q = l = \int_1^2 p dv = RT \int_1^2 \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \tag{7-42}$$

$$q = l_t = -\int_1^2 v dp = -RT \int_1^2 \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \tag{7-43}$$

Che il lavoro di volume e quello tecnico fossero uguali, dovevamo aspettarcelo dalla geometria analitica senza neppure calcolare gli integrali. Infatti la curva che rappresenta la trasformazione è un iperbole equilatera e quindi le aree sottese dalla trasformazione sui due assi sono uguali.

7.4.4 Trasformazioni adiabatiche

Le trasformazioni adiabatiche reversibili sono per definizione anche isoentropiche.
Pertanto dalle equazioni (7-28) e (7-29) possiamo scrivere:

$$c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} = 0 \tag{7-44}$$

$$c_p \frac{dT}{T} - R\frac{dp}{p} = 0 \tag{7-45}$$

Dividendo membro a membro la (7-44) e la (7-45) si ottiene la seguente relazione:

$$\frac{dp}{p} = -k\frac{dv}{v} \tag{7-46}$$

dove :

$$k = \frac{c_p}{c_v}$$

Integrando la (7-46) si arriva all'equazione delle trasformazioni isoentropiche.

$$pv^k = \text{cost} \tag{7-47}$$

Applicando la legge dei gas perfetti si modifica la (7-47) nelle:

$$Tv^{k-1} = \text{cost} \tag{7-48}$$

$$pT^{\frac{k}{1-k}} = \text{cost} \tag{7-49}$$

Ovviamente sia la variazione entropica sia il calore scambiato lungo la trasformazione sono nulli.
Il lavoro di volume, sotto le ipotesi di partenza (Δe_c = Δe_p = q = 0) vale, applicando il primo principio:

$$l = \int_1^2 pdv = u_1 - u_2 = c_v\left(T_1 - T_2\right) \tag{7-50}$$

Il lavoro tecnico, sempre sotto le stesse ipotesi, vale:

$$l_t = -\int_1^2 vdp = h_1 - h_2 = c_p\left(T_1 - T_2\right) \tag{7-51}$$

Naturalmente avrei potuto risolvere direttamente gli integrali considerando le proprietà dei gas perfetti. Vediamo di risolvere l'integrale $\int_1^2 vdp$. Nell'altro caso il procedimento è analogo.

$$\begin{aligned}
\int_1^2 vdp &= p_1^{\frac{1}{k}} v_1 \int_1^2 p^{-\frac{1}{k}} dp \\
&= \frac{k}{k-1} p_1^{\frac{1}{k}} v_1 \left(p_2^{\frac{k-1}{k}} - p_1^{\frac{k-1}{k}} \right) \\
&= \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]
\end{aligned}$$

$$\int_1^2 v\,dp = \frac{k}{k-1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \tag{7-52}$$

Analogamente:

$$\int_1^2 p\,dv = \frac{1}{1-k} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \tag{7-53}$$

7.4.5 Trasformazioni politropiche

Le trasformazioni politropiche sono generiche trasformazioni che seguono la legge:

$$pv^n = \text{cost} \tag{7-54}$$

Si può immediatamente rilevare che le trasformazioni appena studiate si possono considerare particolari politropiche. Infatti

Trasformazione isobara	$n = 0$
Trasformazione isocora	$n = \infty$
Trasformazione isoterma	$n = 1$
Trasformazione adiabatica	$n = k$

L'equazione (7-54) è valida, indipendentemente dal fatto che il gas si possa considerare perfetto o meno.
Se il gas si comporta come ideale valgono le relazioni:

$$Tv^{n-1} = \text{cost} \tag{7-55}$$

$$pT^{\frac{n}{1-n}} = \text{cost} \tag{7-56}$$

Per una trasformazione quasi statica il calore scambiato vale:

$$q_{12} = c_v (T_2 - T_1) + \int_1^2 p\,dv \tag{7-57}$$

L'integrale al secondo membro vale:

$$\int_1^2 p\,dv = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{1-n} = \frac{R(T_2 - T_1)}{1-n} \tag{7-58}$$

Ricordando che:

$$R = c_v\,(k - 1) \tag{7-59}$$

e sostituendo la (7-58) e la (7-59) nella (7-57), si ottiene:

$$q = c_v \frac{k-n}{1-n}(T_2 - T_1) \tag{7-60}$$

Posso quindi definire il calore specifico della politropica come:

$$c_n = c_v \frac{k-n}{1-n} \tag{7-61}$$

La variazione entropica, visti i risultati appena ottenuti è uguale a:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 c_n \frac{dT}{T} = c_n \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{7-62}$$

Ed infine:

$$\int_1^2 v dp = \frac{n}{n-1}(p_2 v_2 - p_1 v_1) \tag{7-63}$$

Esempio 7-4

Calcolare la potenza necessaria per comprimere una portata di 100 $\frac{kg}{s}$ di aria, considerata gas ideale, dalle condizioni di aspirazione t_1 = 0 ^oC e p_1= 1 *bar* alla pressione p_2 = 30 *bar* tramite una trasformazione isoterma ed una isoentropica.

Svolgimento

Trasformazione isoterma

Dalla relazione (7-43) si ricava che:

$$P = \dot{m}\, RT \ln \frac{p_1}{p_2} = -100 \cdot 0{,}287 \cdot 273{,}15 \ln \frac{30}{1} = -26663\, kW$$

Trasformazione isoentropica

Dalla relazione (7-52) si ricava:

$$P = -\dot{m} \int_1^2 v dp = -\dot{m} \frac{k}{k-1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]$$

$$P = -100 \frac{1{,}4}{1{,}4-1} 0{,}287 \cdot 273{,}15 \left[\left(\frac{30}{1} \right)^{\frac{1{,}4-1}{1{,}4}} - 1 \right] = -45070\, kW$$

Come si può notare il lavoro è minore in una compressione isoterma. Lo si potrebbe osservare meglio calcolando le pendenze delle curve nel piano *p*-*v*. In questo modo si vedrebbe che la pendenza delle isoterme è *k* volte minore di quella delle isoentropiche.

7.5 *Rendimento isoentropico*

La compressione o l'espansione di un fluido è un operazione molto comune nei processi tecnologici.
Basti pensare che qualunque motore per poter funzionare ha bisogno di una fase di compressione e di una di espansione.
Nel Capitolo 4 abbiamo dimostrato che, si può ritenere, con buona approssimazione, adiabatica, sia la compressione, sia l'espansione di un fluido.
Se poi la trasformazione, oltre ad essere adiabatica è anche reversibile, (o almeno internamente reversibile) possediamo degli strumenti matematici per valutare l'andamento della trasformazione.
I ragionamenti che faremo in questo capitolo valgono per tutti i fluidi, anche se noi focalizzeremo l'attenzione sui gas ideali.
Consideriamo la compressione adiabatica di Figura 7-2.

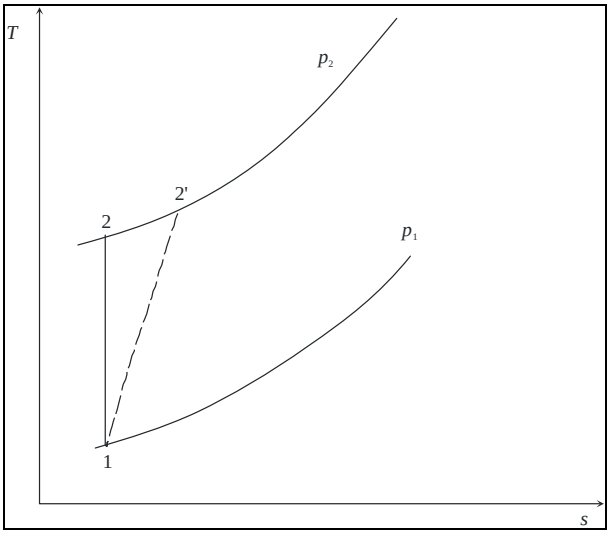

Figura 7-2:Compressione adiabatica

La trasformazione irreversibile è tratteggiata per chiarezza; in realtà non potrebbe essere rappresentata nel piano termodinamico in quanto non è formata da stati di equilibrio. Se la trasformazione fosse isoentropica, note le condizioni termodinamiche del punto 1 e una variabile termodinamica del punto 2 (pressione, temperatura o volume specifico), saremmo in grado di valutare le altre tramite le formule (7-47) (7-48) (7-49).
Inoltre sarebbe possibile valutare il lavoro di volume e quello tecnico.
Purtroppo nella realtà la trasformazione, a causa dei fenomeni dissipativi sempre presenti, sarà adiabatica ma non isoentropica, avendo, quindi, un entropia di fine compressione maggiore.
Ciò comporta una temperatura maggiore e quindi un lavoro maggiore.
Risulta utile definire il rendimento di compressione isoentropico come il rapporto tra il lavoro ideale della compressione e quello reale:

$$\eta_{is,c} = \frac{L_{id}}{L_r} = \frac{h_2 - h_1}{h_{2'} - h_1} \qquad (7\text{-}64)$$

In modo analogo si può definire un rendimento isoentropico di espansione. Come si può vedere in Figura 7-3 a causa delle irreversibilità l'entropia e la temperatura di fine espansione saranno maggiori, e quindi il lavoro ottenibile sarà minore di quello ideale. In questo caso il rendimento è pari al rapporto tra il lavoro reale che ottengo e quello ideale che otterrei in una trasformazione isoentropica.

$$\eta_{is,e} = \frac{L_r}{L_{id}} = \frac{h_1 - h_{2'}}{h_1 - h_2} \tag{7-65}$$

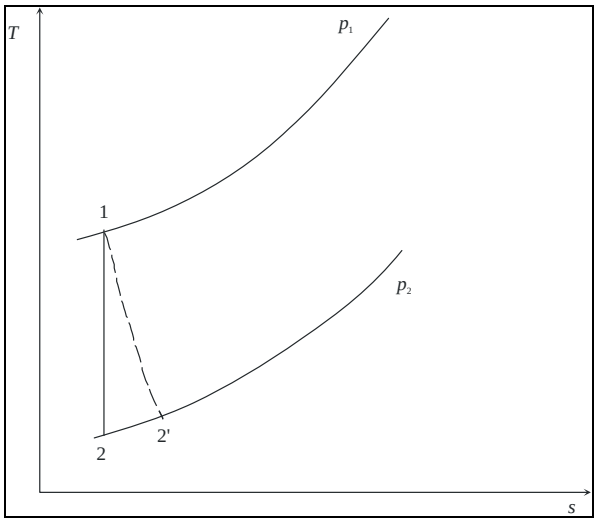

Figura 7-3: Espansione adiabatica.

