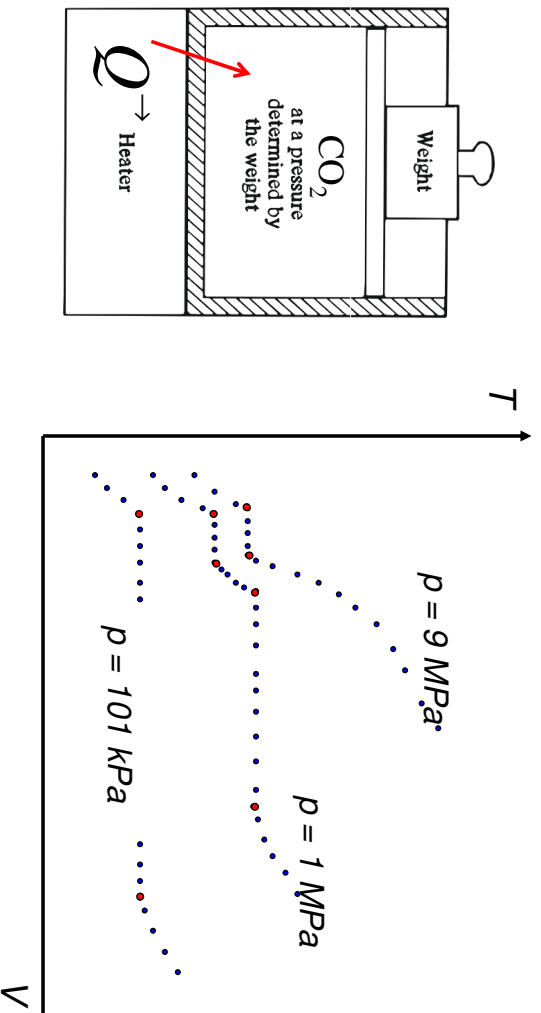


Proprietà di sostanze pure all'ES

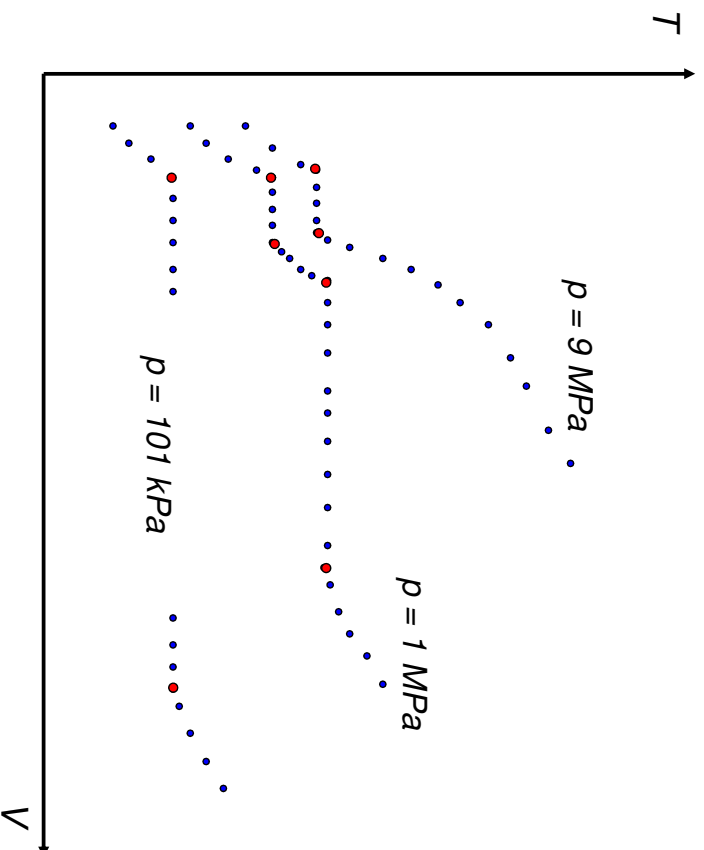
- 1) Concetti di base
- 2) Primo principio della termodinamica
- 3) Secondo principio della termodinamica
- 4) Stati di equilibrio stabile
- 5) Diagramma energia-entropia
- 6) Lavoro, non-lavoro e calore
- 7) Macchine termiche
- 8) Sistemi semplici
- 9) **PROPRIETÀ DI SOSTANZE PURE ALL'ES**
- 10) *Sistemi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

