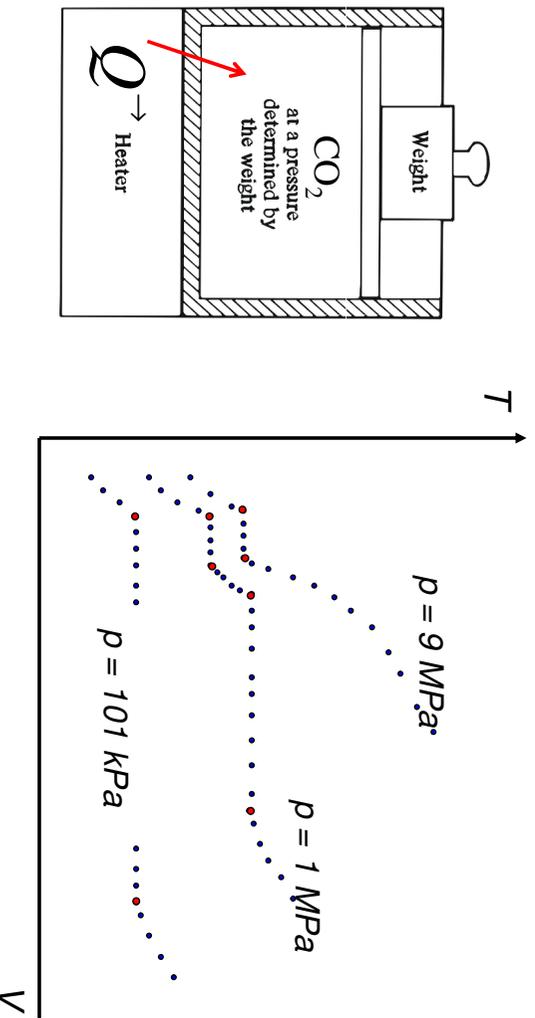


# Proprietà di sostanze pure all'ES

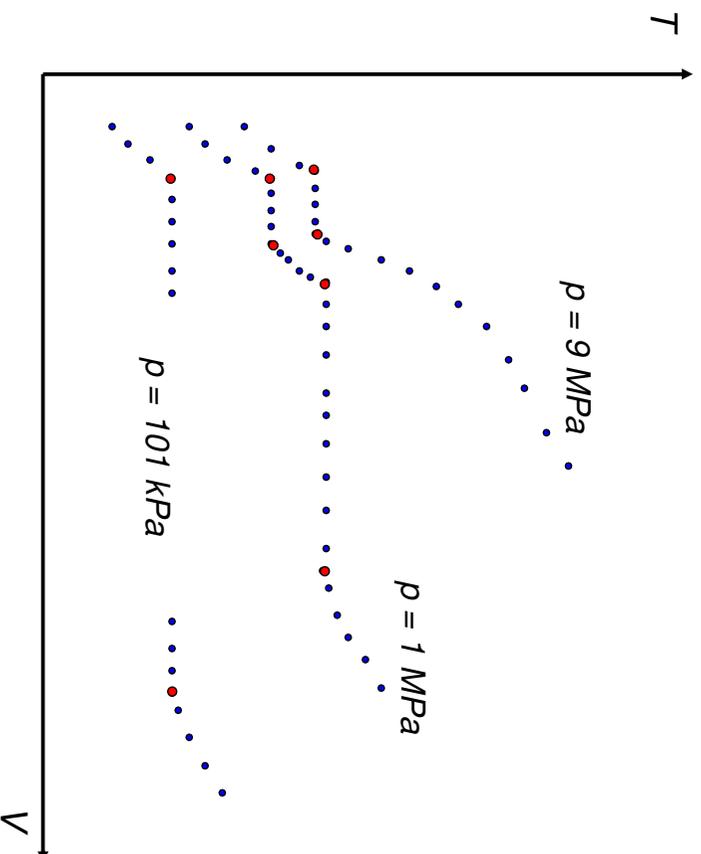
- 1) Concetti di base
- 2) Primo principio della termodinamica
- 3) Secondo principio della termodinamica
- 4) Stati di equilibrio stabile
- 5) Diagramma energia-entropia
- 6) Lavoro, non-lavoro e calore
- 7) Macchine termiche
- 8) Sistemi semplici
- 9) **PROPRIETÀ DI SOSTANZE PURE ALL'ES**
- 10) *Sistemi aperti*
- 11) *Exergia e rendimento exergetico*
- 11) *Aria umida*

## Riscaldamento a pressione costante

Riscaldamento a pressione costante di una sostanza pura (anidride carbonica)