I rendimenti isoentropici sono noti in base statistica per le varie macchine. In tal modo in fase di progetto sono in grado di valutare il lavoro e le condizioni termodinamiche di uscita del fluido dalla macchina.
Se consideriamo per esempio la compressione di un gas ideale, noto il rapporto di compressione posso valutare il lavoro tecnico ideale.
La potenza tecnica reale è uguale a:

$$\dot{L}_r = \frac{\dot{L}_{id}}{\eta_{is,c}} = \frac{\dot{m}(h_1 - h_2)}{\eta_{is,c}} = \frac{\dot{m}\overline{c_p}(t_1 - t_2)}{\eta_{is,c}} \tag{7-66}$$

E la temperatura di fine compressione è uguale a:

$$t_{2'} = \frac{|l_{id}|}{c_p \eta_{is,c}} + t_1 \tag{7-67}$$

Analogamente si opera in un espansione:

$$t_{2'} = t_1 - \eta_{is,e} \frac{l_{id}}{c_p} \tag{7-68}$$

Esempio 7-5

Considerando la compressione isoentropica dell'esempio 7-4 calcolare la potenza tecnica reale e la temperatura di uscita dal compressore, supponendo un rendimento isoentropico pari a $\eta_{is,c} = 0{,}75$.

Svolgimento

La potenza tecnica reale di compressione è uguale a:

$$\dot{L}_r = \frac{\dot{L}_{id}}{\eta_{is,c}} = \frac{-45070}{0{,}75} = -60093\,kW$$

$$T_2 = T_1 \rho^{\frac{k-1}{k}} = 273{,}15 \cdot 30^{\frac{1{,}4-1}{1{,}4}} = 721{,}8\,K = 448{,}7^{o}C$$

$$T_{2'} = \frac{\left|\dot{L}_r\right|}{\dot{m}\overline{c}_p} + T_1 = \frac{60093}{100 \cdot 1{,}03} + 273{,}15 = 856{,}6\,K = 583{,}4^{o}C$$

7.6 *Compressori*

7.6.1 Introduzione

In questo paragrafo ci occuperemo dei compressori alternativi, lasciando ai corsi di macchine l'analisi degli altri tipi di compressori volumetrici e di quelli centrifughi e assiali.
Ciò nonostante molte delle nozioni generali che vedremo sono applicabili a tutti i tipi di compressori.
In linea teorica la compressione adiabatica o comunque politropica con un esponente *n* molto vicino a *k*, non è l'unica compressione possibile. Da un punto di vista termodinamico sarebbe più conveniente eseguire una compressione isoterma. Si può, infatti, dimostrare che la pendenza delle curve isoterme in un piano *p-v* è minore di quella delle curve isoentropiche. Per farlo basta calcolare la derivata parziale della pressione a temperatura costante ed a entropia costante
La curva che rappresenta una trasformazione isoterma è

$$p = \frac{Cost}{v} \tag{7-69}$$

Per cui

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{Cost}{v^2} = -\frac{p}{v} \tag{7-70}$$

La curva rappresentativa di una trasformazione isoentropica è

$$pv^k = Cost \tag{7-71}$$

Per cui

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -Cost\, k\, v^{-k-1} = -k\,\frac{p}{v} \qquad (7\text{-}72)$$

Da cui si ricava che la pendenza della isoentropica è *k* volte maggiore di quella della isoterma.
Ricordando che nel piano *p*-*v* il lavoro tecnico è rappresentato dall'area sottesa dalla curva rispetto all'asse delle ordinate, si vede graficamente in Figura 7-4 che il lavoro risparmiato è rappresentato dall'area tratteggiata.

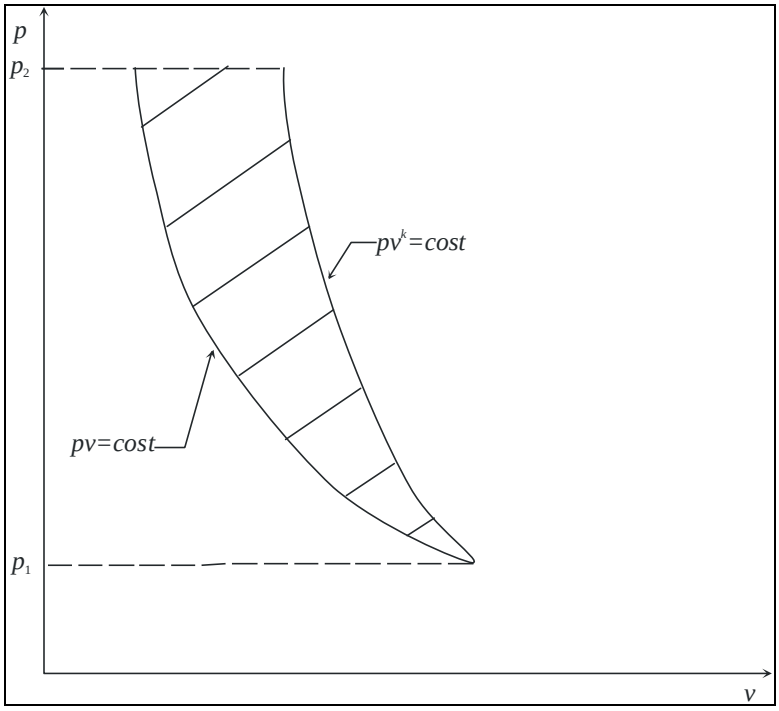

Figura 7-4:Lavoro tecnico risparmiato con una compressione isoterma rispetto ad un isoentropica,

Purtroppo da un punto di vista tecnico non è facile costruire un compressore che esegua una compressione isoterma. Bisognerebbe comprimere e contemporaneamente sottrarre calore.
In pratica si utilizzano compressori a più stadi con una interrefrigerazione che si esegue facendo passare il fluido che esce da uno stadio dentro uno scambiatore di calore prima di entrare nello stadio successivo.
Come si vede in Figura 7-5 l'area tratteggiata indica il risparmio di lavoro tecnico che si ottiene con la refrigerazione intermedia.
Al variare della pressione intermedia cambia il lavoro tecnico risparmiato.
Per trovare il valore della pressione intermedia che massimizza il risparmio bisogna esprimere il lavoro di compressione in funzione della p_i e derivarlo.

$$l_{Tot} = l_{12} + l_{34} = \frac{k}{k-1}\, p_e v_e \left\{ \left[1 - \left(\frac{p_i}{p_e} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] + \left[1 - \left(\frac{p_u}{p_i} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \right\} \qquad (7\text{-}73)$$

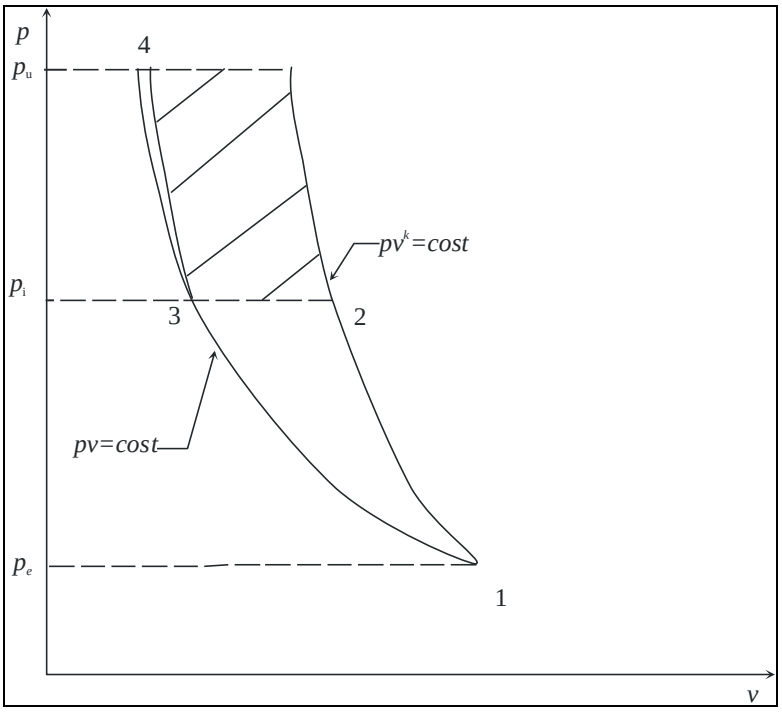

Figura 7-5:Compressione con interrefrigerazione

$$\frac{\partial l_{Tot}}{\partial p_i} = \frac{k}{k-1} p_e v_e \left[-\frac{k-1}{k} \left(\frac{1}{p_e} \right)^{\frac{k-1}{k}} p_i^{-\frac{1}{k}} - p_u^{\frac{k-1}{k}} \left(-\frac{k-1}{k} p_i^{\frac{1-2k}{k}} \right) \right] = 0 \quad (7\text{-}74)$$

La (7-74) si annulla per:

$$p_i = \sqrt{p_e p_u} \quad (7\text{-}74)$$

Derivando una seconda volta si vede che questo è effettivamente un minimo.
Nella sovralimentazione dei motori alternativi, sia ad accensione comandata (ciclo Otto), che spontanea (ciclo Diesel) si raffredda il gas all'uscita del compressore. Tale operazione ha il pregio di consentire l'immissione dell'aria compressa in camera di combustione ad una temperatura minore. Questo fatto, oltre ad aumentare la massa di aria (e quindi di combustibile) immessa nella camera, non permette nei motori a ciclo Otto che avvenga l'innesco della combustione prima che scocchi la scintilla evitando, così, il fenomeno noto come battito in testa.

