



# Fisica Tecnica Ambientale

## Parte I: termodinamica applicata

*G.V. Fracastoro*

*Politecnico di Torino, maggio 2003*  
*Dipartimento di Energetica*



**PARTE I**  
**termodinamica applicata**

Giovanni Vincenzo Fracastoro

Fisica Tecnica Ambientale  
parte I - termodinamica applicata

Prima edizione maggio 2003

È vietata la riproduzione, anche parziale, con qualsiasi mezzo effettuato, compresa la fotocopia, anche ad uso interno o didattico, non autorizzata.

## INDICE

<b>1. Introduzione alla termodinamica e proprietà delle sostanze</b>	<b>5</b>
1.1. Definizioni fondamentali . . . . .	5
1.2. Equilibrio, stato e trasformazione . . . . .	6
1.3. Reversibilità ed irreversibilità . . . . .	8
1.4. Lavoro . . . . .	12
1.5. Calore . . . . .	14
1.6. Sostanze pure e loro fasi . . . . .	15
1.7. Transizione liquido-vapore . . . . .	18
1.8. I gas ideali . . . . .	21
<b>2. I Principi della Termodinamica</b>	<b>23</b>
2.1. Primo principio della termodinamica . . . . .	23
2.2. Primo principio della termodinamica per i sistemi aperti .	27
2.3. Secondo principio della termodinamica . . . . .	31
2.4. Secondo principio per i sistemi aperti ed exergia . . . . .	37
2.5. Equazioni di Gibbs e conservazione dell'energia meccanica	39
2.6. Trasformazioni termodinamiche . . . . .	41
2.7. Riepilogo equazioni fondamentali . . . . .	42

<b>3. Applicazioni: Macchine termiche</b>	<b>43</b>
3.1. Le macchine termiche . . . . .	43
3.2. Macchine a ciclo diretto . . . . .	43
3.3. Macchine a ciclo inverso . . . . .	46
3.4. Cogenerazione e trigenerazione . . . . .	49
<b>4. Applicazioni: aria umida</b>	<b>53</b>
4.1. Proprietà dell'aria umida . . . . .	53
4.2. Il diagramma di Mollier per l'aria umida . . . . .	56
4.3. Trasformazioni dell'aria umida . . . . .	59

# 1. INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA E PROPRIETÀ DELLE SOSTANZE

## 1.1. DEFINIZIONI FONDAMENTALI

La Termodinamica studia l'energia posseduta e scambiata dai corpi nelle sue varie forme e le trasformazioni di energia da una forma all'altra che hanno luogo durante i processi a cui i corpi sono sottoposti. Le leggi della Termodinamica costituiscono le *restrizioni di carattere generale* alle quali tali trasformazioni devono soggiacere.

La prima di tali leggi, come vedremo, riflette l'osservazione di un fatto sperimentalmente accertato, e cioè che *l'energia si conserva*. L'energia gode dunque della proprietà di conservazione ed è possibile pertanto dire che essa *esiste in quanto si conserva*.

Occorre a questo punto definire l'oggetto la cui energia si conserva. Tale oggetto, a cui daremo il nome di *sistema termodinamico*, è una porzione finita di spazio, caratterizzata da un volume e da una massa costanti o variabili, ma identificabili in ogni istante. Il sistema è separato dall'*ambiente esterno* da un *contorno*, il quale può consentire o no il passaggio da o verso il sistema di energia e di massa. L'insieme di sistema + ambiente esterno costituisce l'universo. Se il contorno non lascia passare né energia né massa il sistema è detto *isolato*; se lascia passare solo energia, *chiuso*; se lascia passare energia e massa è detto *aperto*.

## 1. INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA E PROPRIETÀ DELLE SOSTANZE

È opportuno distinguere fra due tipi di energia:

- quella *posseduta* dal sistema
- quella *in transito* attraverso il suo contorno.

Per quel che riguarda l'energia posseduta da un sistema si possono citare, ad esempio, l'energia che risulta dalla posizione (energia potenziale) e dalla velocità (energia cinetica) del sistema, e l'energia interna, associata alle proprietà interne del sistema, di cui si riparerà in seguito.

L'energia che attraversa il contorno può essere di due tipi: *lavoro* ( $L$ ) e *calore* ( $Q$ ). Quando vi è scambio di lavoro, esiste una forza applicata sul contorno del sistema, il cui punto di applicazione subisce uno spostamento. Quando attraverso il contorno del sistema vi è scambio di calore, a livello macroscopico si osserva che vi è sempre una differenza di temperatura fra il sistema e l'ambiente circostante e che il calore, come si vedrà, ha un verso preferenziale non invertibile.

È interessante osservare che, una volta trasferiti al sistema, calore e lavoro risultano del tutto indistinguibili.

### 1.2. EQUILIBRIO, STATO E TRASFORMAZIONE

Per definire lo stato termodinamico di un sistema è necessario introdurre il concetto di *equilibrio*: un sistema si dice in equilibrio quando è incapace di cambiamenti spontanei.

L'equilibrio può essere meccanico, termico o chimico. Un sistema isolato raggiunge dopo un certo periodo di tempo una condizione di equilibrio interno ed esterno con l'ambiente circostante.

In condizione di equilibrio il sistema può essere descritto attraverso il suo *stato termodinamico*, ovvero la totalità delle proprietà macroscopiche associate al sistema in quelle condizioni.

## 1. INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA E PROPRIETÀ DELLE SOSTANZE

Si definiscono *intensive* le proprietà che non dipendono dalla massa, come, ad esempio, *temperatura e pressione*. Viceversa, le proprietà che dipendono dalla massa, come il volume, sono dette *estensive*. Se riferite all'unità di massa, le proprietà estensive vengono dette *specifiche* e come tali divengono intensive.

Lo stato di un sistema termodinamico semplice, ovvero una sostanza fluida omogenea formata da una sola specie chimica e nella quale possono essere trascurati fenomeni elettrici, magnetici, gravitazionali, etc., viene spesso definito attraverso le tre proprietà (dette anche *coordinate termodinamiche*) pressione ( $p$ ), volume ( $V$ ) e temperatura ( $T$ ). Si parla in questo caso di *sistemi  $pVT$* . La relazione che lega le coordinate termodinamiche di un sistema in equilibrio si chiama *equazione di stato*. Per un sistema  $pVT$  essa è espressa analiticamente da un'equazione del tipo:

$$f(p, V, T) = 0^1.$$

Quando un sistema si allontana dalle condizioni di equilibrio si dice che esso subisce una *trasformazione* termodinamica, durante la quale le sue proprietà termodinamiche cambiano finché non si raggiungono nuove condizioni di equilibrio. Una trasformazione si dice *ciclica* (o semplicemente *ciclo*) quando gli stati iniziale e finale coincidono.

### Pressione

La pressione, come si ricorderà, è la forza esercitata sull'unità di superficie. La sua unità di misura nel Sistema Internazionale (S.I.) è dunque  $\text{N/m}^2$ , ovvero pascal (Pa). Trattandosi di una grandezza impiegata in molte discipline diverse, sono presenti e ancora spesso usate molte altre unità di misura non S.I.: l'atmosfera (atm), il millimetro di colonna di mercurio (mm Hg), il millimetro di colonna d'acqua (mm H<sub>2</sub>O), il bar, etc. I fattori di conversione da una unità all'altra sono riportati di seguito:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 10332 \text{ mmH}_2\text{O} = 1.01325 \text{ bar} = 101325 \text{ Pa}$$

<sup>1</sup>Un esempio è l'equazione di stato dei gas ideali:  $pV = nRT$ , di cui si parlerà nel paragrafo 1.8.

### Temperatura

Il *Principio zero della Termodinamica* afferma che due corpi, ognuno in equilibrio termico con un terzo, sono in equilibrio termico fra di loro. Tale principio può essere riformulato affermando che *due corpi sono in equilibrio termico se hanno la stessa temperatura*, e permette di introdurre dunque la seguente definizione assiomatica della temperatura:

esiste una grandezza di stato detta temperatura che assume lo stesso valore in due corpi in equilibrio termico fra di loro.

La scala termometrica di uso più comune è la scala Celsius, definita inizialmente attraverso due punti fissi (la temperatura di fusione del ghiaccio e quella di ebollizione dell'acqua) a cui attribuisce i valori rispettivamente di 0 °C e 100 °C. Ne risulta che 1°C (*grado celsius*) corrisponde alla centesima parte dell'intervallo fra i due punti fissi sopra citati. Per rendere indipendente dalla sostanza la definizione della scala termometrica è stata introdotta la scala della *temperatura termodinamica*, che nel sistema S.I. è la scala Kelvin. Attraverso considerazioni basate sul Secondo Principio della Termodinamica e il funzionamento di un motore termico essa permette di definire i rapporti fra le temperature assolute dei corpi. Per definire in modo completo l'unità di misura della temperatura, detta kelvin (K), se ne è definito lo zero, che coincide con la temperatura più bassa raggiungibile in assoluto, e si è attribuito il valore di 273.16 K (corrispondenti a 0.01 °C) alla temperatura assoluta del punto triplo dell'acqua. Si ha dunque la relazione:  $T(K) = T(^{\circ}C) + 273.15$ .

### 1.3. REVERSIBILITÀ ED IRREVERSIBILITÀ

Se una trasformazione è caratterizzata da una successione infinita di stati che tendono all'equilibrio (il che richiede che la trasformazione sia infinitamente lenta), ad ognuno dei quali corrisponde un ben preciso insieme di coordinate termodinamiche, essa viene detta *reversibile*.

Perché dunque una trasformazione possa essere detta reversibile è necessario che la differenza fra forze motrici e resistenti, come anche la differenza di temperatura

fra il sistema e l'esterno, siano infinitamente piccole, e dunque siano piccole le accelerazioni (variazioni di energia cinetica) e infinitamente lenti gli scambi di calore.

Per illustrare la differenza fra reversibilità ed irreversibilità si può esaminare il seguente problema (*Problema di Zemansky*).

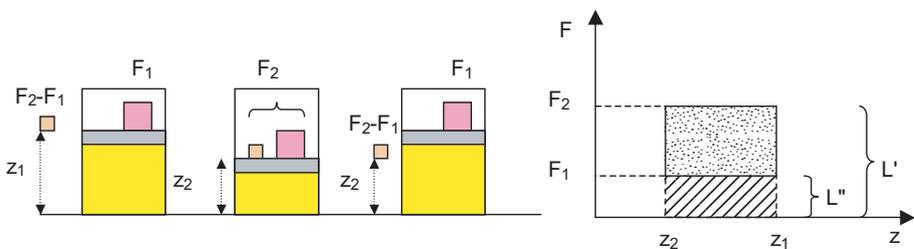
**Problema di Zemansky**

Si abbia un cilindro che racchiude un gas in equilibrio termico, meccanico e chimico interno e con l'ambiente esterno (Fig. 1.1 - Caso a). Il pistone che lo sovrasta esercita una forza  $F_1$  equilibrata dalla pressione del gas ed è dunque fermo nella posizione  $z_1$ ; inoltre il sistema è in equilibrio termico con l'ambiente esterno, considerato come un *termostato*, ovvero un corpo capace di cedere o ricevere calore senza che vari la sua temperatura.

*Caso a*

Alla stessa altezza  $z_1$  del pistone si abbia un peso  $(F_2 - F_1) > 0$ . Posando il peso  $(F_2 - F_1)$  sul pistone ci si allontana dalle condizioni di equilibrio. Il pistone accelera verso il basso e si ferma oscillando nella posizione  $z_2$ . Durante il moto il gas tende a scaldarsi, non soltanto perché viene compresso, ma anche a causa degli attriti interni e della viscosità del gas; per riportarsi in equilibrio termico cede una quantità di calore  $Q'$  all'ambiente esterno. In questa fase inoltre l'ambiente esterno ha compiuto un lavoro positivo:

$$L = F_2 \cdot (z_1 - z_2)$$



**Fig. 1.1** – Problema di Zemansky e relativo diagramma (F, z) - Caso a.

## 1. INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA E PROPRIETÀ DELLE SOSTANZE

Rimovendo il peso il pistone si risollewa fino al livello  $z_1$  assorbendo una quantità di calore  $Q''$  dall'ambiente, pari a quella necessaria per compensare il raffreddamento dovuto all'espansione meno quello che vi viene introdotto a causa degli attriti. Si ha pertanto:

$$|Q'| > |Q''|$$

Inoltre l'ambiente esterno ha compiuto un lavoro:

$$L'' = -F_1 \cdot (z_1 - z_2)$$

Al termine delle due trasformazioni si osserva che il sistema si ritrova nelle condizioni iniziali (ha cioè subito una trasformazione ciclica), e che l'ambiente esterno:

- ha ricevuto una quantità netta di calore  $|Q'| - |Q''| > 0$
- ha compiuto un lavoro netto:  $L' + L'' = (F_2 - F_1) \cdot (z_1 - z_2)$

Si osservi che il lavoro netto è proprio pari alla perdita di energia potenziale del peso, e dunque dell'ambiente esterno, che non è più nelle condizioni iniziali.

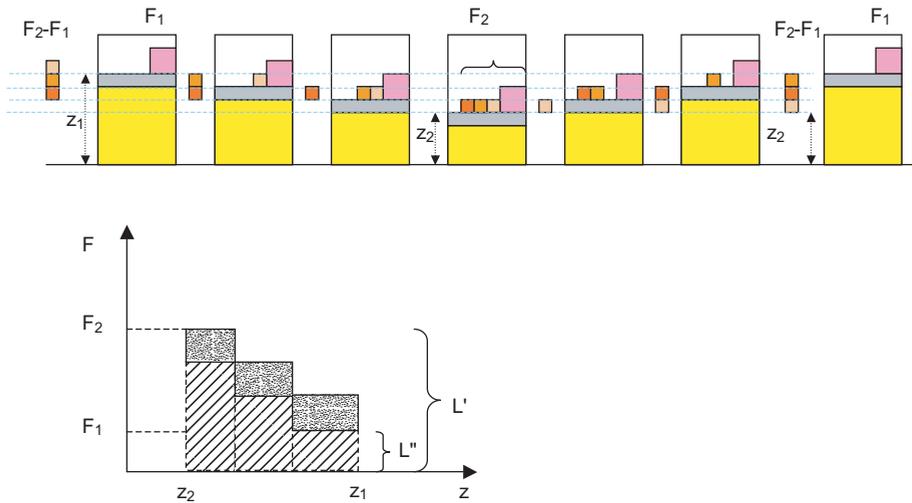
### Caso b

Si può ora ripetere l'operazione prelevando gradualmente da  $n$  livelli diversi  $n$  pesi uguali, pari ciascuno a  $(F_2 - F_1)/n$  (si veda [figura 1.2](#), in cui si è posto, a titolo di esempio,  $n = 3$ ). Il livello di posizionamento di ogni pesino sarà scelto in modo da farlo coincidere con l'altezza raggiunta dal pistone all'equilibrio dopo l'aggiunta del pesino precedente.