# Riscaldamento a pressione costante

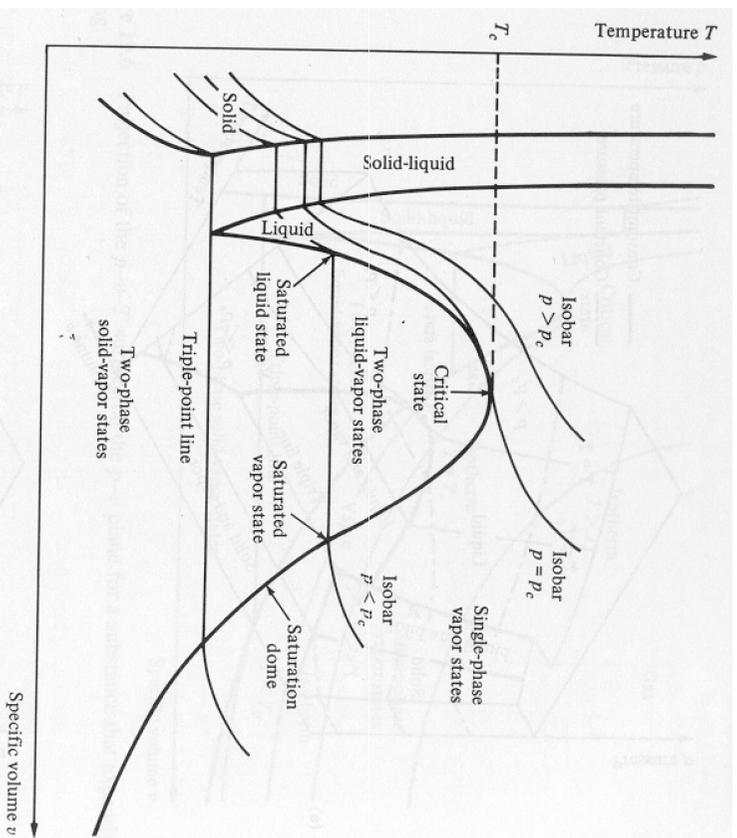


a.a. 12/13

SEI-EdTA - Proprietà di sostanze pure all'ES v. 1.1

3

# Diagrammi di stato



a.a. 12/13

SEI-EdTA - Proprietà di sostanze pure all'ES v. 1.1

4

# Diagrammi di stato

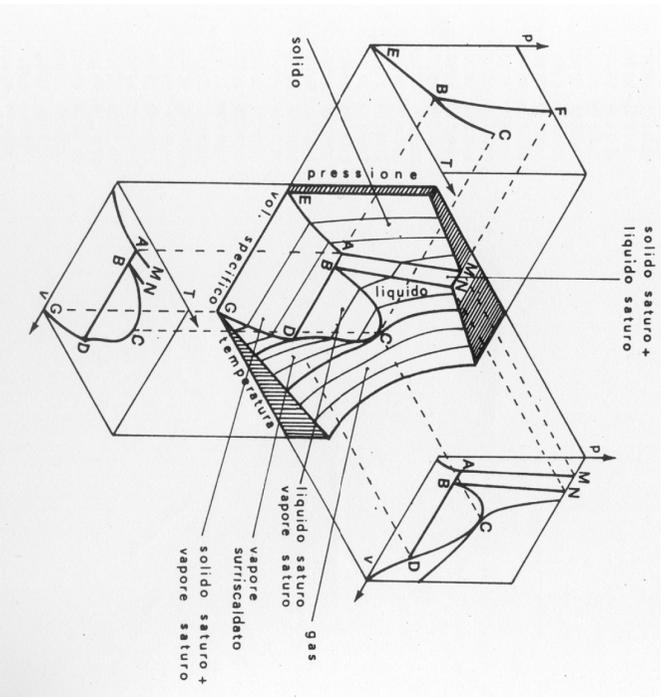
Al più 2 proprietà tra  $v$ ,  $T$  e  $p$  sono indipendenti

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

La superficie rappresentata nel grafico è costituita dai punti  $(v, T, p)$  che soddisfano l'equazione.

Proiezione sui tre piani:

- $(v, T)$
- $(v, p)$
- $(T, p)$

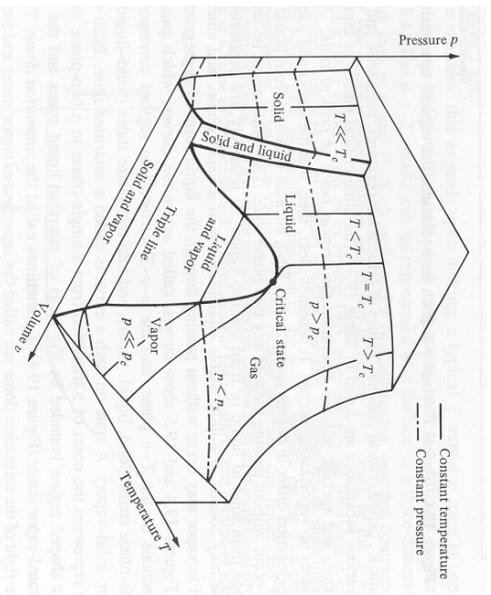


a.a. 12/13

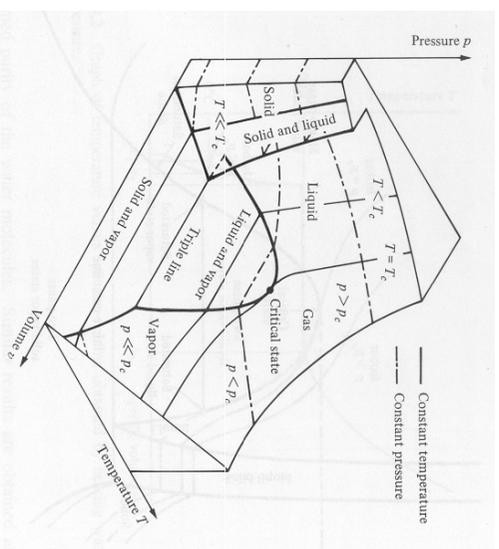
SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'IES v. 1.1

5

# Diagrammi di stato



Sostanza che si espande quando fonde ( $\text{CO}_2, \dots$ )



Sostanza che si contrae quando fonde ( $\text{H}_2\text{O}, \dots$ )

a.a. 12/13

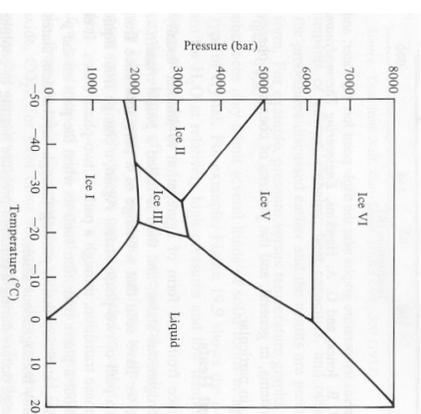
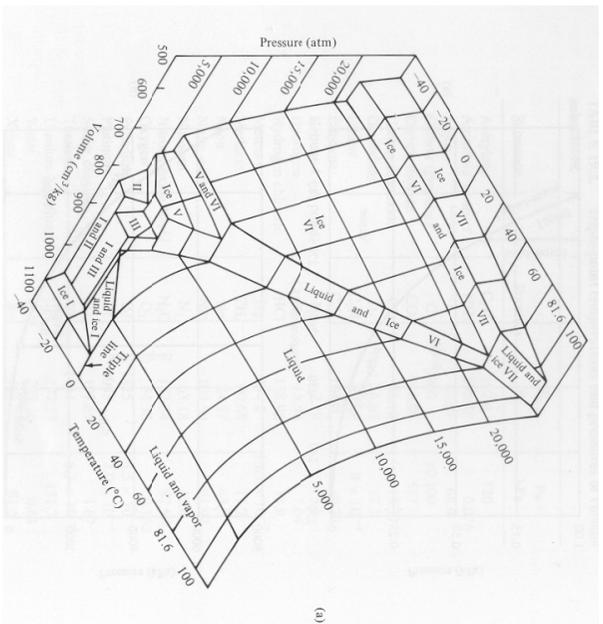
SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'IES v. 1.1

6

# Diagrammi di stato

H<sub>2</sub>O, superficie

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

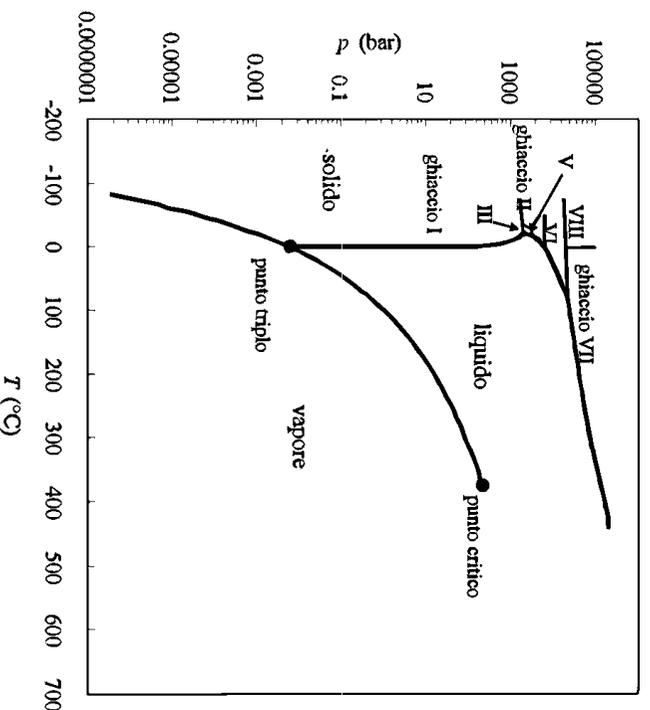


a.a. 12/13

SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'ES v. 1.1

7

# Diagrammi di stato



**Diagramma  $p-T$  per l'H<sub>2</sub>O**  
(esteso a pressioni molto elevate)

Sono in evidenza

- le curve di saturazione cui corrispondono gli stati bifase
- il punto critico
- i punti tripli

a.a. 12/13

SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'ES v. 1.1

8

# Diagrammi di stato

La relazione fondamentale per un sistema semplice in uno stato di equilibrio stabile può essere scritta in termini di proprietà specifiche

$$s = s(u, v, \gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_r) \quad \text{con} \quad \gamma_1 + \gamma_2 + \dots + \gamma_r = 1$$

Per un sistema semplice monocostituente (**sostanza pura**) la relazione fondamentale in termini di proprietà specifiche diventa

$$s = s(u, v)$$

e in forma energetica

$$u = u(s, v)$$

**Superficie fondamentale:** è possibile rappresentare nello spazio  $u$ - $s$ - $v$  la superficie che corrisponde alla relazione fondamentale.