7.6.2 Compressori alternativi

I compressori alternativi sono costituiti da un cilindro in cui si muove un pistone, comandato da un sistema biella – manovella. Il pistone si muove tra il punto morto superiore (PMS) e il punto morto inferiore (PMI). Per motivi tecnici è necessario lasciare uno spazio tra la testata del compressore e il PMS. Chiameremo questo spazio volume nocivo. Sulla testata sono presenti le valvole di aspirazione e di mandata. Di solito le valvole sono costituite da dischi di acciaio inossidabile che aprono e chiudono per effetto della pressione differenziale che si genera sui due lati del disco valvola.
Il funzionamento ideale di un compressore alternativo è schematizzato in Figura 7-6, mentre in Figura 7-7 è indicato il funzionamento reale.

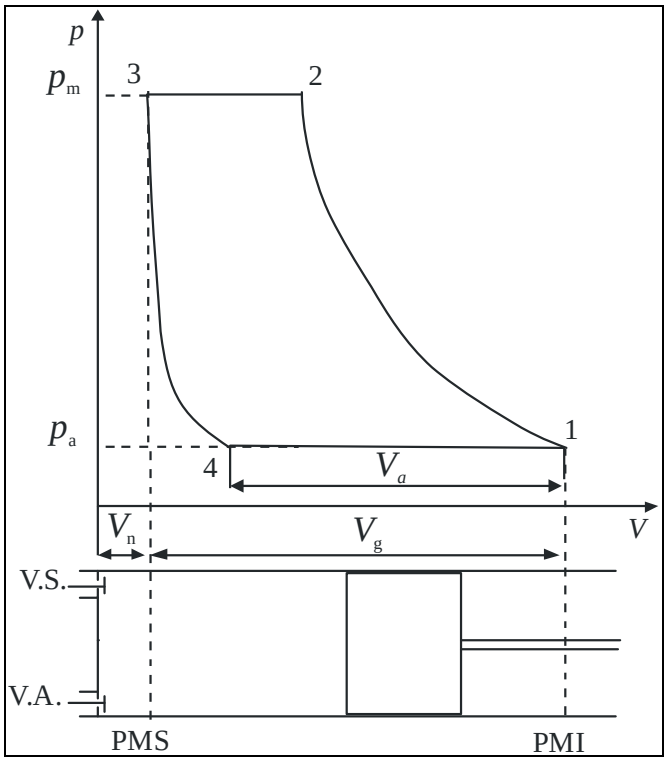

Figura 7-6: funzionamento ideale di un compressore alternativo

Il pistone arrivato al punto morto superiore (punto 3) comincia la corsa di ritorno con tutte le due valvole chiuse. Al punto 4 si apre la valvola di aspirazione. Giunto il pistone al punto morto inferiore (punto 1) si inverte la corsa con tutte due le valvole chiuse. Quando si raggiunge la pressione di mandata si apre la valvola di scarico (punto 2) e comincia la corsa di mandata con l'espulsione del fluido aspirato. Nel punto 3 si chiude la valvola di mandata e ricomincia il ciclo.
Come si intuisce da questa descrizione il compressore non opera in regime stazionario. Inoltre il ciclo appena descritto e raffigurato nella figura 7-6 non è un ciclo termodinamico in quanto la massa che opera nel ciclo non rimane costante. Questi cicli assumono il nome di cicli indicati o dinamici.
Al momento di chiusura della valvola di mandata il volume V_3 è uguale al volume nocivo V_n e la massa contenuta nel cilindro la chiameremo m_n.. Nel punto 1 il compressore avrà aspirato la massa m_a e quindi la massa totale nel cilindro sarà uguale a $m_n + m_a$. Nella trasformazione 1-2 il compressore comprime la massa $m_n + m_a$ ed infine nello scarico viene espulsa la massa m_a.
Il lavoro compiuto dal compressore è uguale alla somma dei lavori delle singole fasi.

$$L_{tot} = L^{+}_{4-1} + L^{-}_{2-1} + L^{-}_{2-3} + L^{+}_{3-4} \tag{7-75}$$

Il lavoro di aspirazione è uguale a

$$L^{+}_{4-1} = p_a(V_1 - V_4) = p_a(m_n + m_a)v_a - p_a m_n v_a = m_a v_a p_a \tag{7-76}$$

Il lavoro di compressione vale:

$$L^{-}_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} pdV = (m_a + m_n)\int_{v_a}^{v_m} pdv \tag{7-77}$$

Il lavoro di mandata (espulsione del fluido a *p* costante) è uguale a:

$$L_{2-3}^{-} = p_m\left(V_3 - V_4\right) = p_m m_n v_m - p_m\left(m_a + m_n\right)v_m = -m_a v_m p_m \quad (7\text{-}78)$$

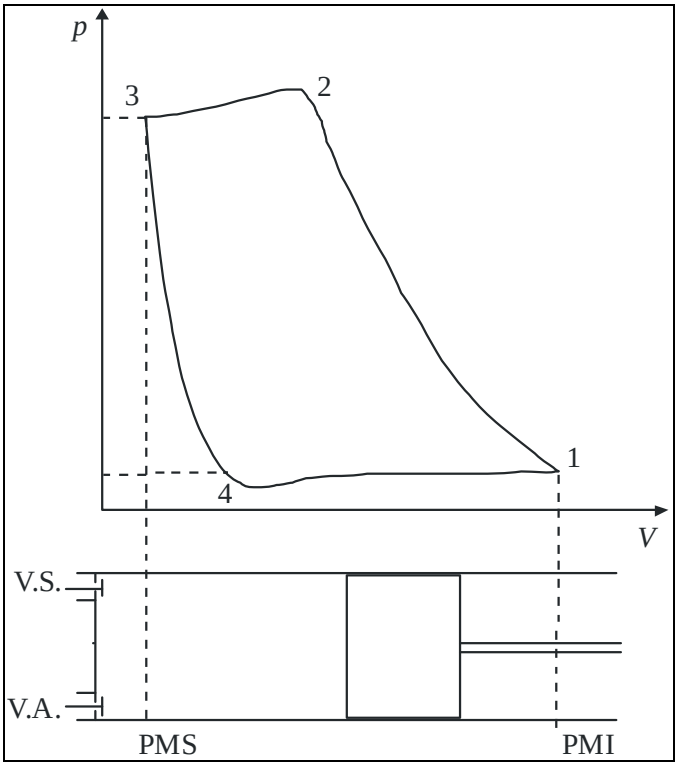

Figura 7-7: funzionamento reale di un compressore alternativo

Il lavoro di espansione è uguale a:

$$L_{3-4}^{+} = \int_{V_3}^{V_4} pdV = m_n \int_{v_m}^{v_a} pdv = -m_n \int_{v_a}^{v_m} pdv \quad (7\text{-}79)$$

Il lavoro totale è, quindi, uguale a:

$$L_{tot} = m_a\left(p_a v_a - p_m v_m + \int_{v_a}^{v_m} pdv \right) \quad (7\text{-}80)$$

Ricordando che:

$$d\left(pv\right) = pdv + vdp \quad (7\text{-}81)$$

Si ottiene che:

$$L_{tot} = -m_a \int_{p_a}^{p_m} vdp \quad (7\text{-}82)$$

Abbiamo appena dimostrato che il lavoro tecnico non differisce tra una macchina operatrice reversibile che lavora in modo continuo da una che lavora in modo discontinuo.