Si osserva innanzitutto che la somma delle quantità di calore assorbite dall'ambiente tende a uguagliare la somma di quelle cedute (perché si riducono le dissipazioni). Inoltre è facile dimostrare che il lavoro netto effettuato dall'ambiente (pari al lavoro globale di compressione meno il lavoro globale di espansione) vale:

$$\frac{F_2 - F_1}{n} \cdot (z_1 - z_2),$$

pari alla variazione di energia potenziale di uno dei pesini dal livello  $z_1$  al livello  $z_2$ , e tendente a zero quando  $n \rightarrow \infty$ .



**Fig. 1.2** – Problema di Zemansky e relativo diagramma  $(F, z)$  - Caso b.

È immediato concludere che per  $n \rightarrow \infty$  la forza esterna tende ad essere in ogni istante eguagliata dalla pressione interna e le accelerazioni del pistone tendono a zero. Le trasformazioni divengono così reversibili.

### Conclusioni di carattere generale

Le conclusioni di carattere generale che si possono trarre dall'esperienza sopra descritta sono molteplici:

- se il processo è reversibile lo stato del sistema è noto in ogni fase del processo e le energie scambiate possono essere determinate attraverso le sole variabili di stato del sistema;
- la successione di due trasformazioni reversibili invertite ripristina sia le condizioni del sistema che quelle dell'ambiente esterno;
- le irreversibilità riducono sempre l'efficienza di un processo. Pertanto un processo reversibile rappresenta una astrazione che pone un limite superiore al lavoro che può essere ottenuto da un processo e pone un limite inferiore al lavoro richiesto per compiere un processo.

## 1. INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA E PROPRIETÀ DELLE SOSTANZE

Una trasformazione reversibile può dunque essere definita come una successione di stati di equilibrio, in cui le variabili intensive interne uguagliano quelle esterne. Ad ognuno di questi stati corrisponde un certo numero di proprietà macroscopiche (coordinate termodinamiche) che dà luogo ad un punto su un diagramma di stato. L'insieme dei punti che descrive l'evolversi degli stati di equilibrio dà luogo a sua volta ad una curva che descrive in forma grafica la trasformazione.

Se invece la trasformazione è irreversibile gli stati intermedi non sono stati di equilibrio e non possono essere caratterizzati da valori definiti delle coordinate termodinamiche, e dunque soltanto gli estremi della trasformazione possono essere rappresentati su un diagramma di stato.

### 1.4. LAVORO

Come si è detto, il lavoro è scambio di energia dovuto all'azione di una forza (generalizzata), il cui punto di applicazione subisce uno spostamento (generalizzato). Ne sono esempi lo spostamento di un pistone, la rotazione di un'elica collegata ad un albero, una corrente elettrica che percorre un conduttore che attraversa il contorno del sistema. I sistemi termodinamici chiusi scambiano lavoro con l'esterno prevalentemente attraverso variazioni di volume. Un esempio classico è un fluido contenuto in un cilindro a pareti rigide, ma chiuso da un pistone scorrevole, il cui moto denota lo scambio di lavoro. In questo caso si parla di *lavoro termodinamico* o *lavoro di variazione di volume* ( $L$ ). I sistemi aperti hanno invece, in genere, il contorno rigido e scambiano lavoro con l'esterno attraverso sistemi collegati ad un albero ruotante (turbine, compressori, ventilatori). In questo caso si parla di *lavoro all'asse* o *lavoro interno* ( $L_i$ ). Di quest'ultimo si parlerà più approfonditamente nel CAPITOLO 2.

Il lavoro termodinamico compiuto da un sistema sotto l'azione di una forza esterna  $F$  vale:

$$L = - \int \vec{F} \times d\vec{s} \quad 1.1$$

in cui il segno meno è imposto dalla convenzione che in Termodinamica si considera *positivo il lavoro compiuto dal sistema*.

Se la trasformazione è reversibile la pressione interna uguaglia continuamente la forza  $F$  e dunque:

$$L_{rev} = \int p \cdot A \cdot ds = \int p \cdot dV \quad 1.2$$

Se invece la trasformazione è irreversibile il lavoro sarà sempre minore di  $L_{rev}$  se  $L > 0$  e maggiore in valore assoluto di  $L_{rev}$  se  $L < 0$ . Ovvero:

$$L = L_{rev} - L_w = \int p \cdot dV - L_w \quad 1.3$$

in cui  $L_w$  rappresenta il lavoro perso per irreversibilità.

Riportando la trasformazione su un diagramma  $(p, V)$ , noto come *diagramma di Clapeyron*, il lavoro è pari all'area sottostante la trasformazione stessa. Poiché la pressione è sempre positiva, il lavoro ha lo stesso segno di  $dV$ .

Si osservi che nel caso di uno spostamento infinitesimo della forza esterna il lavoro infinitesimo compiuto non rappresenta il differenziale esatto di una funzione  $L$ , ma una quantità infinitesima di lavoro e dunque va indicato con un simbolo diverso da quello di differenziale ( $\delta L$  anziché  $dL$ ).

Una ovvia conseguenza di ciò è che il lavoro compiuto fra due stati estremi dipende dalla trasformazione compiuta e non soltanto dagli stati estremi, come si desume dalla [figura 1.3](#).

$$\text{a. } L_{if} = \int_{i1f} p \cdot dV = p_1 \cdot (V_f - V_i)$$

$$\text{b. } L_{if} = \int_{i2f} p \cdot dV = p_2 \cdot (V_f - V_i)$$

Nel caso di trasformazione ciclica (c) il lavoro complessivo è uguale all'area del ciclo; maggiore di zero se percorso in senso orario (*macchina termica*); minore di zero se percorso in senso antiorario (*macchina frigorifera o pompa di calore*).

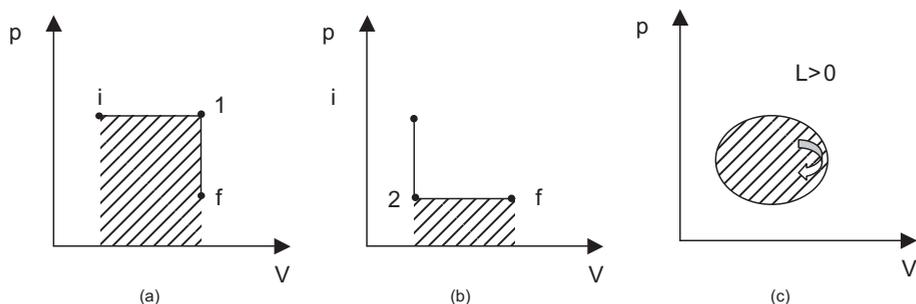


Fig. 1.3 – Valutazione grafica del lavoro sul diagramma (p,V).

### 1.5. CALORE

Come detto in precedenza, a livello macroscopico il calore è energia in transito per effetto di una differenza di temperatura.

Il calore, come il lavoro, non è una proprietà del sistema, ma è funzione della trasformazione seguita. Il simbolo  $\delta Q$  non indica pertanto il differenziale esatto di una funzione  $Q$  dello stato termodinamico di un sistema, funzione che non esiste, ma una quantità infinitesima che, integrata, dà una quantità finita.

Convenzionalmente viene considerato *positivo il calore fornito al sistema*.

Si definisce *capacità termica* la quantità di calore necessaria per elevare di un grado la temperatura di un determinato corpo. Poiché la capacità termica è in genere funzione della temperatura, conviene esprimerla come:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad 1.4$$

Poiché  $\delta Q$  dipende dal tipo di trasformazione, la capacità termica sarà in genere diversa per ogni tipo di trasformazione. Ad esempio:

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad \text{per una trasformazione a pressione costante (isobara)}$$

$$C_v = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_v \quad \text{per una trasformazione a volume costante (isocora)}$$

## 1. INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA E PROPRIETÀ DELLE SOSTANZE

Per esprimere le caratteristiche di una sostanza conviene riferire la capacità termica all'unità di massa. Si indicherà questa quantità, detta capacità termica massica o *calore specifico*, con la lettera *c* minuscola.

### 1.6. SOSTANZE PURE E LORO FASI

Per sostanza pura si intende una sostanza la cui composizione chimica è la stessa in tutta la massa. L'aria e l'acqua sono, ad esempio, sostanze pure, mentre non lo è una miscela di olio e acqua. Una miscela di due o più *fasi* di una stessa sostanza (ad esempio, acqua e ghiaccio) è ancora una sostanza pura.

Come è noto, una sostanza può trovarsi in natura in fase *solida*, *liquida* o *gassosa* (detta anche *aeriforme*). Nel primo caso le molecole sono molto vicine fra loro e si dispongono secondo un reticolo tridimensionale che, per l'equilibrio esistente fra forze repulsive e attrattive, può essere considerato rigido. Nella fase liquida le molecole non assumono più una posizione fissa, ma restano vicine le une alle altre, pur allontanandosi un po' rispetto alla fase solida (tranne l'acqua). Nella fase gassosa o aeriforme le molecole si muovono liberamente e in modo disordinato l'una rispetto all'altra: le distanze sono grandi ed elevato è il livello energetico delle molecole.

#### **Regola delle fasi**

La *regola delle fasi* di Gibbs consente di determinare il numero di variabili intensive indipendenti (o gradi di libertà) che consentono di descrivere lo stato termodinamico di una sostanza qualunque. Essa può essere formulata come segue:

$$f = n - r + 2 \qquad 1.5$$

dove:

$f$  = numero di gradi di libertà

$n$  = numero di componenti nel sistema

$r$  = numero di fasi presenti

## 1. INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA E PROPRIETÀ DELLE SOSTANZE

Dunque, per una sostanza pura ( $n = 1$ ) si ha:  $f = 3 - r$ . Ciò significa che se è presente una sola fase sono sufficienti due variabili intensive indipendenti per descrivere compiutamente lo stato termodinamico di un sistema, se sono presenti due fasi (ad esempio, liquido e vapore) ne è sufficiente una, mentre, quando sono presenti tutte e tre le fasi contemporaneamente, non vi sono gradi di libertà. Pertanto quest'ultima situazione identifica uno stato termodinamico, caratterizzato da una ben precisa temperatura e pressione, detto *punto triplo*.

Un utile modo di rappresentazione delle relazioni esistenti nelle varie fasi fra pressione, volume massico e temperatura è dato dal diagramma tridimensionale riportato in [figura 1.4](#). Da esso si vede come esistano regioni dove la sostanza è presente in fase solida (S), liquida (L) e gassosa (G), ed altre regioni in cui due di queste fasi coesistono: solido-gas (S-G), solido-liquido (S-L) e liquido-gas (L-G). Vi è inoltre una linea AB in cui sono presenti contemporaneamente tutte e tre le fasi (S-L-G).

Proiettando il diagramma tridimensionale di [figura 1.4](#) sul piano ( $p, T$ ) la linea AB si riduce al punto triplo e le regioni di compresenza di due fasi si riducono a delle curve ([fig. 1.5](#)).

Per l'acqua il punto triplo corrisponde ad una temperatura di 273.16 K e una pressione di 610.8 Pa.

### Transizioni di fase

Particolare interesse hanno nella tecnica le transizioni di fase, perché esse mettono in gioco grandi quantità di **energia**<sup>2</sup>.

Il passaggio solido – liquido viene detto *fusion*e o *liquefazione* e quello inverso *solidificazione*.

Il passaggio liquido – vapore viene detto *vaporizzazione* (a volte si parla impropriamente di evaporazione e di ebollizione) e quello inverso *condensazione*.

<sup>2</sup>Si pensi che l'energia necessaria per vaporizzare (far bollire) un litro d'acqua è 6 volte maggiore di quella necessaria per scaldarlo da 0°C a 100°C.

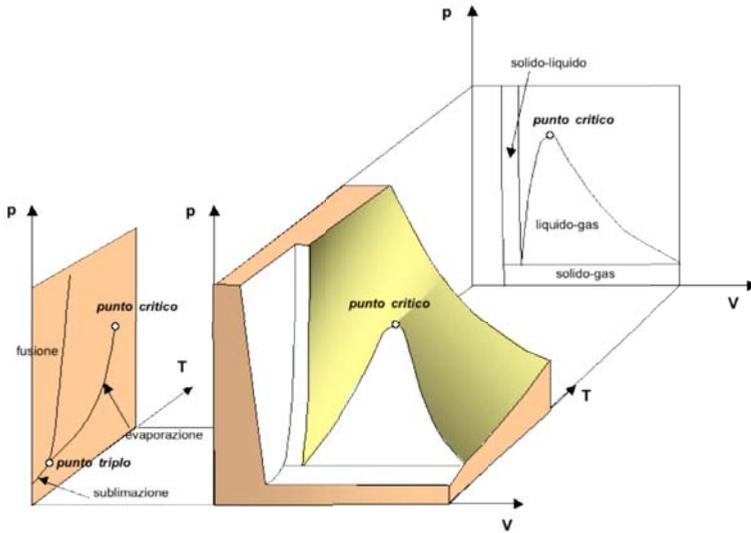


Fig. 1.4 – Diagramma (p,v,T) per una sostanza pura.