**Diagrammi di stato:** è possibile costruire dei diagrammi su diversi piani ( $p$ - $T$ ,  $h$ - $s$ ,  $T$ - $s$ , ecc.) nei quali si vedono le curve di saturazione e zone corrispondenti ai vari tipi di stato monofase (solido, liquido, vapore), bifase (liquido-vapore, ecc.) e trifase (punti tripli).

**Tabelle:** è possibile costruire delle tabelle che riportano le proprietà della sostanza. Quelle che utilizzeremo riportano (per l' $\text{H}_2\text{O}$ )

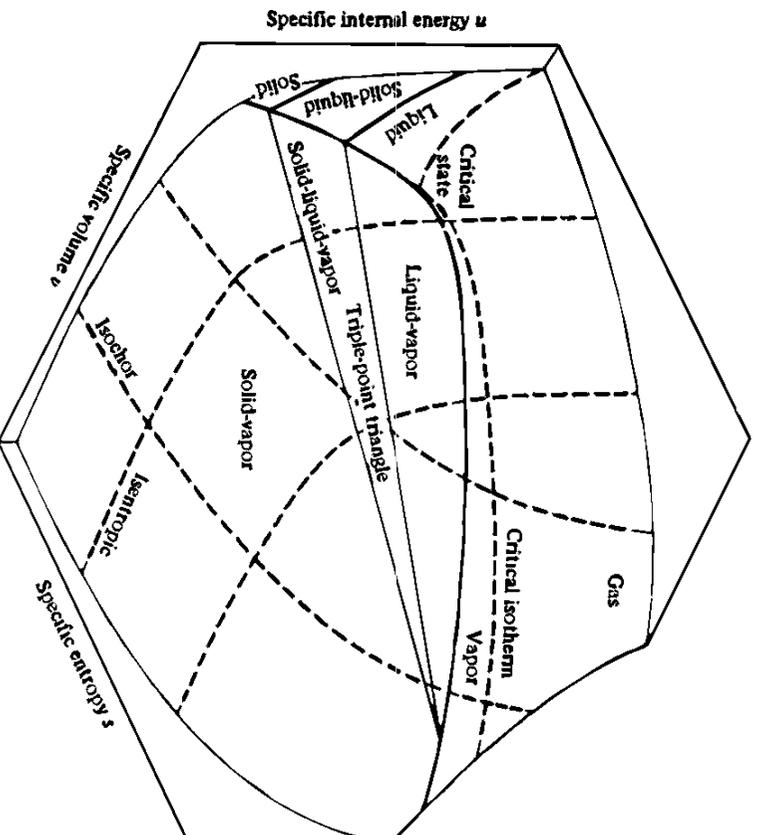
- le proprietà relative agli stati alla saturazione
- le proprietà relative a stati monofase liquidi, bifase e monofase vapore per vari valori di pressione

a.a. 12/13

SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'ES v. 1.1

9

# Diagrammi di stato



## Superficie fondamentale

$u = u(s, v)$  (da Gyftopoulos, Beretta, Thermodynamics: foundations and applications), Macmillan, New York, 1991)

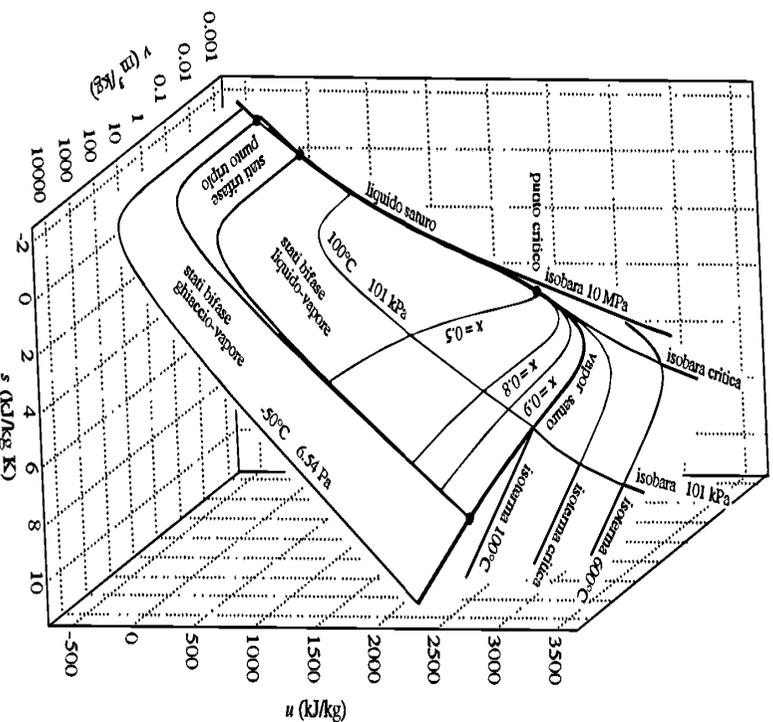
- Nel modello di sistema semplice, la relazione fondamentale è rappresentata per zone contigue, corrispondenti a stati omogenei e stati eterogenei, delimitate dalle **curve di saturazione**.
- Il **punto triplo** è un triangolo, poiché  $u$ ,  $s$  e  $v$  possono variare a seconda delle proporzioni in cui sono presenti le tre fasi.