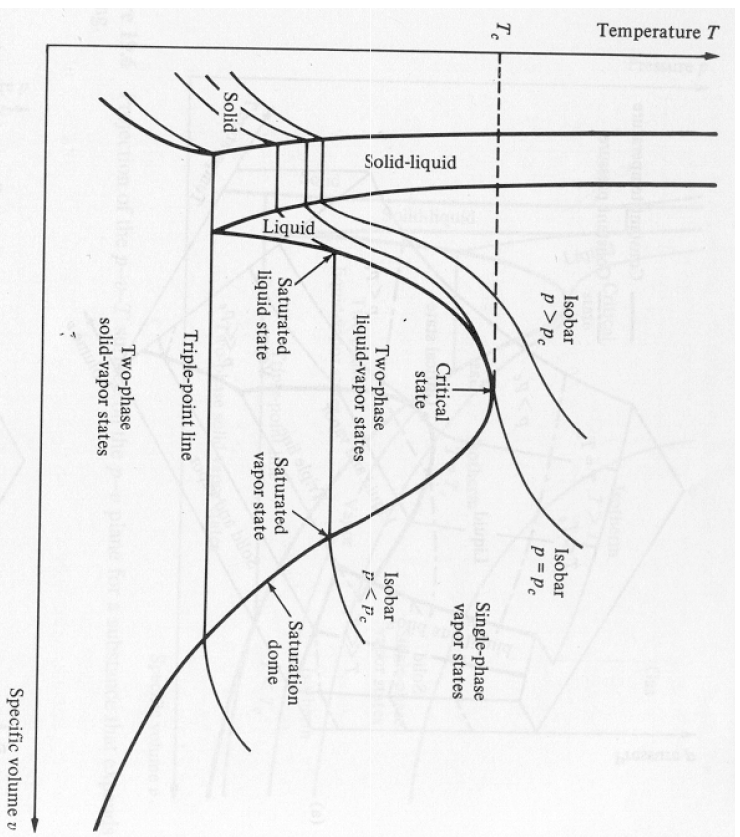


a.a. 12/13

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

3

Diagrammi di stato



a.a. 12/13

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

4

Diagrammi di stato

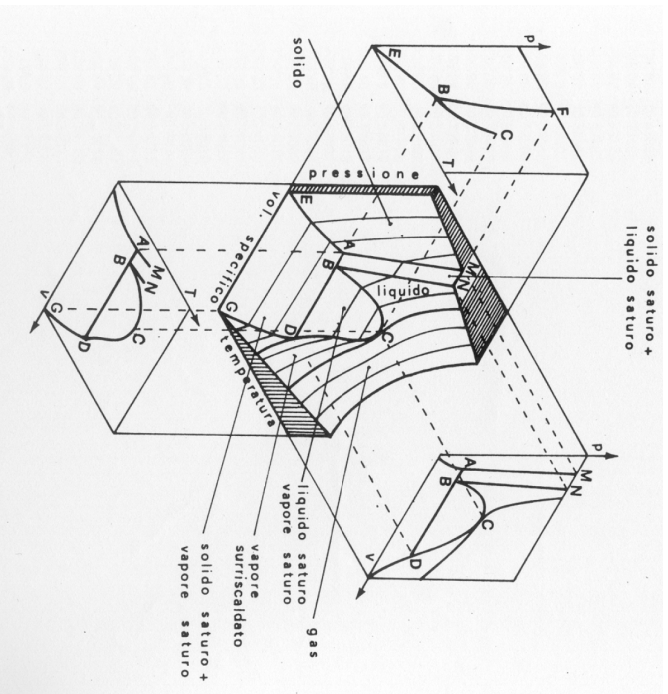
Al più 2 proprietà tra v , T e p sono indipendenti

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

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)