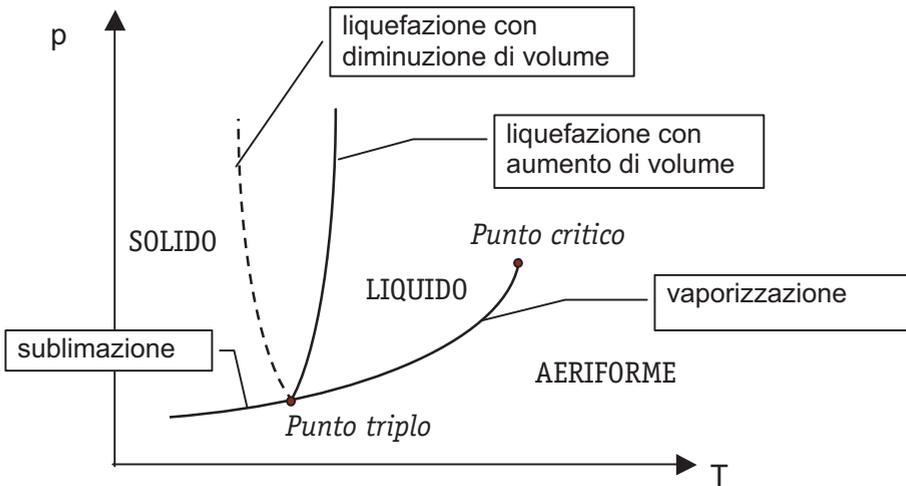
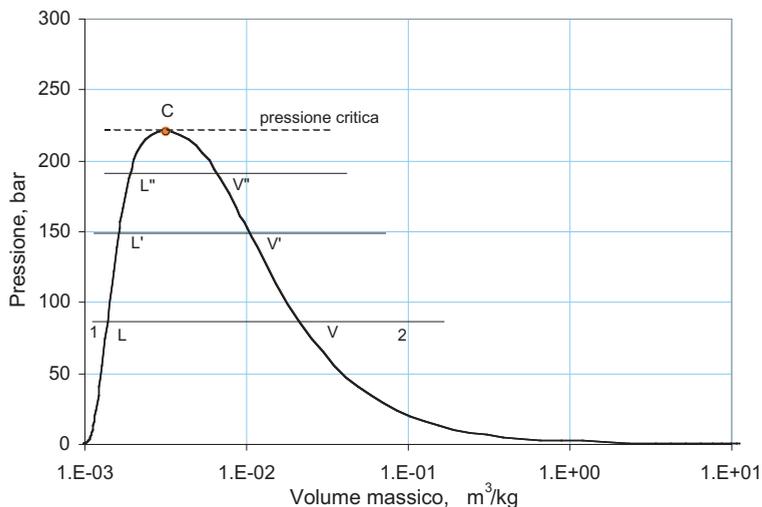


Fig. 1.5 – Diagramma (p,T) per una sostanza pura.



**Fig. 1.6** – Transizione isobara liquido-vapore sul diagramma di Clapeyron (acqua).

Al di sotto del punto triplo la fase liquida non esiste più; il passaggio diretto solido – vapore viene detto *sublimazione* e quello vapore-solido *sublimazione inversa*.

### 1.7. TRANSIZIONE LIQUIDO-VAPORE

Vediamo adesso in maggior dettaglio ciò che avviene nel passaggio da liquido a vapore (e viceversa), descrivendo con l’ausilio del diagramma  $(p, v)$  i risultati di un esperimento consistente nel riscaldare a pressione costante l’unità di massa di una sostanza, inizialmente in fase liquida (fig. 1.6).

In un primo tempo si osserverà un regolare aumento della temperatura (1 – L) ed un aumento quasi trascurabile del volume massico. Poi la temperatura resterà costante e si osserverà un repentino aumento del volume massico (L – V). Infine, la temperatura riprenderà a salire e con essa il volume massico (V – 2). Nel processo (L – V) il calore fornito serve a modificare lo stato di aggregazione della sostanza (*cambiamento di stato*). I punti intermedi fra L e V non rappresentano un sistema omogeneo in una

## 1. INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA E PROPRIETÀ DELLE SOSTANZE

unica fase, ma una miscela (*fluido bifase*) composta da liquido saturo in condizioni  $L$ , e da vapore saturo secco in condizioni  $V$ . Questa miscela viene detta *vapore umido*.

La temperatura a cui inizia il cambiamento di fase si chiama temperatura di saturazione (o evaporazione o condensazione) alla pressione considerata.

Riassumendo:

$1 - L$	liquido sottoraffreddato (o semplicemente liquido)
$L$	liquido saturo
$L - V$	vapore umido
$V$	vapore saturo secco
$V - 2$	vapore surriscaldato ( $\Rightarrow$ gas)

Ripetendo l'esperimento a pressioni diverse si possono costruire due curve:

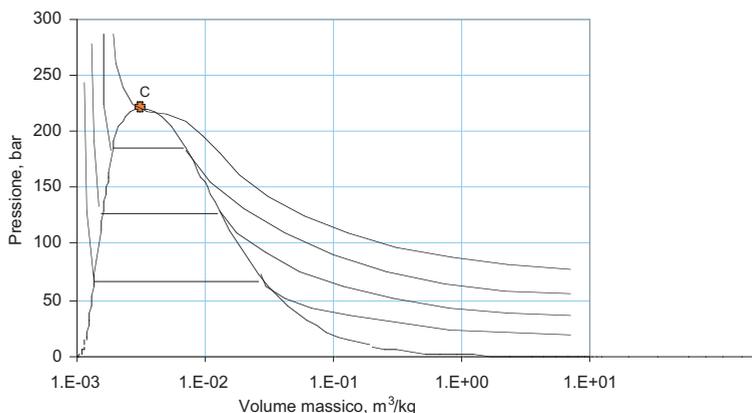
- la curva dei punti  $L =$  *curva limite inferiore*
- la curva dei punti  $V =$  *curva limite superiore*

Continuando ad aumentare la pressione si raggiunge un valore  $p_C$  (pressione *critica*) per cui i punti  $L$  e  $V$  coincidono. La temperatura  $T_C$  corrispondente si chiama temperatura *critica*. Al di sopra di questi valori di temperatura e pressione, vapore e liquido non possono più coesistere in condizioni di equilibrio, né è possibile distinguere fra le due fasi: la sostanza è detta genericamente *fluido*.

Il calore necessario per far passare l'unità di massa di una sostanza da una fase all'altra è detto *calore di transizione di fase*, o *calore latente*.<sup>3</sup>

Nel caso del passaggio dallo stato di liquido saturo a quello di vapore saturo secco è detto *calore di vaporizzazione* ( $r$ ). Nel passaggio inverso viene rilasciata una quantità uguale di calore (*calore di condensazione*).

<sup>3</sup>Latente (=nascosto), in quanto non associato ad una variazione di temperatura, e quindi non *sensibile*.



**Fig. 1.7** – Andamento delle isoterme in coordinate  $(p,v)$  per l'acqua.

Per l'acqua a  $100^{\circ}\text{C}$  si ha:  $r_{100} = 2257 \text{ kJ/kg}$ . A  $0^{\circ}\text{C}$  si ha:  $r_0 = 2501 \text{ kJ/kg}$ .

Analogamente, per il passaggio solido-liquido, si parla di *calore di fusione* ( $i$ ) e di *solidificazione* nel passaggio inverso.

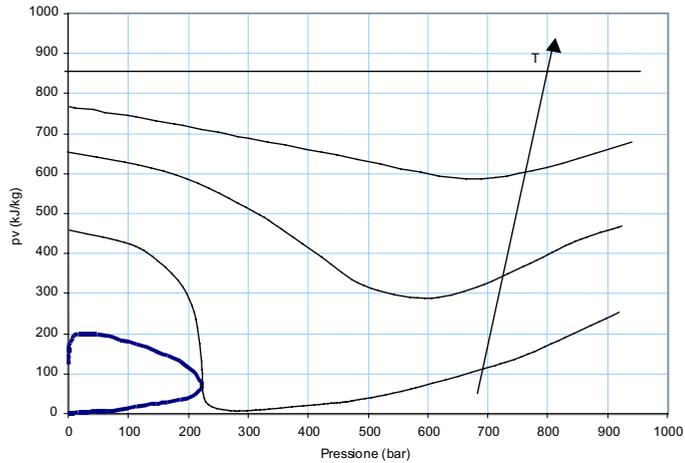
Per l'acqua a  $0^{\circ}\text{C}$  si ha:  $i_0 = 334 \text{ kJ/kg}$ .

Nella zona del vapore umido sono presenti due fasi diverse (liquido e aeriforme); esiste dunque, per la regola delle fasi 1.5, una sola variabile intensiva indipendente. Pertanto  $p$  e  $T$  non sono fra loro indipendenti. Fissata la pressione, si avrà un solo valore di temperatura in corrispondenza del quale si verifica la transizione di fase.

L'andamento tipico delle isoterme in coordinate  $(p, v)$  è rappresentato, a titolo di esempio per l'acqua, in [figura 1.7](#).

In [figura 1.8](#) le isoterme sono invece riportate in un diagramma  $(p, pv)$ , detto anche *diagramma di Amagat*. Si osserva che, per temperature sufficientemente alte, il prodotto pressione per volume rimane costante (legge di Boyle). Ciò induce a ritenere che sia possibile descrivere in modo semplice la relazione che lega le variabili di stato  $p, v, T$  per un gas sufficientemente lontano dal suo punto critico. A questo tipo di gas si darà il nome di *gas ideale* o *perfetto*.

# 1. INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA E PROPRIETÀ DELLE SOSTANZE



**Fig. 1.8** – Andamento delle isoterme in coordinate (p, pv) per l'acqua.

## 1.8. I GAS IDEALI

L'esperienza mostra che tutti i gas possiedono, a temperatura sufficientemente alta e pressione sufficientemente bassa, un comportamento simile fra loro che obbedisce ad una legge semplice, denominata *equazione di stato dei gas ideali*:

$$pV = nRT \quad 1.6$$

dove:

$p$  = pressione, Pa

$V$  = volume occupato dal gas, m<sup>3</sup>

$n$  = numero di kilomoli di gas, kmol

$R$  = costante universale dei gas, pari a 8314 J/(kmol·K)

$T$  = temperatura assoluta, K

La 1.6 può essere più comodamente espressa nella seguente forma, ottenuta dividendo primo e secondo membro per la massa  $m$  :

## 1. INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA E PROPRIETÀ DELLE SOSTANZE

$$pv = R^* T \quad 1.7$$

dove:

$v$  = volume massico (ovvero, riferito all'unità di massa),  $m^3/\text{kg}$

$R^*$  = costante di elasticità del gas considerato,  $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$

È facile verificare che:

$$R^* = R \cdot \frac{n}{m} = \frac{R}{\mu},$$

in cui  $\mu = m/n$ , rapporto fra massa e numero di kilomoli, rappresenta la *massa molecolare* del gas ( $\text{kg}/\text{kmol}$ ).

## 2. I PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA

### 2.1. PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

#### L'esperienza di Joule

Si abbia un recipiente contenente un fluido (fig. 2.1). In una prima fase si dissipa nel fluido, per mezzo di un mulinello, un lavoro  $L$  senza che questo scambi calore con l'esterno (fase adiabatica).

Nella seconda fase, senza compiere altro lavoro, si lascia che il fluido torni nelle condizioni iniziali di pressione e temperatura disperdendo una certa quantità di calore  $Q$ .

Poiché le condizioni iniziali e finali del fluido sono le stesse, la somma delle due trasformazioni dà una trasformazione ciclica; Joule osservò che, pur variando il tipo di fluido e la quantità di lavoro dissipatovi, in una trasformazione ciclica il rapporto

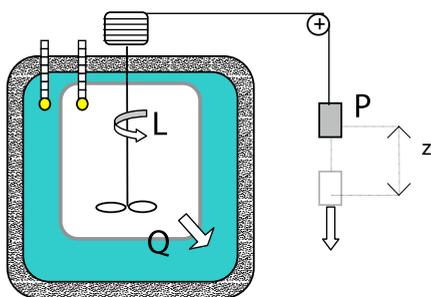


Fig. 2.1 – Esperienza di Joule.

## 2. I PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA

fra il lavoro assorbito dal fluido ed il calore da esso dissipato era costante, ovvero:

$$\frac{\oint \delta L}{\oint \delta Q} = J$$

Se si esprime il lavoro in Joule (J) e il calore in kcal (Sistema Tecnico), la costante  $J$  vale 4186 J/kcal, ed è detta *equivalente meccanico della calorìa*. In unità coerenti (Sistema Internazionale)  $J = 1$  e si ha la classica espressione del I Principio:

$$\oint \delta Q = \oint \delta L \quad 2.1$$

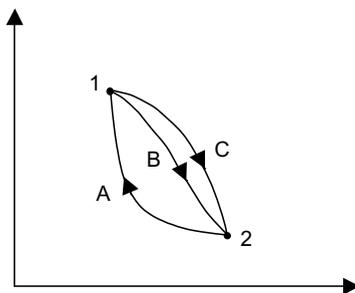
L'equazione 2.1 rappresenta l'espressione analitica del I Principio della Termodinamica. Essa vale per qualsiasi sostanza e per qualunque tipo di trasformazione, irreversibile o no, e può essere formulata nel seguente modo: *in una trasformazione ciclica il lavoro compiuto (o subito) dal sistema è uguale al calore ricevuto (o ceduto)*.

**Dalla 2.1** discende immediatamente una importante conseguenza. La si applichi (con  $J = 1$ ) alla trasformazione ciclica 1-A-2-B-1 (fig. 2.2). Si ha:

$$\int_{1A}^2 \delta Q + \int_{2B}^1 \delta Q = \int_{1A}^2 \delta L + \int_{2B}^1 \delta L$$

mentre, applicando la 2.1 alla 1-A-2-C-1 si ha:

$$\int_{1A}^2 \delta Q + \int_{2C}^1 \delta Q = \int_{1A}^2 \delta L + \int_{2C}^1 \delta L$$



**Fig. 2.2** –  $\delta Q - \delta L$  è un differenziale esatto.

Sottraendo le due espressioni si ottiene:

$$\int_{2B}^1 (\delta Q - \delta L) = \int_{2C}^1 (\delta Q - \delta L)$$

da cui si dimostra che la quantità  $\delta Q - \delta L$  è un differenziale esatto, poiché il suo integrale non dipende dal percorso, ma soltanto dagli estremi di integrazione. La funzione integrale di questo differenziale esatto rappresenta l'energia totale  $E$  del sistema. Ovvero:

$$\delta Q - \delta L = dE$$

e, in forma integrale:

$$Q - L = \Delta E \quad 2.2$$

L'energia totale del sistema è data dalla somma delle varie forme di energia possedute dal sistema: magnetica, elettrostatica, elastica, superficiale, cinetica ( $E_c$ ), potenziale ( $E_p$ ) ed *interna* ( $U$ ):

$$E = E_c + E_p + \dots + U \quad 2.3$$

Nel caso, frequente in termodinamica, in cui le variazioni di tutte le forme di energia del sistema, eccettuata l'energia interna, siano trascurabili, si ha la classica espressione:

$$Q - L = \Delta U \quad 2.2a$$

o, in forma differenziale,

$$\delta Q - \delta L = dU \quad 2.2b$$

L'energia interna  $U$  può essere considerata come la somma delle energie cinetiche e potenziali possedute dalle particelle che costituiscono il sistema.