Un parametro importante per la progettazione dei compressori alternativi è il rendimento volumetrico definito come il rapporto tra il volume aspirato e quello effettivamente generato dalla macchina (vedi Figura 7-6).

$$\eta_v = \frac{V_a}{V_g} \tag{7-83}$$

In realtà è improprio definire questo parametro rendimento in quanto non ci riferiamo a rapporti di energia. D'altronde, come vedremo tra poco, il rendimento volumetrico è effettivamente legato al funzionamento della macchina e inoltre questa è la dizione che comunemente viene utilizzata.
Il volume aspirato è uguale a:

$$V_a = V_n + V_g - V_4 \tag{7-84}$$

Se definiamo con r_p il rapporto tra la pressione di mandata e quella di aspirazione

$$r_p = \frac{p_m}{p_a} \tag{7-85}$$

e ricordando che l'espansione da 3 a 4 è isoentropica possiamo scrivere che:

$$V_4 = r_p^{\frac{1}{k}} V_n \tag{7-86}$$

Da cui

$$V_a = V_n + V_g - r_p^{\frac{1}{k}} V_n = V_g + V_n \left(1 - r_p^{\frac{1}{k}}\right) \tag{7-87}$$

Sostituendo, infine la (7-87) nella (7-83) si ottiene:

$$\eta_v = 1 - \frac{V_n}{V_g}\left(r_p^{\frac{1}{k}} - 1\right) \tag{7-88}$$

Come si vede il rendimento volumetrico diminuisce all'aumentare del rapporto di compressione.
A parità, invece, di rapporto di compressione il rendimento volumetrico aumenta al diminuire del volume nocivo. In questo caso è evidente che per una macchina ideale il rendimento volumetrico non influenza il lavoro di compressione che per quanto abbiamo visto nelle (7-82) e (7-52) dipende solo dalla massa aspirata e dal rapporto di compressione.
Un valore basso del rapporto di compressione implica semplicemente che bisogna utilizzare macchine più grandi per elaborare la stessa portata d'aria.
In un compressore reale la situazione è più complessa.
Quando il pistone raggiunge il punto 4 la valvola non aprirà immediatamente; si creerà, così, una depressione che farà aprire la valvola, che a causa della sua elasticità comincerà a vibrare generando delle pulsazioni della pressione. Inoltre a causa delle perdite di carico nell'attraversamento della valvola la pressione si abbasserà ulteriormente per poi risalire ad un valore leggermente inferiore alla pressione di aspirazione, quando si chiuderà la valvola (punto 1).

Un processo analogo avviene alla pressione di mandata. Il compressore raggiunge una pressione maggiore di quella di mandata, si apre la valvola e comincia l'espulsione del fluido. La pressione comincia a calare fino a che la valvola chiude (punto 3).
Oltre alle perdite di carico dovute alla laminazione del fluido nell'attraversamento delle valvole, vi sono altre cause di irreversibilità (attriti meccanici, fenomeni turbolenti), che generano un innalzamento della temperatura del fluido. L'innalzamento della temperatura provoca principalmente due fenomeni:

- l'innalzamento della temperatura di fine compressione, che può portare all'accensione dell'olio lubrificante.
- l'aumento del volume specifico e quindi la diminuzione dell'aria aspirata. Questo fenomeno comporta il peggioramento del coefficiente di riempimento del cilindro.

Per questi motivi in un compressore monostadio si cerca di non superare il valore di $r_p = 9 – 10$.
Se servono rapporti di compressione più alti si ricorre a compressori pluristadio con interrefrigerazione.

8 DIAGRAMMI TERMODINAMICI

8.1 *Introduzione*

In questo capitolo analizzeremo i principali diagrammi termodinamici utilizzati tecnicamente.
Il diagramma (*p,v*), infatti, presenta principalmente il problema che le variazioni di volume specifico sono molto ampie passando dalla fase liquida a quella gassosa, soprattutto a bassa pressione. Questo fatto comporta il problema che bisogna usare scale diverse tra ascissa e ordinata, deformando notevolmente il diagramma. In tal modo si perde il vantaggio di visualizzare i lavori come aree sottese dalla trasformazione.
Inoltre, le trasformazioni che vengono eseguite nei principali cicli termodinamici reversibili sono principalmente isobare, isoentropiche e più raramente isocore e isoentalpiche, come si vedrà nel prossimo capitolo. Ricordando il primo principio si ricava immediatamente che in una trasformazione isobara il calore assorbito è uguale al salto entalpico, mentre, in una trasformazione isoentropica il salto entalpico è uguale al lavoro tecnico. Da questa osservazione, si vede che sarebbe tecnicamente più conveniente utilizzare dei diagrammi in cui sia possibile leggere direttamente l'entalpia e l'entropia di un punto.
Nella pratica si utilizza il diagramma (*h,s*) per i cicli diretti e il diagramma (*p,h*) per i cicli inversi.
Didatticamente, invece, il diagramma (*p,v*) si presta bene a descrivere il funzionamento dei motori alternativi.
Analizzeremo anche il diagramma (*T,s*) il quale, anche se non viene molto utilizzato, in quanto non fornisce direttamente la lettura dell'entalpia di un punto, è utilissimo didatticamente per lo studio dei cicli a vapore, sia diretti, sia inversi.

8.2 *Diagramma (T,s)*

Il diagramma (*T,s*) si presta molto bene, almeno didatticamente alla comprensione dei cicli sia diretti che inversi, in quanto l'area sottesa da una trasformazione qualunque (purché, ovviamente, reversibile) è proporzionale al calore scambiato. Naturalmente affinché ciò sia vero l'asse delle ordinate deve partire dallo zero assoluto.
In una trasformazione ciclica, quindi, indipendentemente da dove poniamo lo zero della temperatura, l'area racchiusa dalla trasformazione rappresenta la differenza tra il calore assorbito e quello ceduto pari, dunque al lavoro scambiato nel ciclo.
In Figura 8-1 è rappresentato un diagramma (*T,s*) semplificato.
Dall'analisi di questi diagrammi, si vede in primo luogo che la zona rappresentativa del liquido è molto stretta, al punto che, di solito, nei diagrammi viene riportata solo per la zona di pressioni vicine a quella critica.
Questo comportamento è dovuto al fatto che l'entropia del punto 1, posto all'interno della fase liquida, vale in funzione dell'entropia del punto 1', posto sulla curva limite inferiore alla stessa temperatura:

$$s_1 = s_{1'} - \int_1^{1'} \frac{\delta q}{T} \qquad (8\text{-}1)$$

Per pressioni inferiori a circa il 67% di quella critica possiamo considerare il fluido incomprimibile, e pertanto, come abbiamo visto nel Capitolo 6, l'isoterma circa coincide con un isocora. Dal primo

principio ricaviamo, quindi, che il calore scambiato è pari alla variazione di energia interna e quindi:

$$s_1 \cong s_{1'} - \int_1^{1'} c_v \frac{dT}{T} \tag{8-2}$$

Avendo scelto la trasformazione isoterma possiamo infine scrivere che:

$$s_1 \cong s_{1'} \tag{8-3}$$

Ciò non accade per pressioni più alte in quanto il calore scambiato lungo l'isoterma dipende dalla variazione di volume specifico.
Didatticamente deformeremo la zona del liquido per rendere evidenti anche le trasformazioni che avvengono in questa fase.

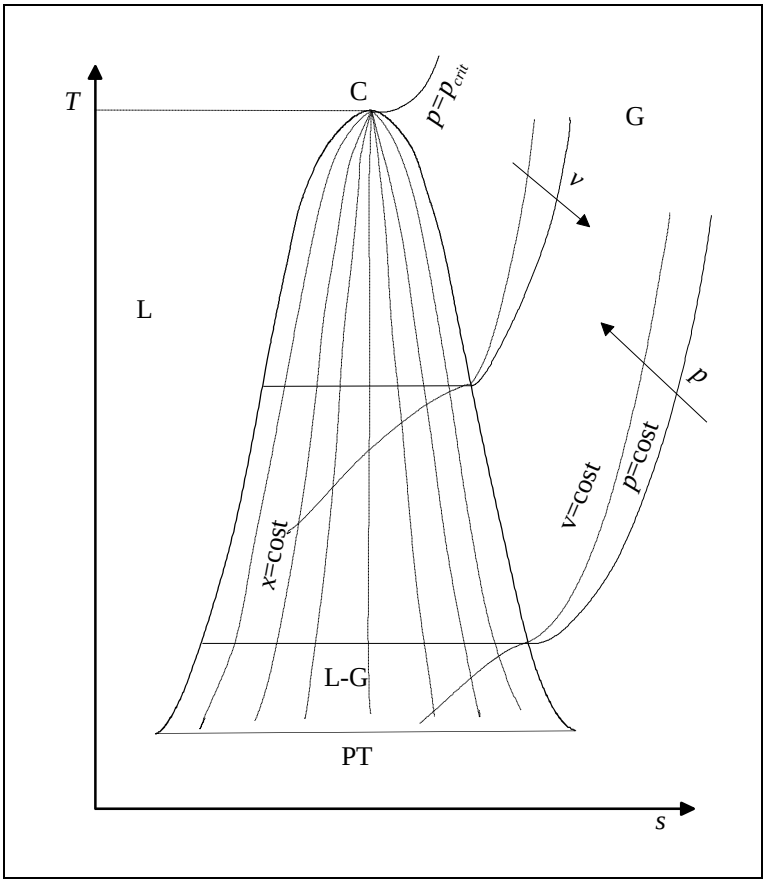

Figura 8-1: Diagramma (*T*,*s*) semplificato.

Nel diagramma (*T*,*s*) la curva di Andrews si presenta come una campana simmetrica.
All'interno della campana le isobare, coincidendo con le isoterme, sono parallele all'ascissa.
Le linee a titolo costante sono indicate tratteggiate e vengono tracciate, analogamente a come è stato fatto sul diagramma (*p*,*v*), dividendo i segmenti di isoterma in parti uguali e congiungendo i punti omologhi al punto critico, C.
In Figura 8-1 è visibile l'andamento delle isocore e delle isobare sul piano (*T*,*s*).
Nella zona dei vapori surriscaldati sia le isobare sia le isocore aumentano esponenzialmente. Si potrebbe facilmente dimostrare che la pendenza delle isocore è maggiore di quella delle isobare.

Le isoentalpiche, invece, allontanandosi dalla curva limite superiore, tendono a diventare parallele alle isoterme perché il gas tende a comportarsi come un gas perfetto a causa della diminuzione della pressione (è bene ricordare che l'entalpia di un gas perfetto è funzione solo della temperatura).