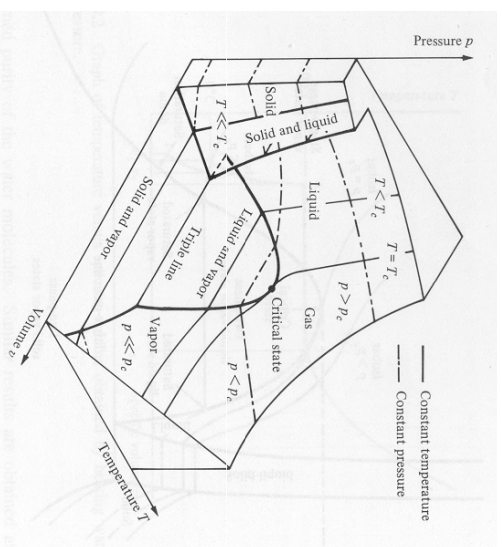
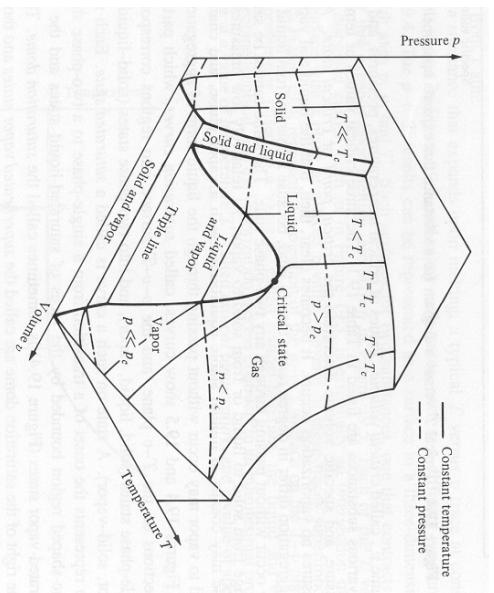


a.a. 12/13

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

5

Diagrammi di stato



Sostanza che si espande quando fonde (CO_2, \dots)

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

a.a. 12/13

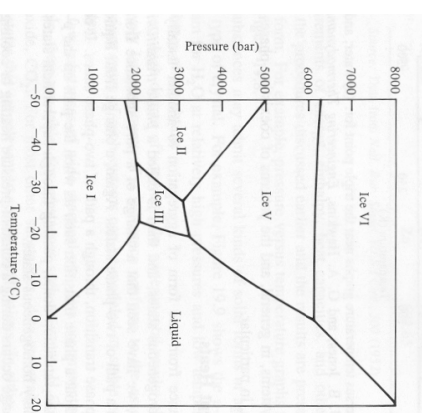
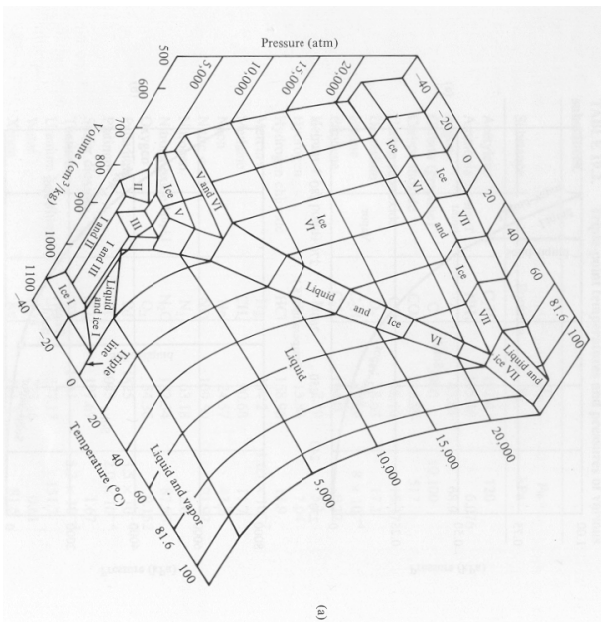
SEI-EDTA - Proprietà di sostanze pure all'IES v. 1.1

6

Diagrammi di stato

H₂O, 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

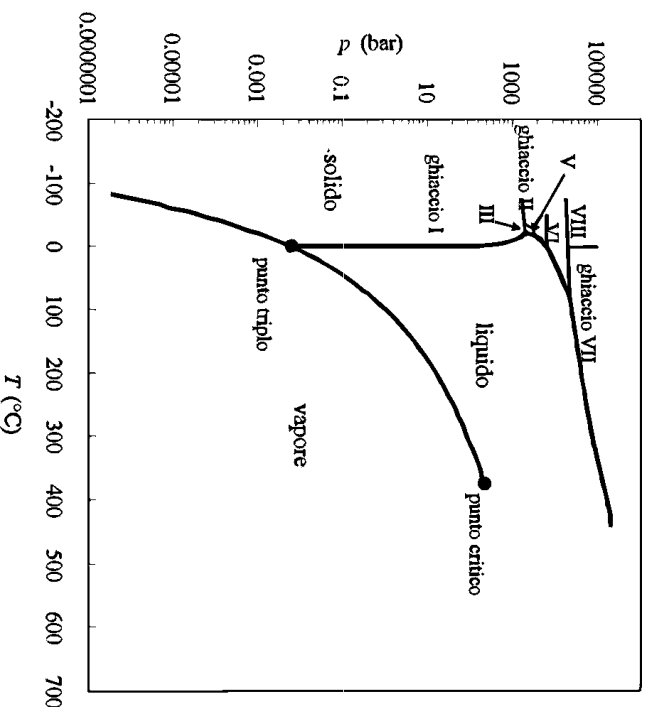


Diagramma $p-T$ per l'H₂O
(esteso a pressioni molto elevate)

