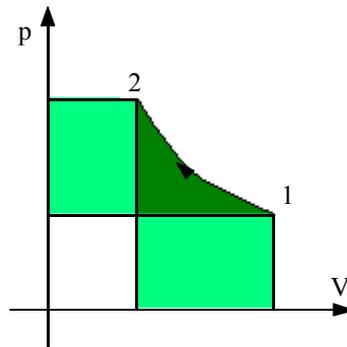


Applicazione alle trasformazioni chiuse (cicli). Bilancio entropico. Applicazione a turbina e compressore. Il termine di degradazione energetica nel moto dei fluidi nei condotti (perdite di carico). Moto stazionario dei fluidi in condotti adiabatici.

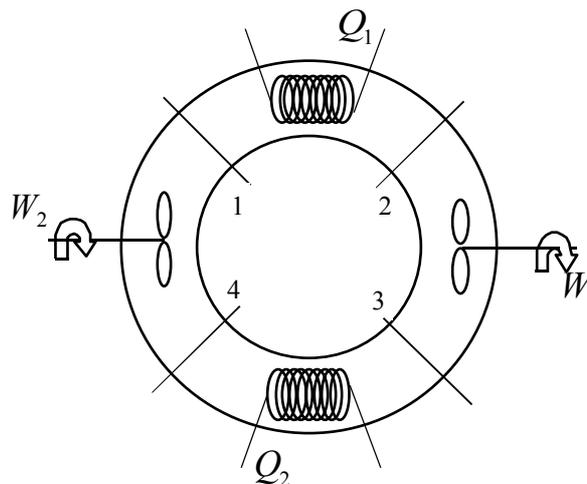
Nel caso di un sistema aperto eravamo giunti, nella scorsa lezione, a definire il lavoro utile nel modo seguente:

$$W_u = p_2 v_2 - p_1 v_1 - \int_1^2 p dv = \int_1^2 v dp$$

Tale lavoro, che veniva utilizzato tutte le volte che c'era un flusso di massa, poteva essere rappresentato graficamente nel modo seguente:



In realtà a noi interessano cicli che ci permettano, per esempio, di ricavare lavoro in continuo e quindi le singole trasformazioni, pur essendo importanti, non sono troppo significative. Da ora in avanti ci concentriamo dunque sui cicli termodinamici, ovvero su sistemi chiusi nei quali il fluido che compie le trasformazioni è sempre il medesimo. Si consideri dunque il ciclo rappresentato nella figura seguente:



Per scambiare lavoro e calore, come si vede dalla figura, si fa interagire il fluido con diverse macchine (in figura sono rappresentate due turbine che estraggono lavoro dal fluido e due scambiatori di calore); siccome poi, come già accennato, il fluido che compie le trasformazioni è sempre il medesimo, non ci sarà lavoro di pulsione (che appare, come già detto durante la scorsa lezione, solo quando inserisco del nuovo fluido con una certa pressione e temperatura) e quindi il lavoro utile si ridurrà nel modo seguente:

$$W_u = \int_1^2 v dp = - \int_1^2 p dv$$

Iniziamo a schematizzare, dunque, un ciclo reale e consideriamo il primo grafico che appare nella pagina seguente. Tale ciclo è composto da due trasformazioni isobare e da due trasformazioni adiabatiche. Siccome il lavoro utile è diverso da zero solo quando c'è variazione di pressione, lungo le due trasformazioni isobare (1→2) e (3→4) non c'è lavoro; gli unici contributi al lavoro vengono dunque dalle trasformazioni (2→3) e (4→1). Consideriamo ora i bilanci energetici relativi alle quattro trasformazioni del ciclo:

$$\begin{cases} h_1 - h_2 + q_{1 \rightarrow 2} + w_{1 \rightarrow 2} = 0 \\ h_2 - h_3 + q_{2 \rightarrow 3} + w_{2 \rightarrow 3} = 0 \\ h_3 - h_4 + q_{3 \rightarrow 4} + w_{3 \rightarrow 4} = 0 \\ h_4 - h_1 + q_{4 \rightarrow 1} + w_{4 \rightarrow 1} = 0 \end{cases}$$