8.3 *Diagramma (h,s), o di Mollier*

Il diagramma (*h*,*s*) nella zona del liquido presenta un comportamento analogo a quello del diagramma (*T*,*s*). Questo fatto è logico, poiché nella zona del liquido l'entalpia è proporzionale alla temperatura.
In realtà, i diagrammi normalmente utilizzati riportano solo una zona del piano (*h*,*s*), come si vede in figura 8-2. Ciò è dovuto al fatto che nei calcoli tecnici siamo più interessati a poter leggere i valori entalpici della fase vapore, che per via analitica sarebbero di difficile calcolo, piuttosto che i valori della fase liquida, per i quali conosciamo delle relazioni di facile applicabilità.
Analizzando questo diagramma si vede che la campana di Andrews non ha uno sviluppo simmetrico. Il punto critico non si trova sul massimo della curva ma spostato da un lato.
All'interno della campana le isoterme e le isobare hanno un andamento lineare, con la pendenza che aumenta all'aumentare della temperatura (e quindi della pressione).

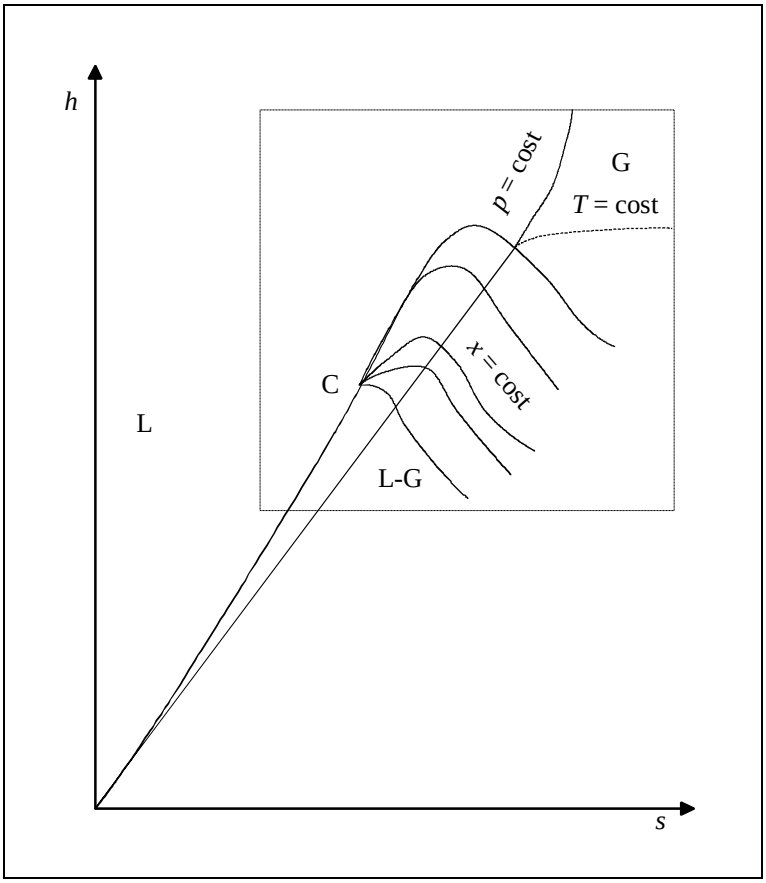

Figura 8-2: Zona del piano (*h*,*s*) visualizzata nei diagrammi tecnici

È per questo motivo che il punto critico, in cui la temperatura è massima, non si trova sul massimo della curva.
Nel campo dei vapori surriscaldati le isobare hanno un andamento esponenziale con la concavità rivolta verso l'alto. La tangente alle isobare varia con continuità passando da vapore saturo secco a vapore surriscaldato.

Anche le isocore hanno un andamento esponenziale con la concavità rivolta verso l'alto, ma con una pendenza maggiore delle isobare.
Le isoterme invece presentano un punto angoloso sulla curva limite superiore ed hanno la concavità rivolta verso il basso. Lontano dalla curva limite superiore hanno l'andamento uguale a quello delle isoentalpiche, in quanto il gas tende a comportarsi come un gas ideale.

8.4 *Diagramma termodinamico (p,h)*

Questo diagramma viene utilizzato nello studio dei cicli inversi (ciclo frigorifero e pompa di calore), che affronteremo nel prossimo capitolo.
In Figura 8-3 è rappresentato un generico diagramma pressione entalpia.

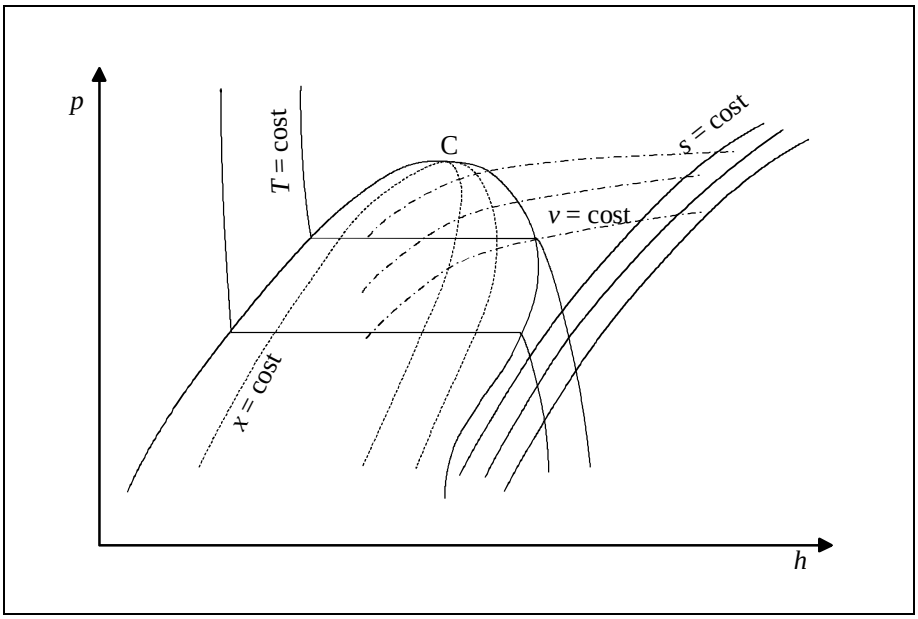

Figura 8-3: Diagramma (*p*,*h*)

Per leggere meglio i valori della pressione, si utilizza per le ordinate una scala logaritmica.
In questi diagrammi di solito sono rappresentate le isoterme, le isocore, le isoentropiche e all'interno della campana le isotitolo.
Il punto critico si trova al massimo della curva.
Le isotitolo vengono tracciate, come in tutti gli altri diagrammi dividendo in parti uguali i segmenti di isobare.
Le isoterme nella zona del liquido si comportano quasi come delle isoentalpiche; in transizione di fase hanno ovviamente lo stesso comportamento delle isobare, mentre nella zona dei vapori surriscaldati hanno un andamento decrescente con la concavità rivolta verso il basso.
Le isocore e le isoentropiche, invece, hanno un andamento crescente.
In letteratura tecnica si trovano questi diagrammi per tutti i principali fluidi frigorigeni (ammoniaca, anidride carbonica e tutti i tipi di Freon)

9 COMBUSTIONE

9.1 *Introduzione*

La combustione è una delle più antiche tecnologie esistenti e rappresenta tutt'oggi il mezzo principale con cui si produce energia.
Per combustione si intende una reazione chimica di ossidazione rapida ed esotermica che si propaga con una certa velocità, producendo fenomeni luminosi noti con il nome di fiamme.
Se la propagazione della fiamma diventa molto veloce il fenomeno prende il nome di detonazione.
Per ottenere una combustione devono essere presenti almeno due sostanze: un combustibile e un comburente.
I combustibili possono trovarsi in tutte le tre fasi: parleremo di combustibili solidi (legna, carbone ecc.), liquidi (benzina, gasolio, kerosene, nafta alcoli, ecc.), gassosi (metano, propano, ecc.).
Come comburente si utilizza ossigeno o più comunemente aria. Un caso particolare è rappresentato dai propellenti solidi dei razzi o dagli esplosivi in cui combustibile e comburente sono contenuti nella stessa sostanza.
Per ottenere una combustione, però, non bastano un combustibile ed un comburente, ma sono necessarie anche altre condizioni.
Una miscela gassosa formata da un combustibile e da un comburente brucerà una volta innescata se e solo se la concentrazione di combustibile nella miscela si trova all'interno di un determinato campo definito da un limite inferiore e da un limite superiore di infiammabilità. Di solito questi limiti si esprimono in termini di frazioni volumetriche (vedi il Capitolo 11). Il campo di infiammabilità è funzione della temperatura e della pressione della miscela.
L'innesco della combustione avviene quando si raggiunge una certa temperatura o quando viene fornita una certa energia.
Si definisce **temperatura di accensione o autoignizione** quella temperatura alla quale una miscela gassosa di combustibile e comburente comincia a bruciare senza bisogno di innesco. Questa temperatura non è una proprietà termofisica della miscela in quanto dipende anche dal sistema in cui avviene la combustione.
Se si considera la combustione che avviene tra un combustibile liquido e un comburente gassoso il meccanismo è più complicato. La combustione avviene sempre in fase gassosa tra il comburente e i vapori del combustibile. Si definisce, quindi, **temperatura di infiammabilità o di flash point** la temperatura alla quale il combustibile produce una quantità di vapori tale da raggiungere il limite inferiore di infiammabilità.
La temperatura di infiammabilità è funzione della pressione del sistema, anche se in letteratura usualmente è definita per la pressione di 1 bar.
Un fenomeno simile avviene anche nella combustione di combustibili solidi. Per questi combustibili è, peraltro, possibile anche la combustione tra il comburente e il combustibile in fase solida; tale fenomeno avviene sulla superficie del combustibile. È ciò che accade quando si forma la brace (combustione senza formazione di fiamma).
La combustione può innescarsi anche quando la miscela, pur non raggiungendo la temperatura di auto ignizione si trova all'interno del campo di infiammabilità e viene fornita una certa quantità di energia. Un esempio di tale innesco è rappresentato dai motori ad accensione comandata (motori a benzina), dove l'energia necessaria all'innesco della combustione è fornita dallo scoccare della scintilla nelle candele. L'energia minima di innesco dipende sia dalla miscela, sia dalle condizioni termodinamiche del sistema (pressione e temperatura). All'aumentare della pressione e della temperatura diminuisce l'energia d'innesco.