È facile dimostrare che l'**espressione 2.2** contiene l'enunciato di **Joule 2.1**. Infatti l'integrale circuitale di una variabile di stato, qual è l'energia di un sistema, è per

## 2. I PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA

definizione nullo, e dunque in una trasformazione ciclica il calore netto ricevuto uguaglia il lavoro netto prodotto.

### L'approccio assiomatico al I Principio

Nei primi paragrafi di queste dispense si è sottolineato che il concetto di energia è un concetto primitivo, come quello di punto, o di forza. L'esistenza di tale concetto può essere giustificata da un assioma, ovvero da una affermazione indimostrabile, ma mai contraddetta dall'esperienza, che sancisce la conservazione dell'energia in un sistema isolato. Il Primo Assioma della Termodinamica afferma che:

esiste una grandezza, detta *energia interna*, legata a grandezze misurabili di un sistema e dunque funzione del suo stato termodinamico, la cui variazione, in un sistema chiuso in assenza di variazioni delle altre forme di energia posseduta dal sistema (energia cinetica, potenziale, etc.), è data da:

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

Nel caso più generale, pertanto, la variazione totale di energia di un sistema chiuso è data da:

$$dE = \delta Q - \delta L$$

Analizziamo adesso le conseguenze di una trasformazione qualunque fra un sistema S e l'ambiente circostante A. La variazione di energia del sistema sarà data da:

$$\Delta E_s = Q - L$$

e, per l'ambiente circostante:

$$\Delta E_A = -Q + L$$

Perciò la variazione di energia complessiva dell'universo è data da:

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_s + \Delta E_A = Q - L - Q + L = 0$$

che è un altro modo di esprimere il Primo Assioma:

in ogni processo l'energia totale dell'universo si conserva.

In particolare in un processo ciclico, poiché non varia l'energia del sistema non deve variare neppure quella dell'ambiente circostante.

## 2.2. PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA PER I SISTEMI APERTI

Il principio di conservazione della massa (noto anche come equazione di *continuità*) per un sistema aperto delimitato da un volume di controllo (VC) si esprime come:

$$\text{massa entrante nel VC} - \text{massa uscente dal VC} = \text{variazione della massa contenuta nel VC}$$

Riferendo all'unità di tempo tutte le grandezze espresse nell'equazione di conservazione della massa si ottiene:

$$\text{portata entrante nel VC} - \text{portata uscente dal VC} = \text{variazione della massa contenuta nel VC nell'unità di tempo}$$

La portata è espressa in kg/s ed è a sua volta data dall'equazione:

$$\dot{m} = \rho \cdot A \cdot w$$

dove:

$$\rho = \text{densità o massa volumica, kg/m}^3$$

$$A = \text{sezione del condotto, m}^2$$

$$w = \text{velocità, m/s}$$

In condizioni di *regime stazionario* le grandezze che caratterizzano il sistema non variano nel tempo. Se ne deduce che la somma delle portate in ingresso uguaglia quella delle portate in uscita. Nel caso particolare di un ingresso e una uscita l'equazione di continuità si riduce a:

$$\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out} \quad 2.4$$

Si introduce ora una nuova, importante funzione di stato, detta *entalpia*, definita come:

## 2. I PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA

$$H = U + p \cdot V \quad 2.5$$

Applicando (vedi DIMOSTRAZIONE) ad un sistema termodinamico aperto il Primo Principio della Termodinamica si perviene ad una espressione particolarmente comoda in cui la differenza fra la potenza termica e meccanica può essere espressa attraverso il flusso netto di entalpia. Trascurando le variazioni di energia cinetica e potenziale, si ottiene il Primo Principio per i sistemi aperti:

$$\dot{Q} - \dot{L}_i = \sum_{out} \dot{m}_j h_j - \sum_{in} \dot{m}_j h_j \quad 2.6$$

in cui  $\dot{L}_i$  rappresenta il lavoro interno svolto nell'unità di tempo.

Nel caso di sistemi aperti in regime permanente con un solo ingresso ed una sola uscita, dividendo per la portata [la 2.6](#) si ottiene l'espressione valida per l'unità di massa:

$$q - \ell_i = \Delta h \quad 2.6a$$

o, in forma differenziale,

$$\delta q - \delta \ell_i = dh \quad 2.6b$$

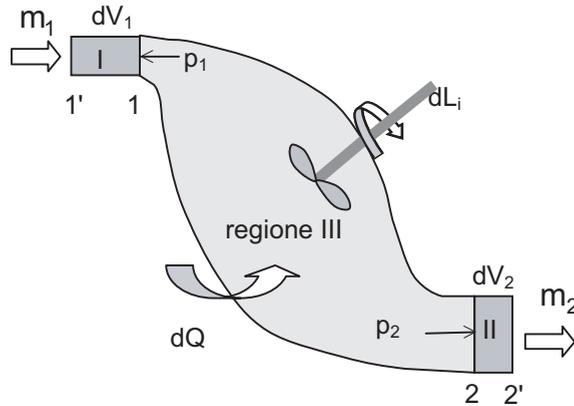
Dalle precedenti relazioni si vede che la variazione di entalpia misura il lavoro interno in una trasformazione adiabatica e il calore scambiato in una trasformazione in cui non si compie lavoro.

### DIMOSTRAZIONE

Si abbia un sistema termodinamico aperto nel quale si suppone, per semplicità di dimostrazione, sia presente un solo ingresso e una sola uscita ([fig. 2.3](#)).

Scriviamo il **Primo Principio**<sup>1</sup> nel periodo di tempo  $[t, t + dt]$  :

<sup>1</sup>Si è adottata la forma differenziale perché nel tempo infinitesimo  $dt$  si hanno variazioni infinitesime (nel caso delle funzioni di stato) o quantità infinitesime scambiate (nel caso di lavoro e calore).



**Fig. 2.3** – Primo Principio della Termodinamica per un sistema termodinamico aperto in regime permanente

$$\delta Q - \delta L = dU + dE_p + dE_c \quad D.1$$

Al tempo  $t$  il sistema è contenuto nei volumi I e III; al tempo  $t+dt$  il sistema è contenuto nei volumi III e II.

Esaminiamo le grandezze (tutte estensive) che compaiono a secondo membro della D.1. La variazione di ognuna di esse fra l'istante  $t$  e l'istante  $t + dt$  è dovuta al contributo portato dalla massa entrante  $dm_1$  (contenuta nel volume I), a quello della massa uscente  $dm_2$  (contenuta nel volume II) ed alla variazione avvenuta nel volume III nel tempo  $dt$ . Pertanto:

$$dU = U_{III}(t + dt) + U_{II}(t + dt) - U_{III}(t) - U_I(t)$$

ovvero:

$$dU = u_2 \cdot \dot{m}_2 \cdot dt - u_1 \cdot \dot{m}_1 \cdot dt + \frac{d(u \cdot m)}{dt} \cdot dt$$

Un caso particolare, ma di frequente occorrenza nei problemi di termodinamica, è quello in cui il moto attraverso il sistema aperto sia permanente, ovvero quando le proprietà termodinamiche possono variare da punto a punto, ma sono costanti nel tempo. In questo caso si ha anche che la portata in ingresso è uguale alla portata

## 2. I PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA

in uscita:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$$

e inoltre:

$$\frac{d(u \cdot m)}{dt} = 0$$

e dunque:

$$dU = \dot{m} \cdot (u_2 - u_1) \cdot dt$$

Analogamente, sempre nel caso di moto permanente, si avrà:

$$dE_p = \dot{m}g(z_2 - z_1) \cdot dt$$

$$dE_c = \frac{1}{2}\dot{m}(w_2^2 - w_1^2) \cdot dt$$

A primo membro della **D.2** il lavoro  $\delta L$  è costituito da due componenti: il lavoro interno  $\delta L_i$  (detto anche lavoro tecnico o lavoro all'asse) e il lavoro effettuato dalle forze di pressione:

$$\delta L = \delta L_i + p_2 \cdot dV_{II} - p_1 \cdot dV_I = \delta L_i + p_2 v_2 \cdot \dot{m}dt - p_1 v_1 \cdot \dot{m}dt$$

Riscrivendo dunque i termini così ottenuti nella **D.1** e dividendo per  $dt$  (si ricordi che  $\delta L_i = \dot{L}_i \cdot dt$  e  $\delta Q = \dot{Q} \cdot dt$ ) si ottiene:

$$\dot{Q} - \dot{L}_i = \dot{m} \left[ \left( p_2 v_2 + u_2 + gz_2 + \frac{1}{2} \cdot w_2^2 \right) - \left( p_1 v_1 + u_1 + gz_1 + \frac{1}{2} w_1^2 \right) \right]$$

Essendo  $h = u + pv$  si ha:

$$\dot{Q} - \dot{L}_i = \dot{m} \cdot \Delta \left( h + \frac{1}{2} w^2 + gz \right) \quad \text{D.2}$$

ed infine, estendendo a più ingressi ed uscite la trattazione si ha:

$$\dot{Q} - \dot{L}_i = \sum_{out} \dot{m}_j \left( h + \frac{w^2}{2} + gz \right)_j - \sum_{in} \dot{m}_j \cdot \left( h + \frac{w^2}{2} + gz \right)_j \quad \text{D.3}$$

che è l'espressione del Primo Principio per sistemi aperti in regime permanente, scritta in forma di potenza. Nel caso più generale di sistema termodinamico aperto in regime non permanente la D.3 diviene:

$$\dot{Q} - \dot{L}_i = \sum \pm \dot{m}_j \cdot \left( h + \frac{w^2}{2} + gz \right)_j + \frac{d(u \cdot m)}{dt} \quad \text{D.4}$$

### 2.3. SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Come per il I Principio, anche del II Principio della Termodinamica è possibile fornire una descrizione fenomenologica, oppure assiomatica. Seguiremo quest'ultima via, mostrando come i vari enunciati fenomenologici possano essere agevolmente derivati da un solo assioma (*Secondo Assioma fondamentale*). Esso afferma che:

esiste una proprietà intrinseca dei corpi, detta *entropia*, la cui variazione, per processi reversibili, è data da:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Per processi irreversibili si riscontra invece:

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$

e dunque in generale si può porre:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_i \quad \text{2.7}$$

dove  $dS_i$  è detta produzione di entropia per irreversibilità ( $dS_i \geq 0$ )<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>La temperatura da introdurre nella 2.7 dovrebbe essere quella del sistema che sta evolvendo. Ma se la trasformazione è irreversibile questa temperatura non è nota. Alcuni autori propongono di adottare come riferimento la *temperatura del termostato*; in questo caso nel termine  $dS_i$  si tiene conto di tutte le irreversibilità: interne (cioè dovute ad attriti) ed esterne (salti finiti di temperatura). Questo approccio ha il vantaggio che la temperatura del termostato è sempre definibile, ma lo svantaggio di fare riferimento, per il calcolo di una funzione che caratterizza lo stato del sistema, a qualcosa di esterno al sistema stesso (il termostato). Qui si adotterà invece

## 2. I PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA

Una prima conseguenza di questo assioma è che in un sistema isolato ( $Q = 0$ ) come l'universo *l'entropia cresce sempre*.

### Postulato di Clausius

Consideriamo due termostati A e B a temperature  $T_A$  e  $T_B$ , con  $T_A > T_B$ , che si scambiano una quantità arbitraria di calore  $Q$ , si supponga da A a B. Durante tale scambio di calore non si manifestano irreversibilità interne ai termostati stessi. Pertanto l'unica causa di variazione dell'entropia dei due termostati è rappresentata dallo scambio di calore  $Q$  :

$$\Delta S_A = \int \frac{\delta Q}{T} = -\frac{Q}{T_A}$$

$$\Delta S_B = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T_B}$$

Qualunque sistema comprendente sia A che B è, rispetto a questo processo, adiabatico, poiché lo scambio di calore  $Q$  è interno al sistema stesso. Ciò implica, per il II Assioma, che  $\Delta S_{(A+B)} \geq 0$ , ovvero:

$$\Delta S_B = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T_B}$$

Se ne deduce che  $Q > 0$ , e ciò conferma l'ipotesi inizialmente fatta sul suo verso.

Questo risultato riflette una osservazione sperimentale a tutti ben nota e talmente evidente e importante da suggerirla come enunciato del II Principio della termodinamica (*postulato di Clausius*):

se due corpi a temperatura diversa sono messi a contatto il calore fluisce spontaneamente dal corpo a temperatura più alta a quello a temperatura più bassa.

la convenzione per cui, quando si è in presenza di irreversibilità solo esterne e la temperatura del sistema è dunque definibile, si introduce **nella 2.7** la temperatura del sistema e il termine  $dS_i$  tiene conto solo delle irreversibilità interne.

### Enunciato di Kelvin-Planck

Consideriamo adesso un processo ciclico in cui si compie lavoro, ovvero in cui il lavoro netto, inteso come somma algebrica di tutti i lavori scambiati nel corso del ciclo, risulta maggiore di zero. Per il Primo Principio, applicato a questo ciclo, si ha  $Q = L > 0$ .

Supponiamo che il sistema sia in contatto con un solo termostato A. La variazione di entropia dell'universo ad ogni **ciclo**<sup>3</sup> varrebbe:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sist} + \Delta S_A = 0 + \left( - \oint \frac{\delta Q}{T} \right) = -\frac{Q}{T_A} < 0$$

Il risultato sarebbe pertanto in contrasto con il II Assioma. Anche in questo caso se ne può concludere (*enunciato di Kelvin-Planck*) che:

non è possibile operare un processo ciclico il cui solo risultato sia l'assorbimento di calore da un termostato e la conversione di questo in lavoro.

### Macchine che producono lavoro

Si abbia ora un sistema S in contatto con due termostati A e B a temperature  $T_A$  e  $T_B$  (con  $T_A > T_B$ ). Si vuole determinare un'espressione generale del lavoro e il *segno* delle quantità di calore scambiate nel caso che il sistema operi ciclicamente.

Si suppone che durante il processo il sistema riceva dal termostato A una quantità di calore  $Q_A$  e ceda al secondo la quantità di calore  $Q_B$ .

La variazione totale di entropia dell'universo ( $\Delta S_{tot}$ ) varrà:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_A + \Delta S_B + \Delta S_S = -\frac{|Q_A|}{T_A} + \frac{|Q_B|}{T_B} + 0 \geq 0$$

<sup>3</sup>Si ricorda che la variazione di entropia del sistema in un processo ciclico è nulla perché l'entropia è una funzione di stato.