a.a. 12/13

SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'ES v. 1.1

10

# Diagrammi di stato



a.a. 12/13

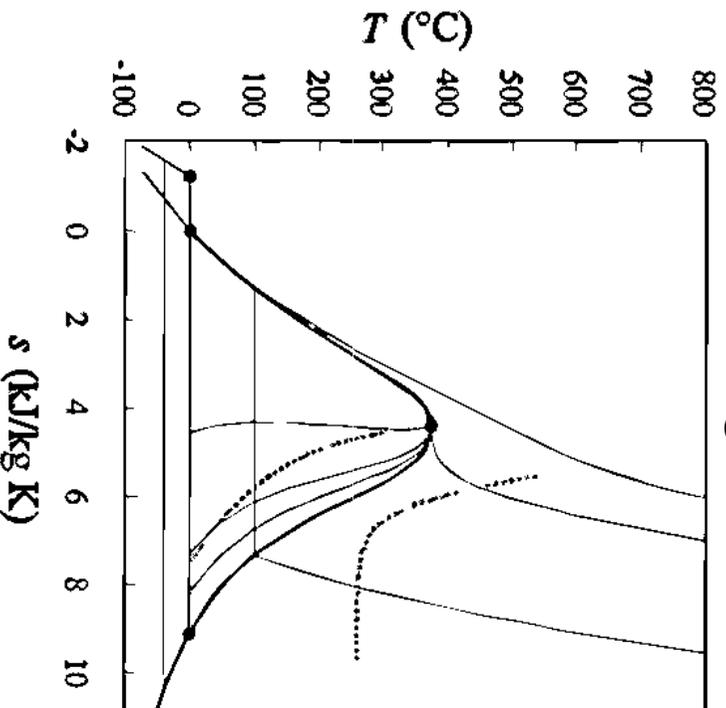
SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'ES v. 1.1

11

- Una grande porzione della superficie è occupata dalla regione bifase liquido-vapore  $\Rightarrow$  le variazioni di energia, entropia e volume realizzabili nelle regioni monofase variando temperatura e pressione sono molto minori di quelle realizzabili con il cambiamento di fase liquido-vapore

• A causa della scala logaritmica per  $v$ , le isoterme-isobare sotto la curva di saturazione liquido vapore appaiono curve anziché rette

# Diagrammi di stato



## Diagramma T-s per l'H<sub>2</sub>O

Vi sono rappresentate:

- le isobare (curve a  $p$  cost)
- sotto la curva di saturazione l'isoterma a  $T$  coincide con l'isobara a  $p^{\text{sat}}(T)$  ed è un segmento di retta orizzontale
- il punto triplo corrisponde a una retta

a.a. 12/13

SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'ES v. 1.1

12

# Entalpia

## Entalpia

Proprietà che ha particolare importanza nello studio dei sistemi aperti.  
Definita dalla seguente relazione

$$H = E + pV \quad (= U + pV)$$

- Dimensioni: [energia]
- Unità di misura (S.I.): joule

## Entalpia specifica (massica)

$$h = \frac{H}{m} \quad (= u + pv)$$

- Dimensioni: [energia] / [massa]
- Unità di misura (S.I.): 1 J / kg (usualmente, 1 kJ / kg)