Siccome però si ha, come accennato in precedenza:

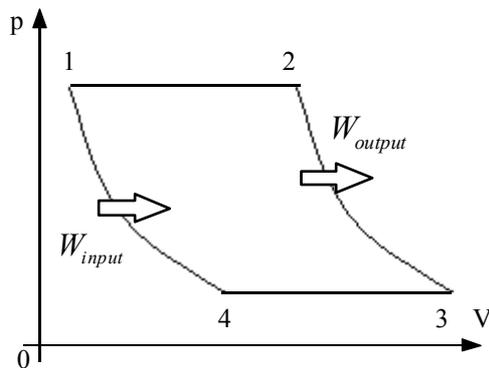
$$\begin{cases} w_{1 \rightarrow 2} = 0 \\ q_{2 \rightarrow 3} = 0 \\ w_{3 \rightarrow 4} = 0 \\ q_{4 \rightarrow 1} = 0 \end{cases}$$

rimarrà:

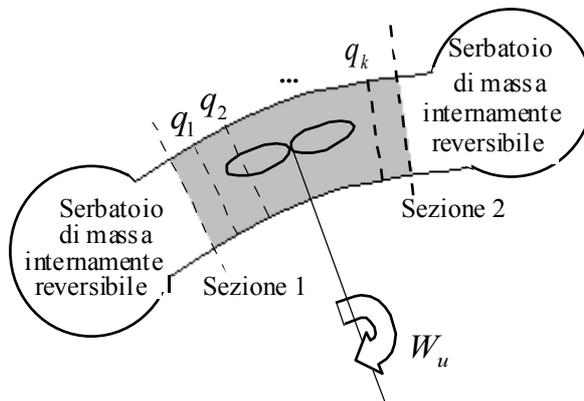
$$\begin{cases} h_1 - h_2 + q_{1 \rightarrow 2} = 0 \\ h_2 - h_3 + w_{2 \rightarrow 3} = 0 \\ h_3 - h_4 + q_{3 \rightarrow 4} = 0 \\ h_4 - h_1 + w_{4 \rightarrow 1} = 0 \end{cases}$$

da cui si ricava:

$$\begin{cases} q_{1 \rightarrow 2} = h_2 - h_1 \\ w_{2 \rightarrow 3} = h_3 - h_2 \\ q_{3 \rightarrow 4} = h_4 - h_3 \\ w_{4 \rightarrow 1} = h_1 - h_4 \end{cases}$$



E' importante sottolineare che, siccome siamo in un ciclo chiuso, per il primo principio della termodinamica la somma dei calori e dei lavori deve essere nulla. Dopo esserci occupati del bilancio energetico soffermiamoci sul bilancio entropico. Come prima cosa vediamo tale bilancio su una singola trasformazione, consideriamo dunque l'immagine seguente:



Tramite i due serbatoi di massa abbiamo isolati il sistema aperto; supponiamo inoltre che le pareti del sistema siano adiabatiche in modo che gli scambi di calore avvengano solo tramite macchinari. Ipotizziamo, come si nota in figura,

che il fluido sia in contatto con tante sorgenti infinitesime di calore (1,2,...,k) in modo che ci sia scambio di calore senza variazione di temperatura. Siccome abbiamo del fluido in transito dobbiamo calcolare la potenza scambiata rispetto alla portata del fluido e quindi consideriamo la relazione:

$$\frac{\dot{Q}_k}{\Gamma} = q_k$$

Dal punto di vista dimensionale, ovviamente, si avrà:

$$\frac{\left[\frac{W}{kg} \right]}{\left[\frac{s}{kg} \right]} = \left[\frac{Ws}{kg} \right]$$