## 2. I PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA

Dalla precedente si ottengono:

$$|Q_A| = T_A \left( -\Delta S_{tot} + \frac{Q_B}{T_B} \right)$$

$$|Q_B| = T_B \left( \Delta S_{tot} + \frac{Q_A}{T_A} \right)$$

Inoltre, per il I Principio applicato al ciclo percorso dal sistema:

$$L_{netto} = |Q_A| - |Q_B| - \Delta U_S = |Q_A| - |Q_B|$$

in quanto  $\Delta U_S = 0$ . Sostituendo nell'espressione del I Principio prima il valore di  $Q_A$  e poi quello di  $Q_B$  si ottiene rispettivamente:

$$L_{netto} = -T_A \Delta S_{tot} + |Q_B| \left( \frac{T_A}{T_B} - 1 \right) \quad 2.8$$

$$L_{netto} = -T_B \cdot \Delta S_{tot} + |Q_A| \left( 1 - \frac{T_B}{T_A} \right) \quad 2.9$$

Poiché  $L_{netto} > 0$  è confermato il verso di  $Q_B$  e  $Q_A$ , il che dimostra che:

in un processo ciclico che produce lavoro è sempre indispensabile che del calore sia sottratto ad un termostato a temperatura più alta e dell'altro venga ceduto ad un termostato a temperatura più bassa.

Una macchina che operi secondo tale processo viene definita *macchina termica motrice* ed il suo rendimento è definito come:

$$\eta = \frac{L_{netto}}{Q_A} \quad 2.10$$

Sia dalle 2.8 che dalle 2.9 si può osservare che il lavoro che si estrae da una macchina termica motrice è massimo per  $\Delta S_{tot} = 0$  (processo reversibile) e vale, per una trasformazione ciclica:

$$L_{netto,max} = |Q_B| \cdot \left( \frac{T_A}{T_B} - 1 \right) = Q_A \left( 1 - \frac{T_B}{T_A} \right) \quad 2.11$$

Poiché  $L_{netto,max} = |Q_A| - |Q_B|$  si ha:

$$\frac{|Q_A|}{|Q_B|} = \frac{T_A}{T_B} \quad 2.12$$

Il rendimento che si ottiene è massimo:

$$\eta_{max} = \frac{L_{netto,max}}{Q_A} = 1 - \frac{T_B}{T_A} \quad 2.13$$

ed è funzione soltanto delle temperature estreme dei due termostati  $T_A$  e  $T_B$ .

Si può dimostrare che l'unico ciclo che può raggiungere il rendimento massimo è costituito da due trasformazioni isoterme, che si svolgono alla stessa temperatura dei termostati con cui il sistema scambia calore, e due adiabatiche reversibili. Esso viene detto *ciclo di Carnot*.

### Macchine che assorbono lavoro e II enunciato di Clausius

Supponiamo ora di ideare una macchina S che, operando ciclicamente, trasferisca calore da un termostato a temperatura  $T_B$  ad uno a temperatura più alta  $T_A$ . Dimosteremo che tali sistemi per operare devono *assorbire lavoro netto*. La variazione di entropia dell'universo per questa macchina ciclica vale:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_S + \Delta S_A + \Delta S_B$$

essendo  $\Delta S_A = \frac{|Q_A|}{T_A}$ ,  $\Delta S_B = -\frac{|Q_B|}{T_B}$  si ottiene

$$\Delta S_{tot} = \frac{|Q_A|}{T_A} - \frac{|Q_B|}{T_B} \geq 0$$

per cui

$$\frac{|Q_A|}{T_A} \geq \frac{|Q_B|}{T_B}$$

Poiché  $T_A > T_B$  deve essere  $|Q_A| > |Q_B|$ . Dunque, per il I Principio:

$$L_{netto} = |Q_B| - |Q_A| < 0$$

## 2. I PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA

Per *trasferire* calore da un termostato a temperatura minore ad uno a temperatura maggiore è dunque necessario spendere del lavoro. Da questo risultato nasce un ulteriore enunciato (*II enunciato di Clausius*):

è impossibile costruire una macchina che operando ciclicamente non produca altro effetto che trasferire calore da un termostato a temperatura minore ad uno a temperatura maggiore.

Una macchina che assorbe lavoro trasferendo calore da una temperatura più bassa ad una più alta opera secondo un ciclo inverso, in quanto lavoro netto e calore netto scambiati sono entrambi negativi. Essa ha nomi diversi, a seconda che il suo obiettivo sia sottrarre calore ad un ambiente freddo (*macchina frigorifera*) oppure fornire calore ad un ambiente più caldo (*pompa di calore*). Nel primo caso il parametro che ne descrive le prestazioni è detto *effetto frigorifero specifico*  $\epsilon$ , dato da:

$$\epsilon = \frac{|Q_B|}{|L|} \quad 2.14$$

Nel secondo caso si introduce invece il cosiddetto effetto di moltiplicazione termica  $\epsilon^*$  (più spesso definito COP - *Coefficient of Performance*), definito come:

$$\epsilon^* = COP = \frac{|Q_A|}{|L|} \quad 2.15$$

Utilizzando ancora il Primo e Secondo Principio ricaviamo adesso una espressione generale del lavoro speso per azionare una macchina a ciclo inverso:

$$|L_{netto}| = T_A \Delta S_{tot} + |Q_B| \left( \frac{T_A}{T_B} - 1 \right)$$

o anche

$$|L_{netto}| = T_B \Delta S_{tot} + |Q_A| \left( 1 - \frac{T_B}{T_A} \right)$$

In entrambi i casi il lavoro assorbito sarà minimo per  $\Delta S_{tot} = 0$ , ovvero:

$$|L_{netto,min}| = |Q_A| \left( 1 - \frac{T_B}{T_A} \right) = |Q_B| \left( \frac{T_A}{T_B} - 1 \right)$$

Pertanto l'effetto frigorifero specifico massimo di una macchina frigorifera varrà:

$$\varepsilon_{max} = \frac{|Q_B|}{|L_{min}|} = \frac{T_B}{T_A - T_B} \quad 2.16$$

e l'effetto di moltiplicazione termica massimo di una pompa di calore varrà:

$$COP_{max} = \frac{|Q_A|}{|L_{min}|} = \frac{T_A}{T_A - T_B} \quad 2.17$$

Anche in questo caso l'efficienza massima dipende soltanto dalle temperature dei due termostati con cui viene scambiato calore.

#### 2.4. SECONDO PRINCIPIO PER I SISTEMI APERTI ED EXERGIA

Per un sistema aperto con un ingresso ed una uscita in regime permanente che compie una serie di trasformazioni 1 - 2 ricevendo una quantità di calore  $Q_0$  dall'ambiente esterno a temperatura  $T_0$  e una quantità di calore  $Q$  con un termostato a temperatura  $T > T_0$ , *compiendo un lavoro*  $L_i$  si ha, per la 2.6:

$$|Q| - |Q_0| = L_i + (H_2 - H_1)$$

e, per il Secondo Principio:

$$\Delta S_{tot} = -\frac{|Q|}{T} + \frac{|Q_0|}{T_0} + (S_2 - S_1) \geq 0$$

da cui, ricavando  $Q_0$  e sostituendo nell'espressione del I Principio:

$$Q \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) - L_i = T_0 \Delta S_{tot} + \Delta (H - T_0 \cdot S) \quad 2.18$$

In modo del tutto analogo si può procedere per un sistema aperto (un ingresso ed una uscita) in regime permanente che riceve calore  $Q_0$  dall'ambiente e cede calore  $Q$  ad un termostato a temperatura  $T < T_0$ , *compiendo un lavoro*  $L_i$ . In questo caso, con passaggi analoghi ai precedenti si ottiene

$$Q \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) - L_i = T_0 \cdot \Delta S_{tot} + \Delta (H - T_0 \cdot S) \quad 2.18a$$

## 2. I PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA

Si osservi come l'unica differenza fra la 2.18 e la 2.18a è la parentesi a fattore delle quantità di calore, oltre al fatto che nel primo caso l'ambiente funge da *pozzo termico*, mentre nel secondo esso funge da *sorgente termica*. Nelle espressioni 2.18 e 2.18a sopra riportate:

- $(1 - T_0/T) \cdot Q = f_C \cdot Q$  è la quota di calore *assorbito* a  $T > T_0$  e trasformabile in lavoro
- $(T_0/T - 1) \cdot Q = f_C \cdot Q$  è la quota di calore *ceduto* a  $T < T_0$  e trasformabile in lavoro
- $T_0 \cdot \Delta S_{tot} = I$  è la *perdita di lavoro per irreversibilità*
- $H - T_0 \cdot S = B$  è l'entalpia disponibile come lavoro o *exergia*

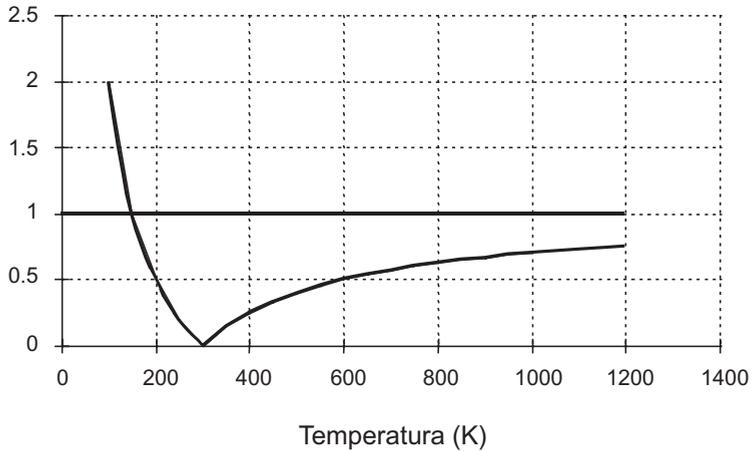
e  $f_C$ , detto *fattore di Carnot*, è riportato in figura 2.4 per  $T_0 = 293$  K.

Le quantità sopra riportate sono *omogenee* non soltanto dal punto di vista dimensionale (tutti i termini hanno infatti le dimensioni di una *energia*), ma anche come *valore termodinamico*: ognuna di esse rappresenta un *lavoro meccanico equivalente* o *energia disponibile*. In particolare, si dimostra che l'*exergia* (che è una funzione di stato) rappresenta il lavoro massimo ottenibile da un flusso di massa nel passaggio dallo stato in cui si trova a quello neutro ( $T = T_0$ ). Si può allora introdurre un nuovo tipo di rendimento, detto *rendimento di secondo principio*, definito come:

$$\eta_{II} = \frac{\text{energia disponibile utile}}{\text{energia disponibile spesa}}$$

La corrispondenza fra energia e energia disponibile è indicata di seguito:

Tipo di energia	Valore	Energia disponibile	Valore
Calore assorbito a $T > T_0$	$Q$	Energia termica disponibile	$(1 - T_0/T)Q = f_C \cdot Q$
Calore ceduto a $T < T_0$	$-Q$	Energia termica disponibile	$(T_0/T - 1)Q = f_C \cdot Q$
Entalpia	$H$	Exergia	$H - T_0 \cdot S = B$
Lavoro	$Li$	Lavoro	$Li$



**Fig. 2.4** – Andamento del fattore di Carnot in funzione della temperatura del termostato ( $T_0 = 293K$ ).

## 2.5. EQUAZIONI DI GIBBS E CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA MECCANICA

Si è visto (1.3) che per una trasformazione qualunque si ha:

$$\delta L = p \cdot dV - \delta L_w$$

e, per il **II Principio 2.7**,

$$\delta Q = T dS - T dS_i$$

Pertanto, per una trasformazione reversibile si avrà  $\delta L = p dV$  e  $\delta Q = T dS$ . In questo caso il Primo Principio diviene:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV \quad 2.19$$

Nonostante sia stata ricavata per una trasformazione reversibile **la 2.19**, nota anche come *prima equazione di Gibbs*, è valida per tutte le trasformazioni, perché  $U$  è una

## 2. I PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA

funzione di stato e non dipende perciò dal tipo di trasformazione, ma soltanto dai suoi estremi.

Inoltre, scrivendo in forma differenziale la definizione 2.5 della funzione entalpia,

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$$

e sostituendovi [la 2.19](#) si ha:

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp \tag{2.20}$$

Anche [la 2.20](#), nota come *seconda equazione di Gibbs*, ha validità generale, pur essendo stata ricavata per trasformazioni reversibili, perché anche  $H$  è una funzione di stato. Dall'equazione di conservazione della massa e della quantità di moto (ricavata in Idraulica) si ottiene l'*equazione di conservazione dell'energia in forma meccanica*:

$$-\delta L_i = \delta L_w + V dp + dE_c + dE_p \tag{2.21}$$

che rappresenta l'espressione generalizzata del *teorema di Bernoulli* scritta in forma di energia.

Confrontando [la 2.21](#) con il Primo Principio per i sistemi aperti e introducendo la seconda equazione di Gibbs e l'espressione del calore ricavata dal Secondo Principio si ottiene:

$$\delta L_w = T dS_i$$

che mostra come il lavoro perso per vincere gli attriti ( $\delta L_w$ ) sia proprio pari al termine  $T dS_i$ , che rappresenta il *calore* generato internamente a causa delle irreversibilità.

## 2.6. TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

**Trasformazioni politropiche**

Le principali trasformazioni termodinamiche *reversibili* sono denominate in base alla grandezza che durante la trasformazione rimane costante:

Tipo di trasformazione	Grandezza che rimane costante	Equazione
isocora o isovolumica	volume	$dV = 0$
isobara	pressione	$dp = 0$
isoterma	temperatura	$dT = 0$
adiabatica	entropia	$dS = 0$

Questi tipi di trasformazioni possono essere considerati come facenti parte di un'unica famiglia, detta delle trasformazioni *politropiche*, caratterizzate dal fatto di mantenere capacità termica massica costante:

$$c = \frac{\delta q}{dT} = \text{cost}$$

con:

$$c = c_v \text{ per la trasformazione isocora}$$

$$c = c_p \text{ per la trasformazione isobara}$$

$$c = \infty \text{ per la trasformazione isoterma}$$

$$c = 0 \text{ per la trasformazione adiabatica}$$

**Trasformazioni isentalpiche**

Alle trasformazioni sopra citate occorre aggiungere un'altra trasformazione, tipica dei cicli inversi dei sistemi termodinamici aperti, che si realizza facendo trafilare un fluido attraverso un setto poroso o una strozzatura.