Per un analisi approfondita della combustione sarebbe necessario analizzare da un punto di vista fluidodinamico le fiamme che si generano.
Purtroppo questo esula dalle finalità del corso; ci limiteremo a catalogarle.
Le fiamme si possono dividere in

- Fiamme premiscelate
- Fiamme non premiscelate

A loro volta, sia le fiamme premiscelate, sia le fiamme non premiscelate, possono essere catalogate in funzione del tipo di moto; possono essere:

- laminari
- turbolente

Vediamo alcuni esempi.
Le fiamme premiscelate turbolente sono quelle che si generano, per esempio, nelle camere di combustione dei motori a combustione interna ad accensione comandata.
Le fiamme premiscelate laminari sono quelle presenti nei Bunsen o nei fornelli da cucina.
Fiamme non premiscelate turbolente sono quelle rilevabili nei bruciatori a polverino di carbone, nelle camere di combustione delle turbine aeronautiche, nei motori Diesel, nelle camere di combustione dei razzi a propellente liquido.
Esempi, invece, di fiamme non premiscelate laminari sono rappresentati dalla combustione del legno o dalla fiamma di una candela.

9.2 *Chimica della combustione*

Partiamo da un caso particolare e semplice, la combustione del metano; poi cercheremo di generalizzare il problema.
Se utilizziamo ossigeno puro la reazione chimica è rappresentata dalla formula:

$$CH_4 + 2O_2 \Rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad (9\text{-}1)$$

La (9-1) è espressa in termini molari, cioè 1 mole di metano si combina con 2 moli di ossigeno formando 1 mole di anidride carbonica più 1 mole di acqua. Ragionare in termini molari significa ragionare in termini volumetrici.
In generale la reazione di un idrocarburo con formula generale C_mH_n (per esempio un kerosene per impiego aeronautico C_8H_{18}) con l'ossigeno ha la seguente formula

$$C_mH_n + \left(m + \frac{n}{4}\right)O_2 \Rightarrow mCO_2 + \frac{n}{2}H_2O \qquad (9\text{-}2)$$

È sempre possibile scomporre le equazioni viste in una serie di reazioni elementari la cui somma da lo stesso risultato. Per esempio la (9-1) può essere scomposta nelle reazioni::

$$C + O_2 \Rightarrow CO_2$$
$$2H_2 + O_2 \Rightarrow 2H_2O$$

Tenendo conto che un carburante è spesso costituito, oltre che da carbonio ed idrogeno, anche da zolfo, è possibile considerare la seguente serie di reazioni:

$$\begin{aligned} &C + O_2 \Rightarrow CO_2 \\ &2H_2 + O_2 \Rightarrow 2H_2O \\ &S + O_2 \Rightarrow SO_2 \end{aligned} \qquad (9\text{-}3)$$

In realtà le reazioni che portano alle (9-3) sono molto più complesse, comprendendo una serie di stati intermedi. Per lo scopo di queste note ci accontenteremo di considerare solo le condizioni finali.
Poiché nella tecnica si considerano solitamente sistemi aperti risulterebbe più comodo ragionare in termini massici.
Ricordando che:

- 1 kmole di C ha una massa di 12 kg;
- 1 kmole di O_2 ha una massa 32 kg;
- 1 kmole di S ha una massa 32 kg;
- 1 kmole di H_2 ha una massa 2 kg

Le reazioni rappresentate dalla (9-3) si trasformano ragionando in termini di massa e non di moli nelle:

$$\begin{aligned} &12C + 32O_2 \Rightarrow 44CO_2 \\ &4H_2 + 32O_2 \Rightarrow 36H_2O \\ &32S + 32O_2 \Rightarrow 64SO_2 \end{aligned}$$

Che semplificate danno:

$$\begin{aligned} &C + 2,67O_2 \Rightarrow 3,67CO_2 \\ &H_2 + 8O_2 \Rightarrow 9H_2O \\ &S + O_2 \Rightarrow 2SO_2 \end{aligned} \qquad (9\text{-}4)$$

Se si definiscono con [*C*], [*H*], [*S*] le percentuali in massa di carbonio, idrogeno e zolfo presenti nel combustibile si ricava che per bruciare 1 kg di combustibile è necessaria una massa di ossigeno in condizioni stechiometriche pari a:

$$m^*_{O_2,s} = 2,67[C] + 8[H] + [S] \qquad (9\text{-}5)$$

Dove:

$m^*_{O_2,s}$ è il rapporto stechiometrico ossigeno combustibile espresso in $\left[\frac{kg_{oss}}{kg_{comb}}\right]$

Se poi si considera che in alcuni combustibili, come gli alcoli, è presente anche ossigeno legato agli altri componenti la (9-5) si modifica nella:

$$m^*_{O_2,s} = 2,67[C] + 8[H] + [S] - [O] \qquad (9\text{-}6)$$

Nella maggior parte dei casi pratici, però, si utilizza come comburente l'aria e non l'ossigeno puro.
Come vedremo meglio nel Capitolo 11 l'aria è composta da ossigeno, azoto e una piccola percentuale di altri gas che si possono ritenere inerti.
Le percentuali di ossigeno ed azoto (nell'azoto sono stati compresi anche gli altri gas) sono:

In volume:	21% Ossigeno	79% azoto.
In massa:	23% Ossigeno	77% azoto.

Quindi per ottenere 1 mole di ossigeno si devono utilizzare 1/0,21=4,76 moli di aria e considerare tra i reagenti anche 3,76 moli di azoto (4,76 moli d'aria - 1 mole di ossigeno).
In prima approssimazione possiamo ritenere che l'azoto non reagisca con l'ossigeno e, pertanto tra i prodotti della combustione ritroveremo 3,76 moli di azoto. In realtà ciò non è vero; ad alta temperatura l'azoto tende a formare vari tipi di ossidi la cui importanza è più legata a fattori ambientali che energetici.
Le reazioni che abbiamo visto fin'ora si trasformano nelle:

$$\begin{aligned}
&CH_4 + 2\left(O_2 + 3,76N_2\right) \Rightarrow CO_2 + 2H_2O + 3,76N_2 \\
&C_mH_n + \left(m + \frac{n}{4}\right)\left(O_2 + 3,76N_2\right) \Rightarrow mCO_2 + \frac{n}{2}H_2O + \left(m + \frac{n}{4}\right)3,76N_2 \\
&C + O_2 + 3,76N_2 \Rightarrow CO_2 + 3,76N_2 \\
&2H_2 + O_2 + 3,76N_2 \Rightarrow 2H_2O + 3,76N_2 \\
&S + O_2 + 3,76N_2 \Rightarrow SO_2 + 3,76N_2
\end{aligned} \qquad (9\text{-}7)$$

La massa relativa di aria stechiometrica è uguale a:

$$m^*_{a,s} = \frac{1}{0,23} m^*_{O_2,s} = 11,5[C] + 34,5[H] + 4,32[S] - 4,32[O] \quad \left[\frac{kg_a}{kg_{comb}}\right] \qquad (9\text{-}8)$$

Un altro dato importante da calcolare è la portata massica dei fumi prodotta, poiché noto questo valore è possibile dimensionare, per esempio, il camino di una caldaia, o lo scarico di un motore a combustione interna, o il cono di scarico (effusore) di un turbogetto.
Per l'equazione di continuità la massa dei fumi è uguale a quella dell'aria più la massa del combustibile meno l'eventuale massa di cenere prodotta.
Esprimendo la massa dei fumi in termini specifici si ottiene:

$$m^*_{f,s} = m^*_{a,s} + 1 - [ceneri] \qquad \left[\frac{kg_f}{kg_{comb}}\right] \qquad (9\text{-}10)$$

Il problema principale in una combustione è quello di assicurare l'ossidazione completa del combustibile.
In linea teorica l'ossidazione completa viene assicurata utilizzando la quantità stechiometrica di ossigeno o di aria. In pratica, poiché i tempi di reazione sono finiti, non si riesce ad ottenere una reazione completa. Per ovviare a questo problema si utilizza una quantità d'aria superiore a quella stechiometrica.
Si definisce coefficiente di eccesso d'aria, ε, la grandezza:

$$\varepsilon = \frac{m_a^* - m_{a,s}^*}{m_{a,s}^*} \qquad (9\text{-}11)$$

dove:

m_a^* è la massa specifica d'aria effettivamente impiegata

Come ordine di grandezza si può assumere che i valori di eccesso d'aria valgano:

- ε = 30 % per i combustibili solidi
- ε = 20 % per i combustibili liquidi
- ε = 10 % per i combustibili gassosi

anche se si può arrivare ad eccessi d'aria del ordine del 100%, per esempio nel caso di carbone bruciato su griglia e caricato a mano.
La massa d'aria effettiva vale:

$$m_a^* = (1+\varepsilon)(11,5[C] + 34,5[H] + 4,32[S] - 4,32[O]) \qquad (9\text{-}12)$$

e la massa specifica dei fumi è uguale a:

$$m_f^* = m_a^* + 1 - [ceneri] \qquad (9\text{-}13)$$

È evidente che dal punto di vista energetico conviene ridurre al minimo indispensabile l'eccesso d'aria in quanto, aumentando la massa dei fumi scaricati in atmosfera, si aumenta anche l'energia dispersa nell'ambiente.
Vi sono, però, dei casi particolari. Ad esempio nelle turbine a gas si tende ad utilizzare degli eccessi d'aria molto alti, dell'ordine del 300 – 400%, al fine di ridurre la temperatura di ingresso turbina per problemi legati alla resistenza a caldo delle palettature. Nei turboreattori si può eventualmente utilizzare l'eccesso d'aria per ottenere una post combustione nel cono di scarico al fine di aumentare la spinta, anche se ciò comporta un aumento del consumo specifico.