a.a. 12/13

SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'IES v. 1.1

13

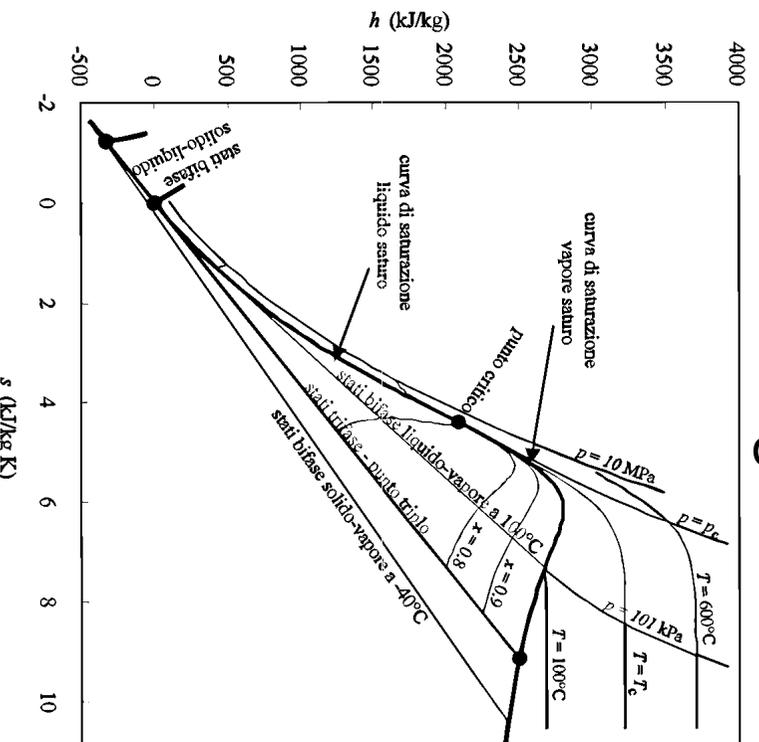
# Diagrammi di stato

## Diagramma h-s (o di Mollier)

### per l'H<sub>2</sub>O

Vi sono rappresentate:

- le isobare (curve a p cost)
- le isoterme (curve a T cost)
- sotto la curva di saturazione il isoterma a T coincide con l'isobara a p<sub>sat</sub>(T) ed è un segmento di retta di coeff. ang. pari a T
- il punto triplo corrisponde a un segmento di retta



$$\text{Punto triplo} \quad \begin{cases} p_{pt} = 611.66 \text{ Pa} \\ T_{pt} = 0.01 \text{ °C} \end{cases}$$

$$\text{Punto critico} \quad \begin{cases} p_c = 22.064 \text{ MPa} \\ T_c = 373.95 \text{ °C} \end{cases}$$

a.a. 12/13

SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'IES v. 1.1

14

# Sul calcolo di proprietà degli stati bifase

## Stati bifase liquido-vapore

- Invece degli apici (1) e (2) per le due fasi, utilizziamo il pedice “f” per la fase liquida e il pedice “g” per la fase vapore
- Adottiamo il simbolo  $x$  per indicare il *titolo* o *frazione di vapore*

$$x = \frac{n_g}{n} = \frac{m_g}{m} \quad n_g = xn \quad n_f = (1-x)n$$
$$m_g = xm \quad m_f = (1-x)m$$

- L'equilibrio eterogeneo liquido-vapore è possibile solo per  $T_{pt} < T < T_c$
- Esiste un legame tra  $p$  e  $T$  ( $p=p_{\text{sat}}(T)$ )  $\Rightarrow$  l'equilibrio eterogeneo liquido-vapore è possibile solo per  $p_{\text{pt}}=p_{\text{sat}}(T_{\text{pt}}) < p < p_c=p_{\text{sat}}(T_c)$
- Le differenze

$$v_{fg} = v_g - v_f, \quad u_{fg} = u_g - u_f, \quad h_{fg} = h_g - h_f, \quad s_{fg} = s_g - s_f$$

sono dette rispettivamente *volume specifico*, *energia interna specifica*, *entalpia* ed *entropia di vaporizzazione*

- Valgono le relazioni

$$h_{fg} = u_{fg} + pv_{fg}, \quad h_{fg} = Ts_{fg}$$

a.a. 12/13

SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'IES v. 1.1

15

# Sul calcolo di proprietà degli stati bifase

## Stati bifase liquido-vapore

- Le proprietà specifiche sono funzioni delle proprietà specifiche di liquido saturo ( $x=0$ ) e di vapore saturo ( $x=1$ ) alla temperatura o pressione desiderata e del titolo  $x$

$$v = xv_g + (1-x)v_f = v_f + xv_{fg}$$
$$u = xu_g + (1-x)u_f = u_f + xu_{fg}$$
$$h = xh_g + (1-x)h_f = h_f + xh_{fg}$$
$$s = xs_g + (1-x)s_f = s_f + xs_{fg}$$

dalle quali si ricava anche

$$x = \frac{v - v_f}{v_{fg}} = \frac{u - u_f}{u_{fg}} = \frac{h - h_f}{h_{fg}} = \frac{s - s_f}{s_{fg}}$$

a.a. 12/13

SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'IES v. 1.1

16

# Stato intensivo di una sostanza pura

Lo stato intensivo di una sostanza pura è determinato assegnati i valori di 2 proprietà intensive indipendenti.