## 2. I PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA

Lo scopo di questa trasformazione, eminentemente irreversibile, detta *trafilazione* o *laminazione*, è quello di ridurre la pressione di un fluido che scorre. In essa non si compie lavoro né si scambia calore.

Applicando ad un volume di controllo compreso fra due sezioni, una a monte e l'altra a valle del setto, a distanza tale da poter trascurare le variazioni di energia cinetica e potenziale, il Primo Principio per i sistemi aperti, si ha dunque:  $\Delta h = 0$

Ovvero, nel passaggio attraverso il setto l'entalpia non cambia. Applicando invece il principio di conservazione dell'energia in forma meccanica con le stesse ipotesi si ottiene:

$$\ell_w = - \int_1^2 v \cdot dp$$

che mostra come l'energia di pressione sia stata dissipata in attrito.

### 2.7. RIEPILOGO EQUAZIONI FONDAMENTALI

Principi della Termodinamica (in forma differenziale e riferita all'unità di massa)

I Principio della Termodinamica	$\delta q - \delta \ell = du$
I Principio per sistemi aperti (in regime stazionario, un ingresso, una uscita)	$\delta q - \delta \ell_i = dh$
II Principio della Termodinamica	$ds = \frac{\delta q}{T} + ds_i$
Conservazione energia in forma meccanica	$-\delta \ell_i = v \cdot dp + c \cdot dc + g \cdot dz + \delta \ell_w$

Funzioni termodinamiche (in forma differenziale)

Energia interna (I equazione di Gibbs)	$du = T \cdot ds - p \cdot dv$
Entalpia (II equazione di Gibbs)	$dh = T \cdot ds + v \cdot dp$

### 3. APPLICAZIONI: MACCHINE TERMICHE

#### 3.1. LE MACCHINE TERMICHE

In senso generale una *macchina termica* è un dispositivo o una serie di dispositivi che producono lavoro (macchina termica *motrice* o *motore*) o che trasferiscono calore da un ambiente più freddo ad uno più caldo (macchina *frigorifera* o *pompa di calore*).

Inoltre, le macchine termiche possono essere raggruppate in due tipologie:

- macchine alternative
- macchine a flusso continuo

Nelle prime il dispositivo in cui avvengono le trasformazioni è unico (cilindro) e dunque il fluido che vi è contenuto si configura come un sistema termodinamico chiuso.

Nelle seconde, invece, in ogni dispositivo avviene una particolare trasformazione; poiché in questo caso il fluido percorrendo la macchina si sposta da un dispositivo all'altro, esso viene considerato un sistema termodinamico aperto.

#### 3.2. MACCHINE A CICLO DIRETTO

Nelle *macchine motrici* il fluido operante percorre un ciclo termodinamico *diretto*, ovvero percorso in senso orario sui diagrammi termodinamici. Il loro rendimento è

### 3. APPLICAZIONI: MACCHINE TERMICHE

dato **dalla 2.10**:

$$\eta = \frac{\oint \delta L}{Q_1} \quad \text{per le macchine alternative}$$

$$\eta = \frac{\oint \delta L_i}{Q_1} \quad \text{per le macchine a flusso continuo}$$

In entrambi i casi il numeratore rappresenta il lavoro netto prodotto ed il denominatore la somma di tutte le quantità di calore *ricevute* dall'esterno.

Per il primo principio (sistemi chiusi e aperti) si ha:

$$\oint \delta Q = \oint \delta L = \oint \delta L_i$$

e dunque:

$$\eta = \frac{\oint \delta Q}{Q_1}$$

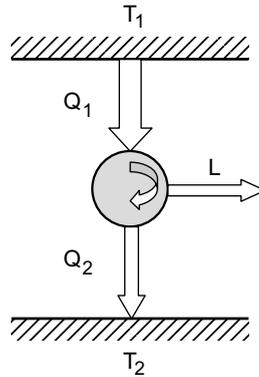
Si ha pertanto:

$$\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \quad 3.1$$

Le macchine termiche a ciclo diretto hanno come fluido operante un gas (solitamente aria o fumi della combustione), oppure una sostanza presente sia allo stato gassoso che liquido (solitamente vapor d'acqua).

Lo schema comune di funzionamento di queste macchine è riportato in [figura 3.1](#). Con il simbolo L si intende qui il lavoro netto  $L = \oint \delta L = \oint \delta L_i$ .

In alcune di queste macchine il fluido operante è contenuto in un sistema cilindro-pistone, nel quale si alternano le varie trasformazioni (compressione, riscaldamento, espansione, cessione di calore). L'apporto di calore è in genere fornito da una reazione di combustione fra aria comburente e combustibile che avviene all'interno del cilindro. Esse sono dunque dette macchine *alternative* a combustione interna, o semplicemente *motori*. Esse trovano impiego soprattutto nella trazione autoveicolare.



**Fig. 3.1** – Schema di macchina a ciclo diretto

Nelle macchine *a flusso continuo* il fluido scorre attraverso i diversi dispositivi in ciascuno dei quali avviene una determinata trasformazione termodinamica. Anche in questo caso l'apporto termico è in genere fornito da una reazione di combustione. Quando il fluido operante è aria la combustione avviene all'interno di uno dei dispositivi, detto camera di combustione, quando invece esso è costituito da vapore d'acqua la combustione è ovviamente esterna.

Le loro caratteristiche sono riassunte in Tabella 3.1.

**Tab. 3.1** – Caratteristiche delle macchine termiche a ciclo diretto (ST=Sistema Termodinamico).

macchina	fluido	combustione	ciclo	applicazioni prevalenti	rendimento $\eta = L/Q_1$
alternativa (ST chiuso)	aria/fumi	interna	Otto	trazione	< 30 %
			Diesel	trazione	< 35 %
		esterna	Stirling	sperimentale	$\eta_{max}$

### 3. APPLICAZIONI: MACCHINE TERMICHE

**Tab. 3.1** – Caratteristiche delle macchine termiche a ciclo diretto (ST=Sistema Termodinamico).

macchina	fluido	combustione	ciclo	applicazioni prevalenti	rendimento $\eta = L/Q_1$
a flusso continuo (ST aperto)	aria/fumi	interna	Joule-Brayton	produzione elettrica, propulsione aerea	30 %
	acqua/fluidi organici	esterna	Rankine-Hirn	produzione elettrica	< 40 %
	aria+acqua	interna+esterna	Combinato	produzione elettrica	50 %

#### 3.3. MACCHINE A CICLO INVERSO

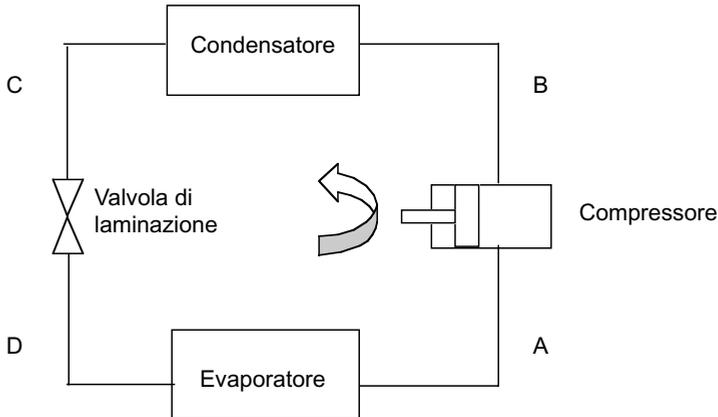
Nelle macchine *frigorifere* e nelle *pompe di calore* il fluido operante percorre un ciclo termodinamico *inverso*, ovvero percorso in senso antiorario sui diagrammi termodinamici. Le prestazioni delle macchine frigorifere sono descritte dall'*effetto frigorifero specifico* ( $\epsilon$ ), mentre il parametro che definisce le prestazioni di una pompa di calore è detto *fattore di moltiplicazione termica* ( $\epsilon^*$ ) o COP (*Coefficient of Performance*). Nei due casi si ha, come indicato **dalle 2.14 e 2.15**

$$\epsilon = \frac{|Q_2|}{|\oint \delta L_i|} = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - Q_2} \quad \text{macchina frigorifera} \quad 3.2$$

$$COP = \epsilon^* = \frac{|Q_1|}{|\oint \delta L_i|} = \frac{|Q_1|}{|Q_1| - Q_2} \quad \text{pompa di calore} \quad 3.3$$

Esse possono operare secondo due diverse modalità:

- a compressione di vapore
- ad assorbimento



**Fig. 3.2** – Schema funzionale di una macchina frigorifera.

### Macchine frigorifere a compressione di vapore

Le macchine frigorifere a compressione di vapore impiegano come fluidi termodinamici sostanze chimiche particolari detti refrigeranti o fluidi frigoriferi, quali  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_2$ , e vari idrocarburi alogenati detti genericamente *freon* (R11, R12, R22, R114, R134a, etc.), in genere fortemente riducenti. Esse hanno in comune la proprietà di evaporare a temperature basse (dell'ordine di qualche decina di gradi sotto zero, nella maggior parte delle macchine frigorifere) a pressioni superiori o di poco inferiori alla pressione atmosferica e di condensare a temperature dell'ordine di 50 -100 °C in corrispondenza di pressioni non troppo elevate.

Lo schema funzionale di una macchina operante secondo un ciclo inverso a compressione di vapore è riportato in [figura 3.2](#).

Il fluido frigorifero sotto forma di vapore saturo secco o leggermente surriscaldato (A) viene prima compresso (A-B), poi desurriscaldato e condensato (B-C), poi viene fatto trafilare in una valvola di laminazione con un processo isentalpico C-D e infine fatto evaporare (D-A).

Poiché all'evaporatore il fluido è sottoposto ad una pressione bassa, vicina alla pressione atmosferica, anche la sua temperatura di evaporazione sarà bassa, e sarà dunque in grado di sottrarre calore ad ambienti anche molto freddi.

### 3. APPLICAZIONI: MACCHINE TERMICHE

Ad esempio, alla pressione atmosferica il freon R134a evapora a una temperatura di circa  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Messo a contatto con un ambiente a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , esso assorbe calore evaporando. Una volta portato a una pressione opportuna, dell'ordine di 10 bar, alla quale corrisponde una temperatura di transizione di fase pari a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se messo in contatto con un ambiente a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  esso condensa cedendogli calore.

Per ottenere l'effetto utile da una macchina frigorifera (sottrazione di calore ad un ambiente freddo), o da una pompa di calore (cessione di calore ad un ambiente caldo) è necessario impiegare energia meccanica, ovvero elettrica, per la compressione del vapore.

#### **Macchine frigorifere ad assorbimento**

Il ciclo termodinamico percorso dalle macchine ad assorbimento differisce dal ciclo inverso a vapore soltanto per le modalità di compressione del vapore. Pur presentando dei rendimenti inferiori a quelli dei cicli a compressione tradizionali, le macchine ad assorbimento si stanno sempre più diffondendo sia nelle macchine di grande potenza (per il fatto di non avere quasi, nei loro circuiti, organi in movimento soggetti ad avarie meccaniche) che in alcune applicazioni domestiche (per la loro silenziosità ed il basso consumo di energia elettrica, soprattutto quando è disponibile una fonte termica a costo basso o addirittura nullo, come l'energia solare o energia termica di recupero).

Alcuni fluidi comunemente impiegati in questo tipo di cicli sono l'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) e il bromuro di litio ( $\text{LiBr}$ ), in soluzioni acquose.

Il principio di funzionamento si basa sulla proprietà di una soluzione di due liquidi di assorbire, ovvero far condensare, il vapore della soluzione stessa anche quando la temperatura della soluzione liquida è superiore a quella del vapore.

In tal modo il vapore all'uscita dall'evaporatore viene assorbito nella soluzione liquida e con piccolo dispendio energetico (dato che è allo stato liquido) viene pompato alla pressione superiore del ciclo. In seguito alla somministrazione di calore esso viene poi rilasciato dalla soluzione sotto forma di vapore per essere inviato al condensatore.

Da ciò nasce l'interesse particolare verso le macchine ad assorbimento, che *producono freddo* utilizzando calore, invece che energia pregiata, come l'energia elettrica.

### 3.4. COGENERAZIONE E TRIGENERAZIONE

Una tecnica sempre più diffusa per migliorare l'efficienza complessiva degli impianti per la produzione termoelettrica è quella della *cogenerazione*, ovvero della produzione combinata di calore ed energia elettrica. Essa consiste nel rendere utilizzabile ad una utenza termica il calore  $Q_2$  ceduto alla temperatura più bassa da una macchina termica a ciclo diretto, che, nel caso di un ciclo a vapore, è quello di condensazione. In questo caso la condensazione viene operata ad una temperatura che sia sufficientemente alta da rendere «interessante» il calore ceduto, tipicamente dell'ordine di 100 °C. In tal modo diminuisce il rendimento termodinamico dato [dalla 3.1](#), e dunque il lavoro prodotto, ma si rende utilizzabile anche il calore che normalmente viene scaricato in ambiente.

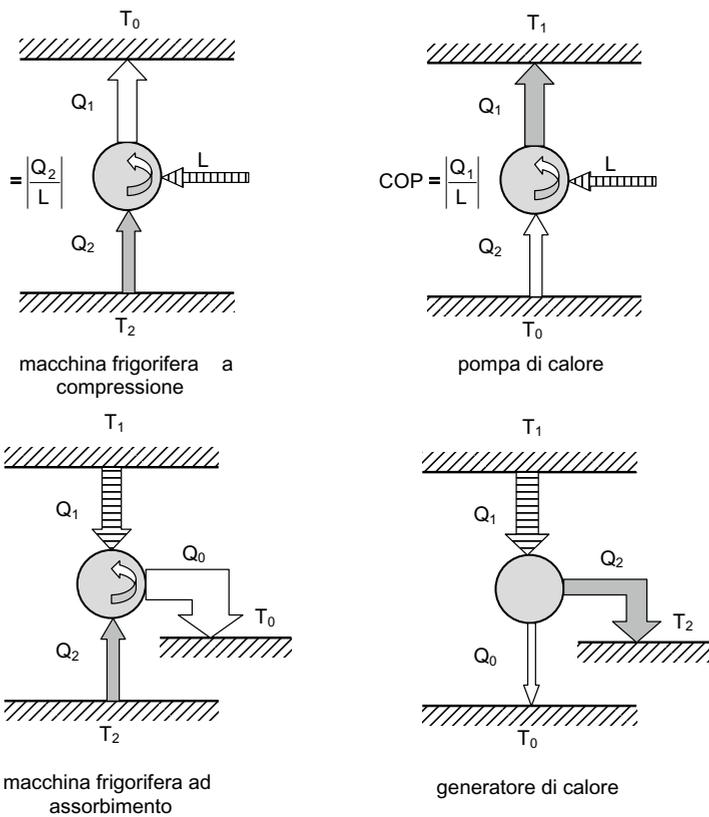
Una macchina simile consente di utilizzare al meglio l'energia termica pregiata (in quanto a temperatura molto alta) prodotta nella combustione, a differenza di un comune *generatore di calore (caldaia)*, che si limita a trasformare tale energia in calore a temperatura medio-bassa (dell'ordine dei 100 °C).