9.3 *Bilancio energetico della combustione*

Consideriamo un sistema aperto, come rappresentato in Figura 9-1, che schematizza un generico generatore di calore.

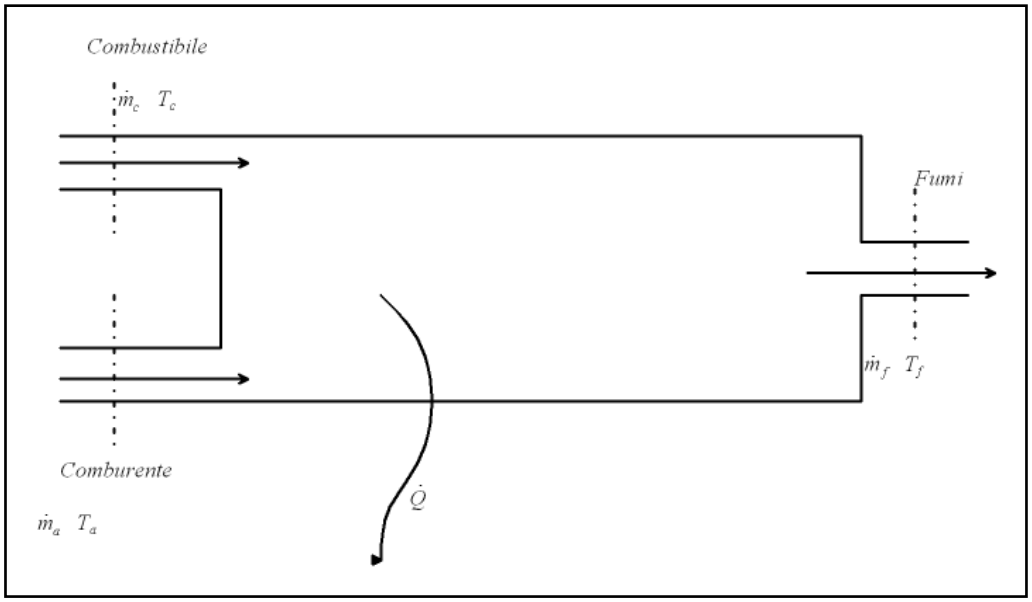

Figura 9-1:schematizzazione di un generatore di calore

Consideriamo positive le grandezze entranti e negative quelle uscenti.
Se il sistema di Figura 9-1 modellizza un generatore di calore, *Q* rappresenta il calore con cui si riscalda una portata d'acqua, d'aria, di olio diatermico che si utilizzerà per qualche scopo tecnologico (per esempio un impianto di riscaldamento). In *Q* è compreso anche il calore disperso verso l'ambiente tramite il mantello del generatore.
Se, invece, il sistema schematizza una camera di combustione *Q* rappresenta il calore disperso verso l'esterno; in prima approssimazione si potrebbe ritenerlo nullo.
Supporremo, inoltre:

- combustibile, comburente e fumi in fase gassosa.
- comportamento di gas ideale e, quindi, dipendenza dell'entalpia dalla sola temperatura.
- ossidazione completa.
- mancanza di ceneri.
- variazione nulla di energia cinetica e potenziale tra ingresso e uscita.

Queste ipotesi non sono particolarmente restrittive in quanto si è visto nel Capitolo 6 che anche per i liquidi e per i solidi si può ritenere che l'entalpia dipenda solo dalla temperatura in un campo molto vasto di pressioni. Questo fatto rende estensibili le osservazioni che faremo anche alla combustione di combustibili solidi e liquidi.
Sotto queste ipotesi si possono scrivere i seguenti bilanci di massa ed energia:

$$\dot{m}_f = \dot{m}_a + \dot{m}_c \tag{9-14}$$

$$\dot{m}_a h_a\left(t_a\right) + \dot{m}_c h_c\left(t_c\right) = \dot{Q} + \dot{m}_f h_f\left(t_f\right) \tag{9-15}$$

Da cui si ricava che il calore per unità di massa del combustibile è uguale a:

$$q = h_c\left(t_c\right) + \left(1+\varepsilon\right) m^*_{a,s} h_a\left(t_a\right) - m^*_f h_f\left(t_f\right) \tag{9-16}$$

Consideriamo, ora, un caso particolare. Supponiamo che il comburente, il combustibile e i fumi abbiano la stessa temperatura t_0.

$$t_a = t_c = t_f = t_0$$

Sotto queste ipotesi il calore scambiato dal sistema vale:

$$q^0 = h_c(t_0) + (1+\varepsilon) m^*_{a,s} h_a(t_0) - m^*_f h_f(t_0) \qquad (9\text{-}17)$$

L'entalpia totale dei fumi è uguale alla somma dell'entalpia totale dei fumi in condizioni stechiometriche più l'entalpia totale dell'aria che non ha reagito con il combustibile.
La massa di quest'aria è uguale per la (9-11) a $\varepsilon m^*_{a,s}$.
Si può, quindi, scrivere che:

$$m^*_f h_f(t_0) = m^*_{f,s}\left[h_f(t_0)\right]_s + \varepsilon m^*_{a,s} h_a(t_0) \qquad (9\text{-}18)$$

Sostituendo la (9-18) nella (9-17) si ottiene:

$$q^0 = h_c(t_0) + m^*_{a,s} h_a(t_0) - m^*_{f,s}\left[h_f(t_0)\right]_s \qquad (9\text{-}19)$$

Analizzando la (9-19) si vede che il calore prodotto è indipendente dall'eccesso d'aria.
Con un ragionamento analogo si potrebbe dimostrare che questo calore non dipende neppure dal comburente nel senso che posso utilizzare ossigeno puro o aria ed ottengo lo stesso risultato.
Si vede, quindi, che q^0 è una proprietà del combustibile e non dell'apparecchiatura in cui avviene la combustione. Viene chiamato potere calorifico *H*.
È definito come la quantità di calore estraibile dalla combustione completa di 1 *kg* di combustibile all'interno di un sistema aperto qualora i fumi siano raffreddati fino alla temperatura iniziale dei reagenti.
Per avere una definizione univoca del potere calorifico bisogna:

- definire la temperatura di riferimento; di solito si considerano o 15 o 25 ^oC
- definire lo stato iniziale del combustibile
- dichiarare lo stato dell'acqua che si ottiene nella reazione

L'ultimo punto è molto importante poiché influenza significativamente il valore del potere calorifico.
Se l'acqua prodotta nella reazione si trova alla fine del processo allo stato liquido deve aver ceduto ai fumi il suo calore latente di condensazione e, pertanto, questi avranno un contenuto entalpico maggiore di quello che avrebbero se l'acqua fosse rimasta allo stato di vapore in miscela con i fumi.
Nel primo caso si parlerà di **Potere calorifico superiore**,$\boldsymbol{H_s}$, nel secondo caso di **Potere calorifico inferiore,**$\boldsymbol{H_i}$.
I due poteri calorifici sono legati dalla relazione

$$H_s = H_i + m^*_{H_2O} r_0 \qquad (9\text{-}20)$$

Dove:

r_0 è il calore latente di evaporazione; $r_{0,15^oC} = 2465\dfrac{kJ}{kg}$ $r_{0,25^oC} = 2442\dfrac{kJ}{kg}$

Di solito ci si riferisce al Potere calorifico inferiore in quanto si cerca di evitare la condensazione dell'acqua nei condotti di scarico, soprattutto se nel combustibile è presente una piccola percentuale

di zolfo che può generare in presenza di acqua condensata acido solforico, particolarmente aggressivo nei confronti dei materiali metallici.
Un caso particolare, invece, è quello delle caldaie a condensazione, ormai obbligatorie nei nuovi impianti di riscaldamento. Queste caldaie sono progettate in modo che l'acqua che ritorna in caldaia scorra in uno scambiatore di calore in controcorrente ai fumi di scarico facendo condensare l'acqua presente in essi e recuperando, così, energia.