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' H_2O)

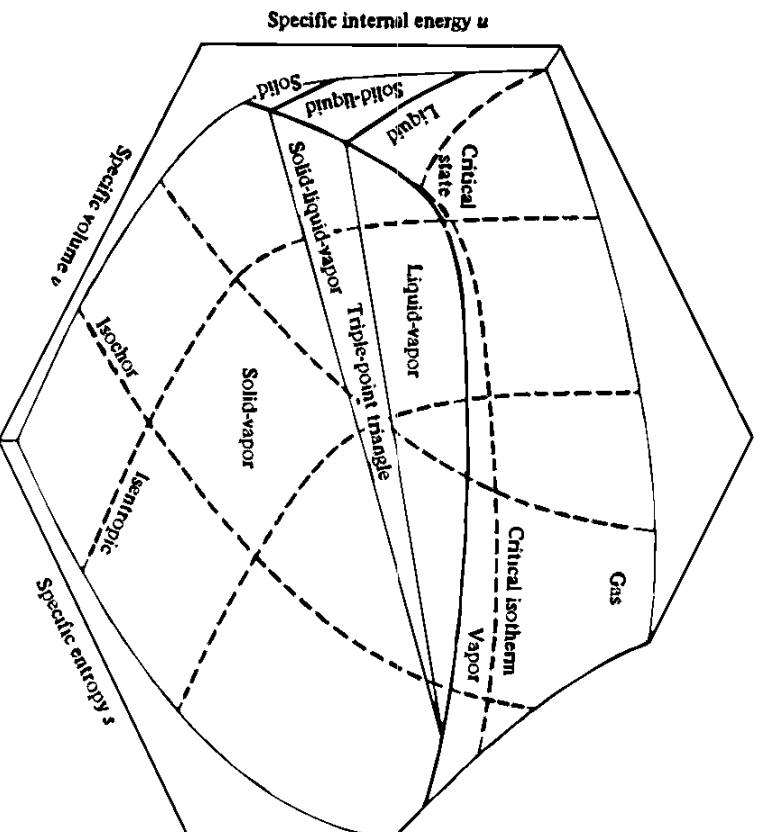
- le proprietà relative agli stati alla saturazione
- le proprietà relative a stati monofase liquidi, bifase e monofase vapore per vari valori di pressione

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)

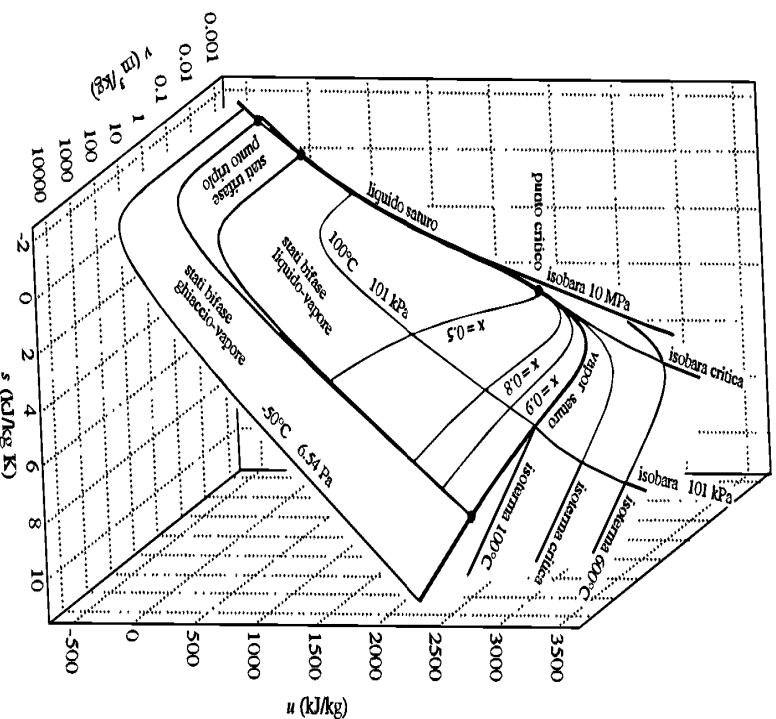
- Nel modello di sistema semplice, la relazione fondamentale è rappresentata per zone contigue, corrispondenti a stati omogenei e stati eterogenei, delimitate dalle **curve di saturazione**.
- Il **punto triplo** è un triangolo, poiché u , s e v possono variare a seconda delle proporzioni in cui sono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