Normalmente il calore prodotto da un impianto di cogenerazione non ha una utenza nelle immediate vicinanze. Pertanto è necessario predisporre una rete per il trasporto del calore, per mezzo di un opportuno fluido termovettore (normalmente, acqua surriscaldata o vapore). Tale sistema di distribuzione del calore viene detto *telerscaldamento*. Molte città italiane, fra cui Brescia, Modena, Torino hanno da tempo adottato questo sistema per riscaldare ampie zone urbane.

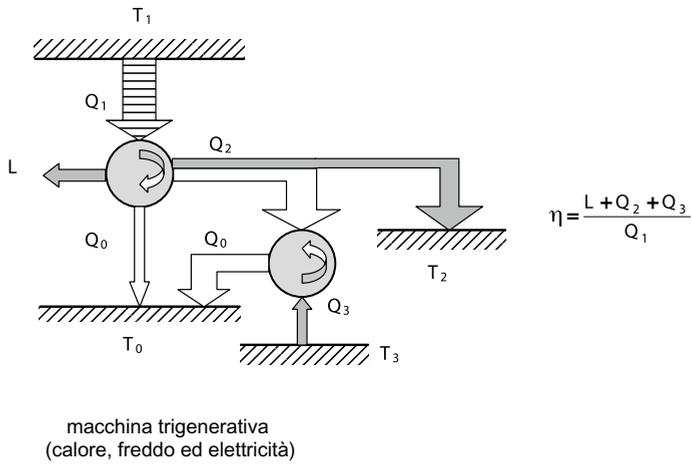
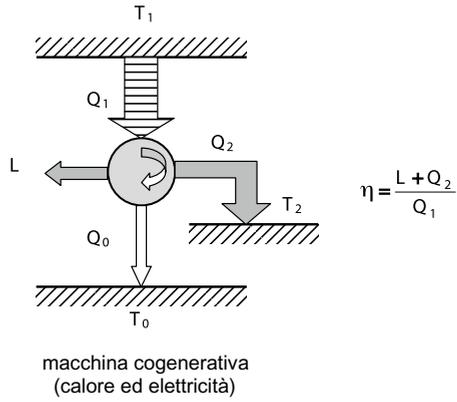
Poiché al di fuori del periodo di riscaldamento è difficile reperire una utenza interessata ad acquistare calore, una ulteriore possibilità, peraltro ancora poco diffusa, è rappresentata dalla *trigenerazione*, che consiste nell'impiegare il calore prodotto d'estate per alimentare una macchina frigorifera ad assorbimento, in grado, come si è visto, di produrre freddo a partire da calore a temperatura medio-alta.

Uno schema che riassume il funzionamento delle varie macchine sopra descritte è riportato nelle [Figure 3.3 e 3.4](#).

### 3. APPLICAZIONI: MACCHINE TERMICHE



**Fig. 3.3** – Schemi di macchine frigorifere, pompa di calore e generatore di calore (la freccia tratteggiata indica l'energia spesa, la freccia grigia l'energia utile).



**Fig. 3.4** – Schemi di macchine per la cogenerazione e la trigenerazione.



## 4. APPLICAZIONI: ARIA UMIDA

Questo capitolo esamina le trasformazioni termodinamiche della miscela aria-vapor d'acqua (*aria umida*).

L'aria secca e il vapor d'acqua compresenti nella miscela che chiamiamo aria umida non reagiscono chimicamente fra loro e, essendo normalmente il vapor d'acqua in condizioni di vapore surriscaldato, possono entrambi essere considerati gas ideali; esse costituiscono dunque una miscela di gas ideali, per cui vale la *legge di Dalton*, ovvero:

ogni gas in una miscela si comporta come se occupasse da solo tutto il volume alla temperatura della miscela.

La pressione esercitata da ogni gas è dunque pari a quella che eserciterebbe se fosse solo nel volume occupato dalla miscela e viene detta *pressione parziale del gas*. Con queste ipotesi si ha:

$$p_a v_a = R_a^* T = RT / \mu_a \quad 4.1$$

$$p_v v_v = R_v^* T = RT / \mu_v \quad 4.2$$

e la pressione totale (pressione barometrica) è data da:

$$p = p_a + p_v \quad 4.3$$

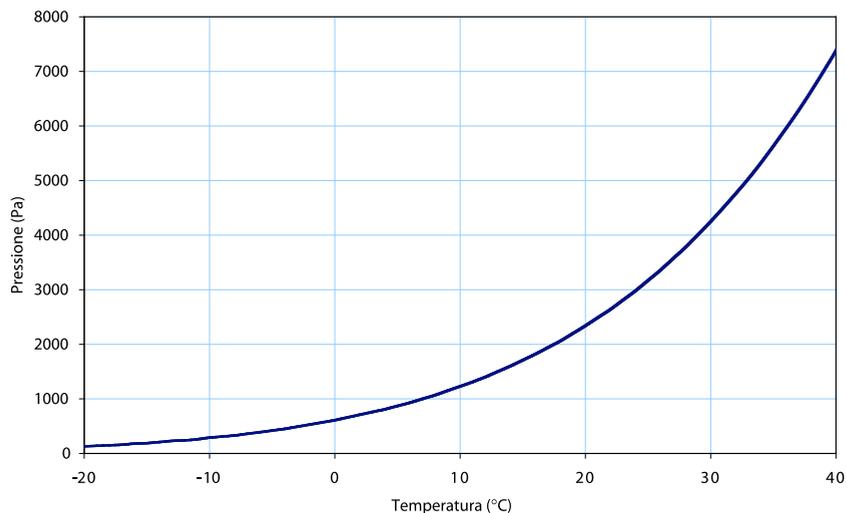
### 4.1. PROPRIETÀ DELL'ARIA UMIDA

Si definiscono le seguenti grandezze

$$\varphi = \frac{\rho_v}{\rho_{vs}} \approx \frac{p_v}{p_{vs}} \quad \text{umidità relativa} \quad 4.4$$

$$x = \frac{m_v/V}{m_a/V} = \frac{\rho_v}{\rho_a} \quad \text{grado igrometrico o titolo dell'aria umida} \quad 4.5$$

#### 4. APPLICAZIONI: ARIA UMIDA



**Fig. 4.1** – Pressione di saturazione del vapor d'acqua in funzione della temperatura.

dove  $p_{vs}$  rappresenta la pressione di saturazione (pressione alla quale il vapore inizia a condensare) alla stessa temperatura a cui si trova la miscela aria-vapore. Essa è funzione della temperatura come indicato in [figura 4.1](#).

Date le [4.1 - 4.3](#), dalla [4.5](#) si ricava:

$$x = \frac{v_a}{v_v} = \frac{R_a^* \cdot T}{p_a} \cdot \frac{p_v}{R_v^* \cdot T} = \frac{\mu_v}{\mu_a} \cdot \frac{p_v}{p - p_v} = 0.622 \frac{\varphi \cdot p_{vs}}{p - \varphi p_{vs}} \quad 4.6$$

#### Entalpia dell'aria umida

Lo studio delle trasformazioni termodinamiche dell'aria umida interessa molti settori, dagli impianti di condizionamento degli edifici, agli impianti di essiccazione di derrate alimentari, agli impianti tessili, etc...

In tali impianti l'aria, prima di essere immessa in ambiente, viene *trattata* in modo da modificarne la temperatura e il grado igrometrico. Il costo energetico di questi trattamenti è calcolabile attraverso le variazioni di entalpia dell'aria, che assume quindi fondamentale importanza. Essendo questa una grandezza estensiva, può essere

calcolata, per un sistema formato da una massa  $m_a$  di aria secca e una massa d'acqua  $m_v$  allo stato di vapore surriscaldato, da:

$$H_{a+v} = m_a h_a + m_v h_v$$

dove:

$h_a$  = entalpia specifica dell'aria secca

$h_v$  = entalpia specifica del vapore

Poiché la portata d'aria secca resta costante nel corso del trattamento, mentre quella di vapore può variare (se l'aria viene deumidificata o umidificata), vige la consuetudine di riferire l'entalpia della miscela *all'unità di massa di aria secca*, anziché all'unità di massa della miscela. Per cui, dividendo per la massa dell'aria secca  $m_a$ , si ha:

$$h_{1+x} = h_a + x h_v$$

dove  $h_{1+x}$  rappresenta l'entalpia di 1 kg di aria secca e di  $x$  kg di vapore ad essa associati. Poiché le entalpie sono riferite a 0 °C, si ha:

$$h_a = \bar{c}_{pa} (T - 0) = \bar{c}_{pa} T$$

in cui  $\bar{c}_{pa}$  è il calore specifico medio dell'aria e  $T$  è espressa in °C. Per ciò che riguarda l'entalpia del vapore surriscaldato, essa può essere calcolata come:

$$h_v = r_0 + \bar{c}_{pv} T$$

in cui  $\bar{c}_{pv}$  è il calore specifico medio del vapor d'acqua surriscaldato ed  $r_0$  il calore di evaporazione dell'acqua a 0°C. Pertanto l'entalpia dell'aria umida sarà espressa dalla formula:

$$h_{1+x} = c_{pa} \cdot T + x \cdot (r_0 + c_{pv} \cdot T) \quad 4.7$$

In unità S.I. si ha:

$$\bar{c}_{pa} = 1.0 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$\bar{c}_{pv} = 1.9 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$r_0 = 2500 \text{ kJ}/\text{kg}$$

#### 4. APPLICAZIONI: ARIA UMIDA

Sostituendo i valori numerici e riordinando si ottiene:

$$h_{1+x} = 2500x + (1 + 1.9x)T \quad 4.8$$

#### 4.2. IL DIAGRAMMA DI MOLLIER PER L'ARIA UMIDA

L'equazione 4.8 viene riportata in forma grafica in un diagramma (h,x) che tiene anche conto della relazione 4.6 ricavata in precedenza. Tale diagramma assume il nome di *diagramma di Mollier per l'aria umida* (fig. 4.2).<sup>1</sup>

Nel diagramma di Mollier si riporta in ascisse il grado igrometrico e in ordinate l'entalpia. Tuttavia, quest'ultima viene conteggiata a partire da un asse inclinato verso il basso di un angolo la cui tangente vale 2500. Pertanto le isentalpiche saranno rette parallele a tale asse: il termine  $(2500 \cdot x)$  starà al di sotto dell'asse delle ascisse e nel primo quadrante verrà riportato soltanto il termine:

$$(1 + 1.9x)T$$

Le curve ad ugual umidità relativa si ricavano ponendo  $\varphi = \text{cost}$  nell'equazione 4.6 e trovando poi le coppie di valori  $(p_{vs}(T), x)$  che la soddisfano.

Particolare interesse riveste in questo diagramma la curva  $\varphi = 100\%$  (*curva di saturazione*). Al di sopra di tale curva l'aria è insatura e il vapore in essa presente è in condizioni di vapore surriscaldato. In corrispondenza della curva il vapore è saturo secco e l'aria viene detta *satura* di vapor d'acqua.

Il diagramma così tracciato vale per una particolare pressione barometrica (totale), ma le curve ad ugual umidità relativa rimangono tali (sia pure riferite ad un diverso

<sup>1</sup>Ne esistono anche versioni diverse, come il diagramma psicrometrico Carrier (T-x), o quello ASHRAE (h-x come il diagramma di Mollier, ma ad assi invertiti), più comunemente usate nei Paesi anglosassoni.

valore di umidità relativa) anche per pressioni barometriche diverse. Infatti, dalla 4.6 si ottiene:

$$\varphi = p \cdot \frac{x}{p_{vs} \cdot (0.622 + x)} \quad 4.9$$

che dimostra come il valore dell'umidità relativa sia direttamente proporzionale alla pressione barometrica. Pertanto, ad esempio, la curva che per  $p = 1$  bar rappresenta la curva ad umidità relativa costante pari a  $\varphi = 50 \%$ , corrisponderà a  $\varphi = 40 \%$  se la pressione è pari a 0.8 bar.

Inoltre, dalla 4.9 si osserva come, a parità di grado igrometrico  $x$ , al crescere della temperatura cresce  $p_{vs}$ , e dunque diminuisce l'umidità relativa.

### Andamento delle isoterme

Nel campo di massimo interesse tecnologico (aria insatura:  $x < x_{vs}$ ) le isoterme sono rette di equazione:

$$h_{1+x} = 2500x + (1 + 1.9x) T$$

ma, data la particolarità della scelta dell'asse  $h = 0$  divengono:

$$h_{1+x} = (1 + 1.9x) T$$

che intercettano sull'asse delle ordinate ( $x = 0$ ) un segmento pari a  $T$  ed hanno tutte origine in un punto avente:

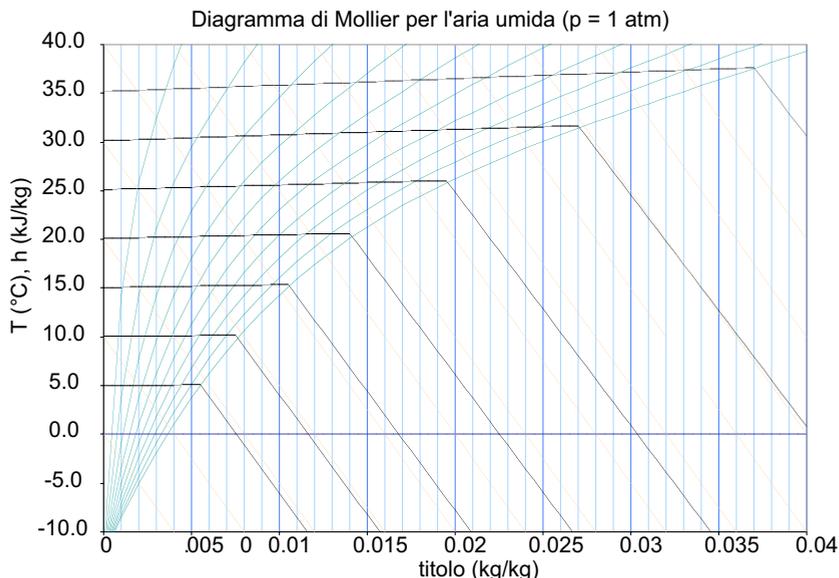
$$h_{1+x} = 0; \quad x = -1/1.9$$

Per una temperatura superiore a quella del punto triplo dell'acqua ( $T > 0^\circ\text{C}$ ) e  $x > x_{vs}$  ci si trova a destra della curva di saturazione, nella cosiddetta *regione delle nebbie*, in cui le isoterme avranno equazione:

$$h_{1+x} = 2500 x_{vs} + (1 + 1.9 x_{vs}) T + 4.2 T x_l$$

L'entalpia crescerà dunque, al crescere di  $x$ , solo a causa dell'aumento del contributo della frazione liquida  $4.2 T x_l$ , relativamente modesto e proporzionale a  $T$ . Pertanto nella regione delle nebbie le isoterme risulteranno quasi isentalpiche.