Ora scriviamo il bilancio entropico del sistema che, considerando tutte le sorgenti di calore che abbiamo ipotizzato, sarà del tipo:

$$-s_1 - \sum_{i=1}^k \frac{q_i}{T_i} + s_2 = s_p$$

L'entropia prodotta dal sistema passando dalla sezione 1 alla sezione 2 sarà quindi data dalla seguente relazione:

$$s_p = s_2 - s_1 - \sum_{i=1}^k \frac{q_i}{T_i}$$

Quando tale bilancio è nullo siamo in presenza di una trasformazione reversibile (essendo una trasformazione che avviene in un sistema isolato senza aumento di entropia; quando, invece, il bilancio non si annulla, allora si è in presenza di una trasformazione irreversibile. Qualora volessimo considerare anche il contributo all'aumento di entropia dovuto allo scambio termico con le sorgenti che appaiono in figura (che, di volta in volta, vengono considerate in equilibrio con il sistema stesso), allora dovremmo correggere l'ultima relazione scritta nel modo seguente:

$$s_p = s_2 - s_1 - \sum_{i=1}^k \frac{q_i}{T_i} + \int_1^2 \frac{\partial q}{T} - \int_1^2 \frac{\partial q}{T}$$

Tale relazione può a questo punto essere riscritta in maniera diversa, ottenendo:

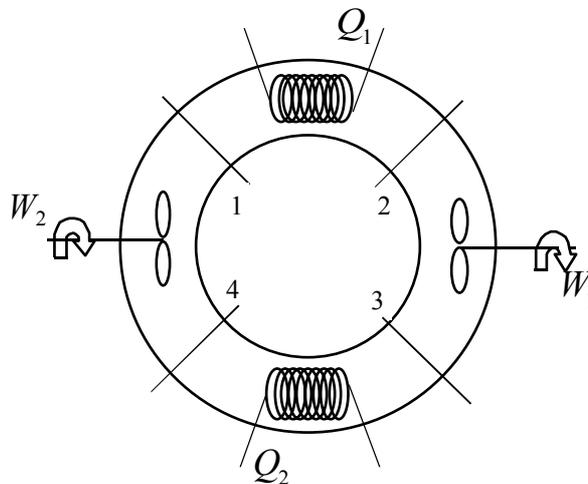
$$s_p = \left[s_2 - s_1 - \int_1^2 \frac{\partial q}{T} \right] + \left[\int_1^2 \frac{\partial q}{T} - \sum_{i=1}^k \frac{q_i}{T_i} \right]$$

ovvero:

$$s_p = s_{pi} + s_{pe}$$

La produzione complessiva di entropia si può dunque scomporre nella somma di un contributo di produzione interno al sistema (dovuto al fluido che scorre) e di un contributo di produzione esterno (dovuto agli scambi termici con le sorgenti). Tutte le volte che abbiamo del fluido che scorre in un sistema siamo in presenza di una produzione di entropia all'esterno ed all'interno del sistema.

Torniamo ora ad occuparci del ciclo termodinamico rappresentato graficamente nell'illustrazione seguente:



Le macchine tramite le quali il sistema scambia lavoro con l'esterno sono dette turbine quando estraggono lavoro dal fluido, mentre prendono il nome di pompe se forniscono lavoro al fluido e se il fluido è un liquido e compressori qualora forniscano lavoro al fluido che, però, è un gas.

Concentriamoci inizialmente sul compressore (o, analogamente, sulla pompa) e rappresentiamone il funzionamento sul piano (H,S) detto piano di Mollier. Nel grafico, che vediamo nel seguito, notiamo l'andamento ideale (in blu) e l'andamento reale (in rosso) del compressore che varia molto velocemente la pressione. Proprio perché la variazione di pressione è molto rapida, il calore scambiato durante la compressione è assolutamente trascurabile e quindi il seguente bilancio

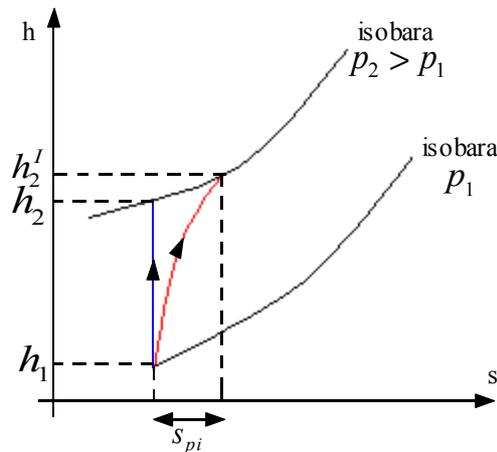
$$h_1 - h_2 + q + w = 0$$

può senza problemi essere approssimato nel modo seguente:

$$h_1 - h_2 + w = 0$$

da cui si ricava che il lavoro del compressore (nel caso ideale) è il seguente:

$$w = h_2 - h_1$$



Facendo un discorso assolutamente identico si arriva ad esprimere il lavoro del compressore reale nel modo seguente:

$$w^I = h_2^I - h_1$$

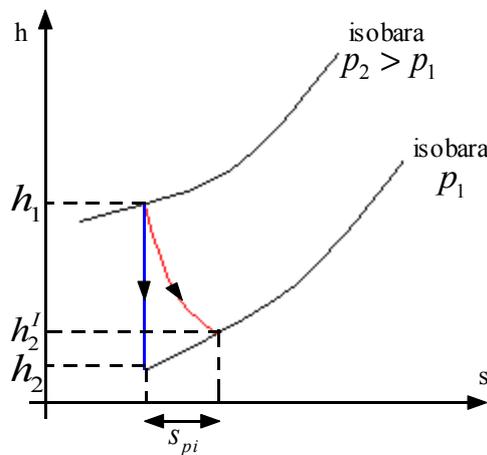
E' ovvio che

$$w^I > w$$

Definiamo dunque come segue il rendimento isoentropico del compressore:

$$\eta_s = \frac{w}{w^I} = \frac{h_2 - h_1}{h_2^I - h_1}$$

Un discorso duale può a questo punto essere fatto per la turbina. In questo caso sul piano di Mollier dovremo considerare il seguente grafico:



Notiamo, innanzitutto, come una turbina, estraendo lavoro dal sistema, contribuisca ad abbassare la pressione del fluido nel sistema stesso. In questo caso il lavoro della turbina ideale sarà dato dalla relazione:

$$w = h_1 - h_2$$

mentre il lavoro di una turbina reale sarà:

$$w^I = h_1 - h_2^I$$

In questo caso, però, si avrà:

$$w^I < w$$

Definiamo allora il rendimento isoentropico della turbina nel modo seguente:

$$\eta_s = \frac{w^I}{w} = \frac{h_1 - h_2^I}{h_1 - h_2}$$

Per come sono stati definiti appare evidente che entrambi i rendimenti sono inferiori dell'unità e vengono anche detti rendimenti di secondo principio.

Come si nota negli ultimi due grafici, quando siamo in presenza di una turbina o di un compressore reale, c'è sempre una produzione di entropia, ciò fa sì che ci sia un termine di degradazione dell'energia; dunque, ogni volta che c'è un fluido che scorre ci sarà una perdita di calore data dalla relazione:

$$q = \int_i^f T ds_p$$

Tale termine prende anche il nome di perdita di carico. Avevamo già visto che, nel caso di un fluido pressoché incomprimibile (un fluido con una densità ρ praticamente costante) esisteva la seguente relazione tra la sezione del condotto e la velocità media del fluido stesso:

$$\frac{\Omega_1}{\Omega_2} = \frac{\bar{w}_2}{\bar{w}_1}$$

Tale relazione implicava la seguente implicazione:

$$\{\Omega_2 < \Omega_1\} \Rightarrow \{\bar{w}_2 > \bar{w}_1\}$$

ovvero restringendo la sezione si fa acquisire velocità al fluido e viceversa. Mettiamoci ora nell'ipotesi di avere:

$$\rho \Omega \bar{w} = \text{costante}$$

Differenziando tale relazione e dividendola per il termine $\rho \Omega \bar{w}$, si ottiene:

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{d\Omega}{\Omega} + \frac{d\bar{w}}{\bar{w}} = 0 \quad (1)$$