- $(u, v)$ ,  $(s, v)$  sono sempre indipendenti,  $q = 1, 2, 3$
- $(T, v)$ ,  $(p, u)$ ,  $(T, s)$ ,  $(h, s)$ , ... sono indipendenti per stati con  $q = 1, 2$
- $(T, p)$ ,  $(p, \mu)$ , ... sono indipendenti solo per stati con  $q = 1$

Qualsiasi altra proprietà intensiva si può esprimere mediante una funzione di queste coppie di proprietà indipendenti ("basis"), ad esempio,

- $u = u(T, v)$ ,  $s = s(T, v)$ , ... per stati con  $q = 1, 2$
- $u = u(T, p)$ ,  $v = v(T, \mu)$ ,  $h = h(T, p)$ , ... per stati con  $q = 1$

Alcune di queste relazioni permettono di esprimere proprietà degli SES in termini di proprietà più facilmente misurabili dell'energia e dell'entropia, ad esempio temperatura e la pressione.

Si può dimostrare che per stati monofase ( $q = 1$ ) la conoscenza di tre relazioni<sup>(1)</sup> in  $(T, p)$  è equivalente alla relazione fondamentale.

<sup>(1)</sup> Ottenute, ad esempio, mediante interpolazione di dati sperimentali.

## Calore specifico

Nel primo lucido abbiamo visto come durante il riscaldamento a pressione costante, per trasformazioni fra stati monofase ad ogni incremento di energia del sistema corrisponde un incremento di temperatura. Le proprietà che descrivono quantitativamente la relazione fra queste variazioni sono i calori specifici.

**Calore specifico:** calore che occorre fornire ad una massa unitaria per incrementarne la temperatura di una quantità unitaria, mantenendo costante il volume (o la pressione,...)

**Calore specifico a volume costante ( $c_v$ ) e calore specifico a pressione costante ( $c_p$ ):** sono definite dalle seguenti relazioni

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_{v,y} \qquad c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p,y}$$

$c_v$  : definito per stati monofase e bifase ( $q = 1, 2$ )

$c_p$  : definito per stati monofase ( $q = 1$ )

# Calore specifico

Proprietà

$$c_p > c_v > 0$$

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

Rapporto fra i calori specifici

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

Capacità termica

Prodotto di massa per calore specifico

$$C_v = m c_v \quad C_p = m c_p$$

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Proprietà di sostanze pure all'ES v. 1.1

19

# Equazione di stato

Equazione di stato:

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

Definita solo per stati monofase.

Coefficienti di dilatazione isobara ( $\alpha_p$ ) e di comprimibilità isoterma ( $\kappa_T$ ):

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad \kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

Sono entrambi ottenuti differenziando l'equazione di stato.

- Il *coefficiente di dilatazione isobara* esprime l'aumento percentuale di volume conseguente ad un aumento di temperatura a pressione costante
- Il coefficiente di comprimibilità isoterma esprime la riduzione percentuale di volume conseguente ad un aumento di pressione a temperatura costante

**Dimensioni:**  $[\alpha_p] = [T]^{-1}$  (SI: K<sup>-1</sup>)       $[\kappa_T] = [p]^{-1}$  (SI: Pa<sup>-1</sup>)

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Proprietà di sostanze pure all'ES v. 1.1

20

# Equazione di stato

## Proprietà

$$\kappa_T > 0 \quad \alpha_p \geq 0 \text{ prevalentemente}$$

alcune sostanze (ad es. acqua, a  $p_{atm}$  fra 0 e 4°C) si contragono quando vengono riscaldate

## Relazione di Mayer

$$c_p = c_v + \frac{T\alpha_p^2}{\kappa_T} v$$

Attraverso operazioni algebriche, differenziazioni ed una doppia integrazione...

$$\left. \begin{array}{l} \kappa_T(T, p) \\ \alpha_p(T, p) \end{array} \right\} \Leftrightarrow v = v(T, p) \quad \left. \Leftrightarrow u = u(s, v) \right\} c_p = c_p(T, p)$$

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Proprietà di sostanze pure all'ES v. 1.1

21

# Sostanze incompressibili ideali

## Stati monofase

- È possibile ricavare delle relazioni differenziali (equazioni costitutive) che permettono di scrivere  $u$ ,  $h$ ,  $s$  in funzione di  $T$ ,  $p$ ,  $v$ ,  $\alpha_p(T, p)$ ,  $\kappa_T(T, p)$  e  $c_p(T, p)$

## Modello di liquido o solido incompressibile ideale

- Si basa sull'ipotesi che  $v$  sia costante  $\Rightarrow \kappa_T=0$ ,  $\alpha_p=0$  e  $c_p = c_v = c$
- Le equazioni costitutive diventano

$$\begin{cases} du = c dT \\ ds = c \frac{dT}{T} \\ dh = c dT + v dp \end{cases}$$

dove  $c = c(T)$ ,  $u = u(T)$ ,  $s = s(T)$ ,  $h = h(T, p)$

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Proprietà di sostanze pure all'ES v. 1.1