#### 4. APPLICAZIONI: ARIA UMIDA



**Fig. 4.2** – Diagramma di Mollier per l'aria umida ( $p = 1 \text{ atm}$ ).

#### Calcolo della portata d'aria umida

La legge di Dalton sancisce il fatto che in una miscela di gas ideali ciascuno dei singoli gas *coesiste* con gli altri nello stesso volume senza interferenze. Nel caso dell'aria umida, ciò significa che in un metro cubo di aria umida è contenuto un metro cubo d'aria secca e un metro cubo di vapore. Lo stesso vale per la portata in volume. Ovvero:

$$\dot{V}_a = \dot{V}_v = \dot{V}$$

Diverso è il discorso per la massa (e la portata in massa) dell'aria secca. La portata in massa d'aria secca sarà data da:

$$\dot{m}_a = \rho_a \dot{V}_a = \frac{p_a}{R^* T} \dot{V}$$

in cui  $p_a$  rappresenta la *pressione parziale* dell'aria secca. Questa può essere ricavata dalle 4.3 e 4.4:

$$p_a = p - \varphi p_{vs}$$

e infine la portata in massa di vapore è data da:

$$\dot{m}_v = x \cdot \dot{m}_a$$

### 4.3. TRASFORMAZIONI DELL'ARIA UMIDA

Le principali trasformazioni subite dall'aria umida negli apparecchi di trattamento dell'aria sono:

- Miscelazione
- Riscaldamento
- Raffreddamento senza condensazione
- Deumidificazione (raffreddamento con condensazione)
- Umidificazione

#### Miscelazione

La miscelazione è un processo nel quale due correnti di aria umida a temperatura e umidità relativa diverse vengono mescolate. Indicando con i pedici 1 e 2 le grandezze relative alle due correnti in ingresso e con il pedice  $u$  le caratteristiche della corrente in uscita e considerando anche in questo caso il processo adiabatico, le equazioni di conservazione dell'energia per i sistemi aperti e della massa (di acqua) forniscono:

$$\begin{cases} \dot{m}_a \cdot h_u - \dot{m}_{a1} \cdot h_1 - \dot{m}_{a2} \cdot h_2 = 0 \\ \dot{m}_a \cdot x_u - \dot{m}_{a1} \cdot x_1 - \dot{m}_{a2} \cdot x_2 = 0 \end{cases} \quad 4.10$$

in cui tutte le portate sono di aria secca e si è ommesso per semplicità il pedice  $(1 + x)$  dal simbolo  $h$  dell'entalpia. Sapendo inoltre che:

$$\dot{m} = \dot{m}_1 + \dot{m}_2$$

si desumono, note portata, grado igrometrico ed entalpia dei flussi d'aria in ingresso, portata, grado igrometrico ed entalpia dell'aria in uscita.

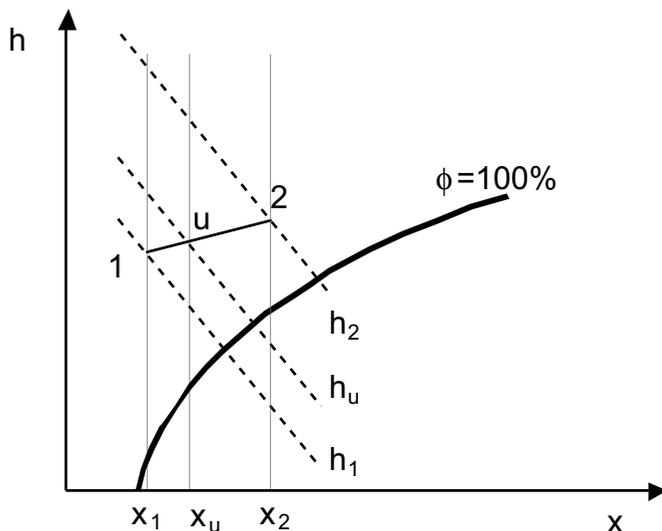


Fig. 4.3 – Miscelazione

Tali valori sono facilmente determinabili anche per via grafica. Le condizioni  $h_u$  ed  $x_u$  dell'aria in uscita si ricavano infatti tracciando la congiungente i punti 1 e 2 rappresentativi dei due flussi d'aria in ingresso ed individuando su tale segmento il punto tale da dividere il segmento stesso in parti inversamente proporzionali alle portate (fig. 4.3).

### Riscaldamento

Il riscaldamento dell'aria umida viene operato in una batteria di scambio termico nella quale un fluido scaldante, in genere acqua o vapore, cede all'aria umida una potenza termica  $\dot{Q}$ . Scrivendo le equazioni di conservazione per l'aria umida si ottiene:

$$\begin{cases} \dot{Q} = \dot{m}_a \cdot h_u - \dot{m}_a \cdot h_i \\ \dot{m}_a \cdot x_u = \dot{m}_a \cdot x_i \end{cases} \quad 4.11$$

Dalle relazioni precedenti si ricava che il riscaldamento è sempre *isotitolo* (ovvero,

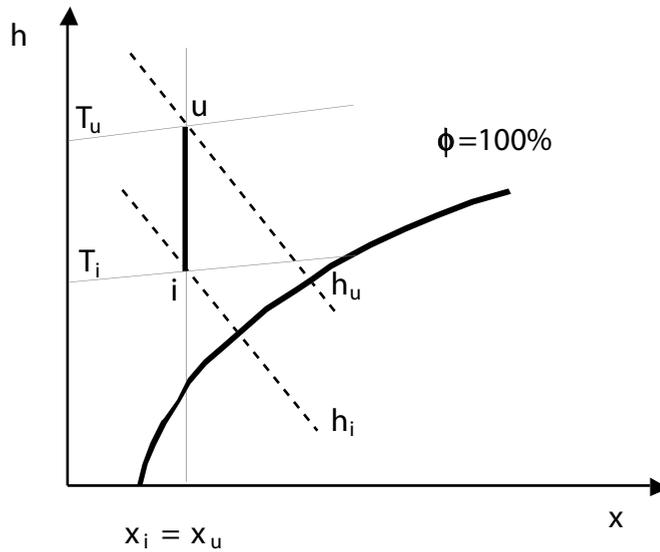


Fig. 4.4 – Riscaldamento dell'aria umida.

a grado igrometrico costante) ed è accompagnato da un aumento di entalpia e di temperatura pari a:

$$\Delta h = \dot{Q}/\dot{m}_a = \Delta T \cdot (1 + 1.9x) \approx \Delta T$$

È facile verificare dalla 4.9 che riscaldando a titolo costante l'aria umida l'umidità relativa diminuisce (vedi Fig. 4.4), poiché aumenta  $p_{vs}$ .

### Raffreddamento

Il raffreddamento viene operato in una batteria di scambio termico alimentata da acqua refrigerata. Da un punto di vista termodinamico esso ha modalità analoghe al riscaldamento, finché non si raggiungono le condizioni di saturazione ( $\varphi = 100\%$ ): si tratta di una trasformazione isotitolo caratterizzata da una diminuzione di entalpia e di temperatura calcolabile come indicato per il riscaldamento, e da un aumento di umidità relativa.

Diverso è il caso in cui, nel corso del raffreddamento isotitolo, l'aria raggiunga le condizioni di saturazione (fig. 4.5). La temperatura a cui l'aria diviene satura

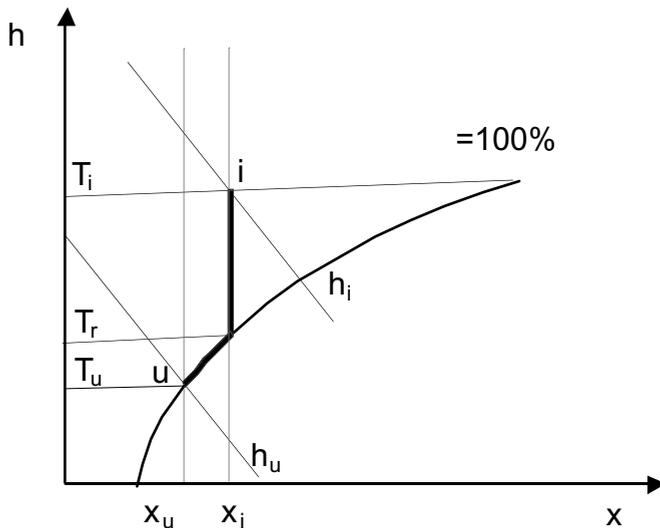


Fig. 4.5 – Raffreddamento con deumidificazione dell'aria umida.

viene detta *temperatura di rugiada* ( $T_r$ ); continuando a sottrarre calore il vapore inizia a condensare, mentre l'umidità relativa si mantiene pari al 100 %. Se l'acqua condensata viene rimossa (non rimane in sospensione) le equazioni di conservazione danno dunque:

$$\begin{cases} \dot{Q} = \dot{m}_a \cdot (h_u - h_i) + \dot{m}_w \cdot h_w \\ \dot{m}_a(x_u - x_i) + \dot{m}_w = 0 \end{cases} \quad 4.12$$

dove:

$\dot{Q}$  = calore sottratto (negativo) nella batteria di raffreddamento

$\dot{m}_w$  = portata di acqua condensata

$h_w$  = entalpia dell'acqua condensata

Le due equazioni 4.12 non consentono di risolvere il problema perché sono incogniti  $x_u$ ,  $h_u$  e  $\dot{m}_w$ . In realtà, entalpia e grado igrometrico dell'aria in uscita sono fra loro legate, poiché l'aria è satura. Va pertanto aggiunta la condizione supplementare:

$$x_u = 0.622 \frac{p_{vs}}{p - p_{vs}}$$

dedotta dalla 4.6 (con  $\varphi = 1$ ) che consente di legare il grado igrometrico alla pressione di saturazione, e dunque alla temperatura ed all'entalpia.

La soluzione analitica del problema è, come si vede, piuttosto involuta; al contrario, il problema può essere agevolmente risolto con l'ausilio del diagramma di Mollier: si calcola in primo luogo l'entalpia dell'aria in uscita con la prima delle 4.12 trascurando il termine  $\dot{m}_w h_w$ ; si determina poi il punto finale sul diagramma di Mollier quale intersezione fra la retta  $h = h_u$  e la curva di saturazione; dal valore del grado igrometrico  $x_u$ , infine, si ricava per mezzo della seconda delle 4.12 la portata  $\dot{m}_w$ . Si potrà a questo punto verificare che l'errore compiuto trascurando il termine  $\dot{m}_w h_w$  è dell'ordine dell'1%, e dunque accettabile.

### Umidificazione

L'umidificazione può essere effettuata in due modi diversi:

- con acqua nebulizzata
- a vapore

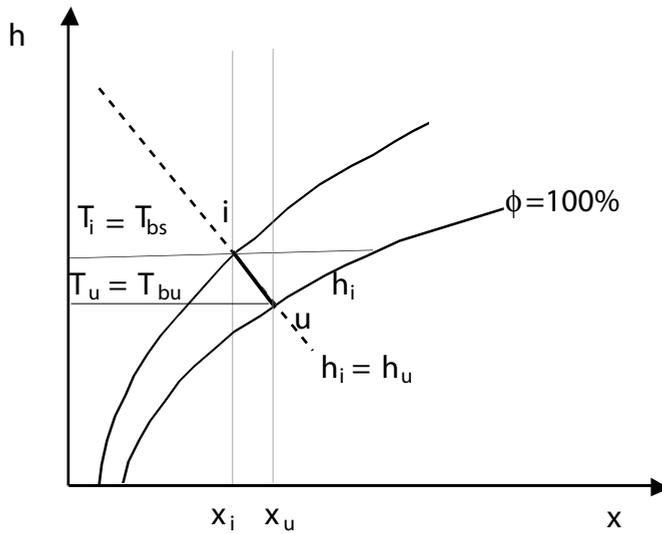
Nel primo caso si impiega una apposita batteria in cui dell'acqua nebulizzata viene spruzzata nell'aria che la attraversa. L'acqua evapora sottraendo calore all'aria ed aumentandone il grado igrometrico. Considerando il processo adiabatico, le equazioni di conservazione danno:

$$\begin{cases} \dot{m}_a(h_u - h_i) - \dot{m}_w \cdot h_w = 0 \\ \dot{m}_a(x_u - x_i) - \dot{m}_w = 0 \end{cases} \quad 4.13$$

Questa volta, essendo nota la portata  $\dot{m}_w$ , entalpia e grado igrometrico dell'aria in uscita sono facilmente determinabili. Dalla prima delle 4.13 si deduce, inoltre, che la trasformazione è pressoché *isentalpica*, poiché, come in precedenza, il termine  $\dot{m}_w h_w$  è trascurabile rispetto ai termini  $\dot{m}_a h_i$  e  $\dot{m}_a h_u$  (fig. 4.6).

Poiché  $x_u$  è maggiore di  $x_i$ , a parità di entalpia si deve avere, per la 4.7,  $T_u < T_i$ .

4. APPLICAZIONI: ARIA UMIDA



**Fig. 4.6** – Rappresentazione sul diagramma di Mollier di una umidificazione isentalpica.

Quando la portata  $\dot{m}_w$  introdotta è tale da portare l'aria in condizioni di saturazione  $T_u$  coinciderà con la cosiddetta *temperatura di bulbo umido*  $T_{bu}$ .<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Questa è la temperatura che verrebbe misurata da un termometro il cui bulbo sensibile sia stata avvolto da una pezzuola imbevuta di acqua distillata. Tale strumento è detto termometro a bulbo umido o *psicrometro di Assman*.