Per i combustibili gassosi è prassi comune esprimere il potere calorifico in $\frac{kJ}{Nm^3}$. Il normal metro cubo rappresenta il volume occupato dal gas alle condizioni di p=1,013 *bar* e t= 0^oC.
Ritorniamo, ora, al problema iniziale rappresentato in Figura 9-1 e calcoliamo il calore prodotto da una combustine generica, sempre considerando le ipotesi iniziali.
Se sottraiamo dalla (9-16) la (9-17), tenendo conto che q^0 è stato chiamato potere calorifico, H, si ottiene:

$$q = H + \left[h_c\left(t_c\right) - h_c\left(t_0\right)\right] + m_a^*\left[h_a\left(t_a\right) - h_a\left(t_0\right)\right] - m_f^*\left[h_f\left(t_f\right) - h_f\left(t_0\right)\right] \quad (9\text{-}21)$$

Poiché una delle ipotesi di partenza è quella di gas ideale si può scrivere che:

$$q = H + c_{p,c}\Big|_{t_0}^{t_c}\left(t_c - t_0\right) + m_a^*\, c_{p,a}\Big|_{t_0}^{t_a}\left(t_a - t_0\right) - m_f^*\, c_{p,f}\Big|_{t_0}^{t_f}\left(t_f - t_0\right) \quad (9\text{-}22)$$

dove:

$c_p\Big|_{t_0}^{t}$ è il valor medio del calore specifico a pressione costante nel campo di temperatura considerato; si trova tabellato in letteratura

9.4 *Temperatura teorica di fiamma*

Si definisce temperatura adiabatica di fiamma o temperatura di combustione adiabatica la temperatura che i fumi raggiungerebbero in una combustione senza scambio termico con l'esterno e senza dissociazione dei prodotti della combustione.
La dissociazione è un fenomeno che avviene soprattutto ad alta temperatura (oltre i 1800- 1900 ^oC).
La CO_2 tende a formare CO ed ossigeno mentre l'acqua tende a scomporsi di nuovo in idrogeno ed ossigeno. Poiché queste reazioni sono endotermiche riducono la temperatura finale dei fumi.
La dissociazione viene misurata tramite il grado di dissociazione, α, dato dal rapporto tra il numero di moli dissociate e il numero totale di moli dei fumi.
α tende ad aumentare con l'aumento di temperatura e la diminuzione della pressione.
Per calcolare la temperatura teorica di fiamma si utilizza la (9-22) dove si pone q = 0 e t_c = t_0. Per cui:

$$H + m_a^*\, c_{p,a}\Big|_{t_0}^{t_a}\left(t_a - t_0\right) = m_f^*\, c_{p,f}\Big|_{t_0}^{t_f}\left(t_{ad} - t_0\right) \quad (9\text{-}23)$$

La temperatura adiabatica di fiamma è uguale a:

$$t_{ad} = t_0 + \frac{H + m_a^* c_{p,a}\Big|_{t_0}^{t_a} (t_a - t_0)}{m_f^* c_{p,f}\Big|_{t_0}^{t_f}} \qquad (9\text{-}24)$$

La (9-24) deve essere risolta in modo iterativo poiché, non conoscendo t_{ad}, non si conosce neppure il calore specifico medio dei fumi.

9.5 *Rendimento di un generatore di calore*

In Figura 9-2 è rappresentato lo schema di un generatore di calore.
Nel bruciatore arrivano la portata di combustibile $\dot{m}_c$ e di aria $\dot{m}_a$. L'aria può anche venir preriscaldata al fine di recuperare parte dell'energia dispersa in atmosfera dai fumi (vedi Figura 9-2 b).
La temperatura del combustibile è in generale uguale alla temperatura ambiente t_0.
La temperatura dell'aria sarà uguale a quella ambiente se non vi è preriscaldamento; dipenderà, invece, dalle dimensioni del preriscaldatore e dal tipo di combustibile nel secondo caso.

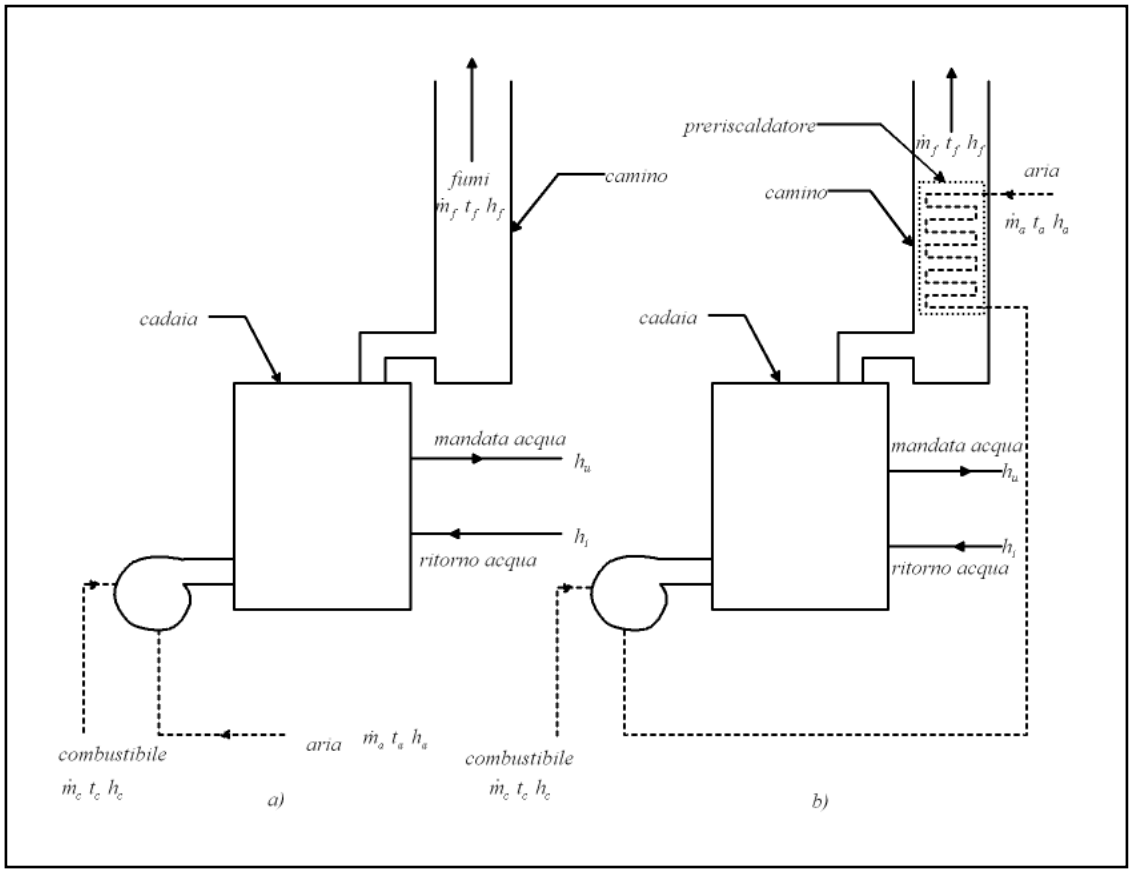

Figura 9-2: Schematizzazione di una caldaia; a)senza preriscaldamento dell'aria b) con preriscaldamento dell'aria

I fumi prodotti dalla combustione servono a riscaldare l'acqua che potrà trovarsi, sia allo stato liquido, sia allo stato vapore a seconda delle esigenze tecnologiche del processo considerato; ad esempio nel caso di un impianto di riscaldamento l'acqua si trova allo stato liquido.

Il rendimento del generatore di calore, η_G, è uguale al rapporto tra la potenza termica fornita all'acqua e la potenza termica fornibile dal combustibile.
Di solito per calcolare la potenza termica fornibile dal combustibile ci si riferisce al Potere Calorifico inferiore, H_i.

$$\eta_G = \frac{\dot{m}_{H_2O}\left(h_u - h_i\right)}{\dot{m}_c H_i} \tag{9-25}$$

Un metodo più utile per valutare il rendimento è quello di esprimerlo in funzione delle perdite di energia P_i.

$$\eta_G = 1 - \frac{\sum P_i}{\dot{m}_c H_i} \tag{9-26}$$

Questo metodo permette di analizzare in modo più critico il sistema e di conseguenza di intervenire là dove le perdite sono maggiori.
Le perdite sono:

- Perdite per incombusti, P_{in}: sono dovute al fatto che non tutto il combustibile riesce a bruciare. Il loro valore è usualmente molto piccolo, soprattutto utilizzando bruciatori moderni a metano.
- Perdite attraverso il mantello, P_d: sono dovute alla trasmissione termica verso l'ambiente circostante attraverso l'involucro della caldaia. Vengono riportate nella scheda tecnica della caldaia; altrimenti per i calcoli di prima approssimazione ci si può riferire alla norma UNI 10348, prospetto VI, riportato in Tabella 9-1, dove ϕ_n è la potenza nominale del generatore espressa in *W*.
- Perdite al camino, P_f: sono le perdite più rilevanti, legate all'entalpia dei fumi emessi in atmosfera

Tipo di generatore	Pd [%]
In ottimo stato ad alto rendimento	$1,72 - 0,44\log\left(\frac{\phi_n}{1000}\right)$
In ottimo stato	$3,45 - 0,88\log\left(\frac{\phi_n}{1000}\right)$
Obsoleto e mediamente isolato	$6,90 - 1,76\log\left(\frac{\phi_n}{1000}\right)$
Obsoleto e male isolato	$8,63 - 2,20\log\left(\frac{\phi_n}{1000}\right)$
Obsoleto e privo di isolamento	$10,35 - 2,64\log\left(\frac{\phi_n}{1000}\right)$

Tabella 9-1: perdite al mantello secondo UNI 10348, prosp. VI

Le perdite al camino sono dovute al fatto che, poiché i fumi escono ad una temperatura maggiore di quella ambiente non si può a sfruttare completamente il loro contenuto entalpico. Converrebbe raffreddare i fumi il più possibile preriscaldando l'aria comburente. Purtroppo per quanto visto nel

paragrafo 9-3 non è possibile scendere al di sotto di certe temperature onde evitare la formazione di H_2SO_4.
Nota la temperatura dei fumi si può calcolare la perdita al camino:

$$P_f = \frac{m_f^* c_{p,f} \left(t_f - t_0 \right)}{H_i} \tag{9-27}$$

Da questa formula si vede che, dove l'impianto di riscaldamento lo consente, conviene utilizzare caldaie a condensazione che hanno temperature dei fumi molto basse.