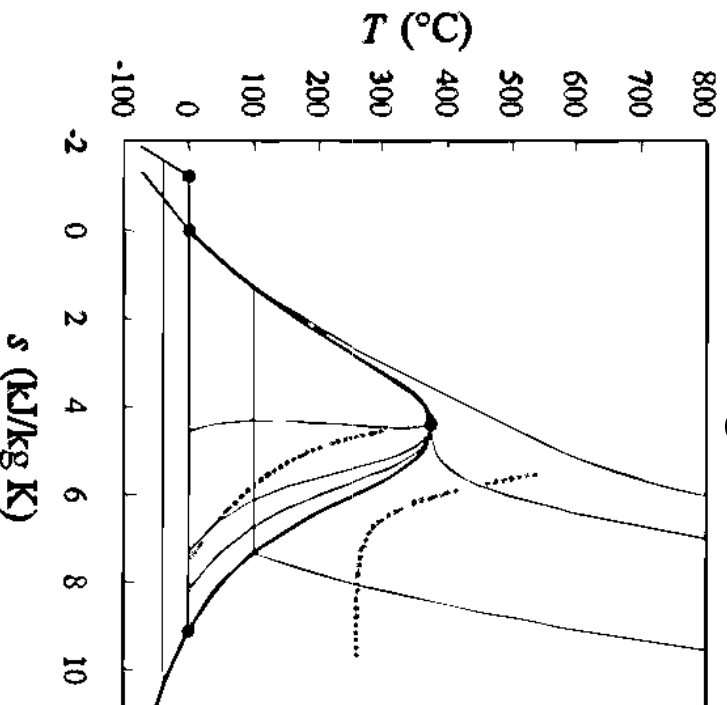


Diagramma T-s per l'H₂O

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

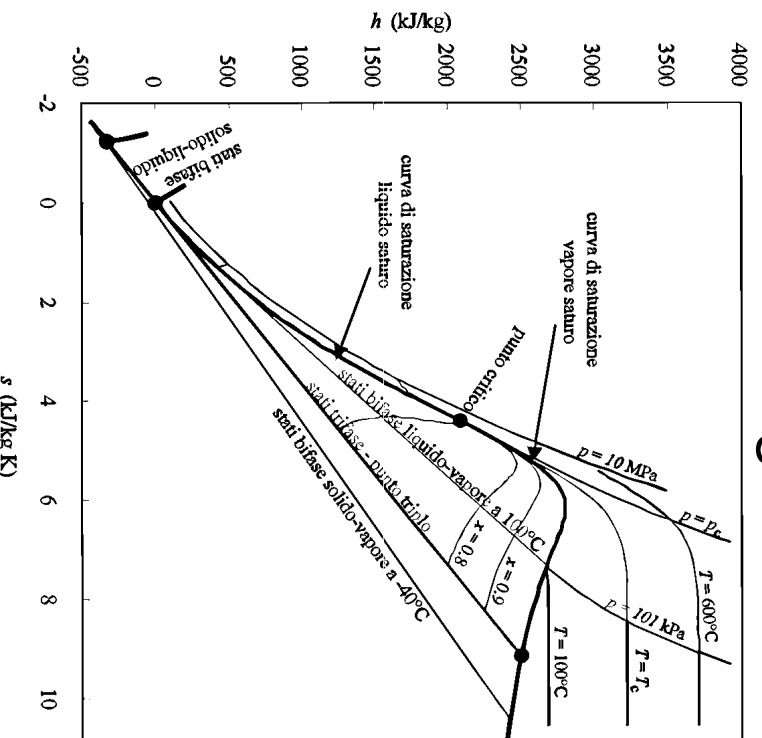
13

Diagrammi di stato

Diagramma h-s (o di Mollier) per l'H₂O

Vi sono rappresentate:

- le isobare (curve a p cost)
- le isoterme (curve a T cost)
- sotto la curva di saturazione
l'isoterma a T coincide con l'isobara a p_{sat} (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, μ) , ... 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⁽¹⁾ in (T, p) è equivalente alla relazione fondamentale.

⁽¹⁾ 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 (α_p) e di comprimibilità isoterma (κ_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⁻¹) $[\kappa_T] = [p]^{-1}$ (SI: Pa⁻¹)

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

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

a.a. 12/13

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

28