22

# Sostanze incompressibili ideali

## Modello di liquido o solido incompressibile perfetto

- Il comportamento è detto di *liquido o solido incompressibile perfetto* se il calore specifico risulta indipendente anche da T e quindi costante. In questo caso le equazioni costitutive sono facilmente integrabili e si ottiene

$$\begin{cases} u(T) - u(T_0) = c (T - T_0) \\ s(T) - s(T_0) = c \ln \frac{T}{T_0} \\ h(T) - h(T_0) = c (T - T_0) + \nu (p - p_0) \end{cases}$$

Si può utilizzare il modello di liquido o solido incompressibile perfetto

- Se nell'intervallo di temperatura considerato il calore specifico è costante
- Se l'intervallo di temperatura considerato è piccolo, in modo tale che la variazione del calore specifico è anch'essa piccola

a.a. 12/13

SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'ES v. 1.1

23

# Gas ideale

## Modello di gas ideale

- Una sostanza si comporta come un gas ideale quando ogni singola particella non avverte la presenza delle altre (tutte le sostanze tendono a questo comportamento al diminuire della pressione e all'aumentare della temperatura). Vale l'equazione di stato

$$p \nu = R T$$

dove  $R$  è la *costante universale dei gas*  $R=8.314 \text{ kJ}/(\text{kmol K})$  se l'equazione è espressa in termini di proprietà specifiche molari, mentre è la *costante del gas*  $R^*=R/M$  ( $M$  massa molecolare del gas) se è espressa in termini di proprietà specifiche massiche

In questo caso i coefficienti di dilatazione isobara e di comprimibilità isoterma sono

$$\alpha_p = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}$$
$$\kappa_T = -\frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial \nu}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}$$

a.a. 12/13

SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'ES v. 1.1

24

# Gas ideale

- Le equazioni costitutive diventano

$$\left\{ \begin{array}{l} du = c_v dT \\ ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \\ = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \\ = c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dp}{p} \\ dh = c_p dT \end{array} \right.$$

dove  $c_v = c_v(T)$ ,  $c_p = c_p(T)$ ,  $u = u(T)$ ,  $h = h(T)$

- I calori specifici a pressione e volume costante differiscono per una costante  $R$   
 $c_p = c_v + R$

a.a. 12/13

SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'ES v. 1.1

25

# Gas perfetto

## Modello di gas perfetto

- Il comportamento è detto di *gas perfetto* se i calori specifici sono costanti. Questo modello fornisce una buona approssimazione del comportamento di molti gas per ampi intervalli di temperatura. Infatti, per temperature non troppo elevate si ha

- $c_v = \frac{3}{2}R$   $\left( c_p = \frac{5}{2}R, \gamma = \frac{5}{3} \right)$  per un gas monoatomico

- $c_v = \frac{5}{2}R$   $\left( c_p = \frac{7}{2}R, \gamma = \frac{7}{5} = 1.4 \right)$  per un gas biatomico o poliatomico con molecola allineata

- $c_v = 3R$   $\left( c_p = 4R, \gamma = \frac{4}{3} \right)$  per un gas poliatomico con molecola non allineata

dove  $\gamma = c_p/c_v$  è il rapporto tra i calori specifici

a.a. 12/13

SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'ES v. 1.1

26

# Gas perfetto

Per un gas perfetto le equazioni costitutive sono facilmente integrabili e si ottiene

$$\left\{ \begin{array}{l} u(T) - u(T_0) = c_v (T - T_0) \\ s(T, p) - s(T_0, p_0) = c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \\ s(T, v) - s(T_0, v_0) = c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0} \\ s(v, p) - s(v_0, p_0) = c_p \ln \frac{v}{v_0} + c_v \ln \frac{p}{p_0} \\ h(T) - h(T_0) = c_p (T - T_0) \end{array} \right.$$

Si può utilizzare il modello di gas perfetto

- Se nell'intervallo di temperatura considerato il calore specifico è costante
- Se l'intervallo di temperatura considerato è piccolo, in modo tale che la variazione del calore specifico è anch'essa piccola

a.a. 12/13

SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'IES v. 1.1

27

# Gas perfetto

Per un gas perfetto è possibile ricavare delle relazioni che legano le temperature, le pressioni e i volumi specifici tra loro nel caso che il gas perfetto subisca una *trasformazione isoentropica* (cioè in cui l'entropia non varia). Ponendo  $s_2 - s_1 = 0$  nelle tre espressioni scritte nella pagina precedente si ottiene

$$\begin{aligned} c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{p_2}{p_1} &\Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \\ c_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{v_2}{v_1} &\Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma-1} \\ c_p \ln \frac{v_2}{v_1} = -c_v \ln \frac{p_2}{p_1} &\Rightarrow \frac{p_2}{p_1} = \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma} \end{aligned}$$

Perciò lungo un'isoentropica di un gas perfetto si ha

$$p \frac{\gamma}{\gamma-1} / T = \text{cost}; \quad T v^{\gamma-1} = \text{cost}; \quad p v^{\gamma} = \text{cost}$$

a.a. 12/13

SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'IES v. 1.1

28