Tale relazione prende il nome di bilancio di massa. Sfruttiamo ora il principio di conservazione dell'energia e mettiamoci nel caso in cui si stia lavorando con un fluido che rende trascurabile l'energia potenziale gravitazionale, si avrà dunque:

$$h + \frac{\bar{w}^2}{2} = \text{costante}$$

Differenziando tale relazione si ottiene:

$$dh + \bar{w} d\bar{w} = 0$$

ovvero:

$$dh = -\bar{w} d\bar{w} \quad (2)$$

Quest'ultima relazione prende il nome di bilancio di energia. Consideriamo ora il bilancio entropico; nel caso di una condotta ideale si avrà:

$$ds = 0$$

e quindi l'espressione dell'entalpia:

$$dh = T ds + v dp$$

si riduce nel modo seguente:

$$dh = v dp$$

Il legame tra la densità e il volume massico è ovviamente il seguente:

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

Combinando allora le ultime due relazioni scritte si ottiene:

$$dh = \frac{dp}{\rho}$$

Uguagliando poi quest'ultima relazione con la relazione (2) si ricava:

$$\frac{dp}{\rho} = -\bar{w}d\bar{w}$$

Dividiamo ora questa relazione per il quadrato della velocità media del fluido; si ottiene così:

$$\frac{d\bar{w}}{\bar{w}} = -\frac{1}{\bar{w}^2} \frac{dp}{\rho}$$

Sostituendo questa relazione nell'equazione (1) si ottiene:

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{d\Omega}{\Omega} - \frac{dp}{\bar{w}^2 \rho} = 0$$

dalla quale si ricava:

$$\frac{d\Omega}{\Omega} = \frac{dp}{\rho} \left(\frac{1}{\bar{w}^2} - \frac{d\rho}{dp} \right)$$

Definiamo ora velocità del suono al quadrato quella grandezza che esprime come varia la pressione al variare della densità (proprio la dipendenza dalla densità fa sì che la velocità del suono dipenda dal mezzo che si sta considerando); si avrà allora:

$$\frac{dp}{d\rho} = c^2$$

Combinando le ultime due relazioni scritte si avrà allora:

$$\frac{d\Omega}{\Omega} = \frac{1}{\bar{w}^2} \frac{dp}{\rho} \left(1 - \frac{\bar{w}^2}{c^2} \right)$$

Definiamo ora nel modo seguente il numero di Mach:

$$M = \frac{\bar{w}}{c}$$

così da ottenere:

$$\frac{d\Omega}{\Omega} = \frac{1}{\bar{w}^2} \frac{dp}{\rho} (1 - M^2) = -\frac{d\bar{w}}{\bar{w}} (1 - M^2)$$

Si osservi dunque che, quando il numero di Mach è pari all'unità si avrà:

$$\frac{d\Omega}{\Omega} = 0$$

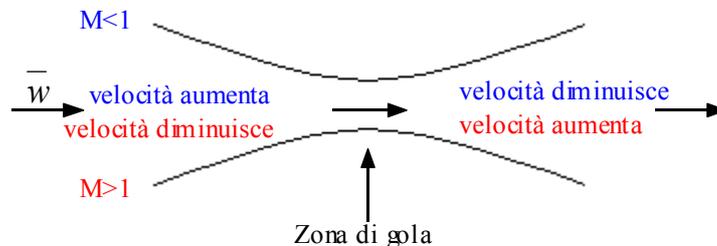
e quindi

$$d\Omega = 0$$

Se, invece, il numero di Mach è inferiore ad 1 allora si avrà:

$$(1 - M^2) > 0$$

e questo significa che un aumento di sezione porta ad un aumento di pressione e, di conseguenza, ad una diminuzione della velocità. Quando, infine, il numero di Mach è maggiore di 1, aumentare la sezione significa diminuire la pressione e quindi aumentare la velocità. Quanto appena detto si può riassumere con la seguente rappresentazione grafica di un ugello sonico.



Nella zona di gola (dove la velocità del fluido raggiunge la velocità del suono) c'è completa indipendenza da quanto avviene a monte. Una situazione di questo tipo è particolarmente utile quando si vuole avere una portata costante in un determinato punto.

Consideriamo ora la situazione schematizzata nel primo disegno della pagina seguente dove vediamo un serbatoio munito di un ugello. Sfruttando il teorema di Bernoulli si potrà scrivere la seguente relazione:

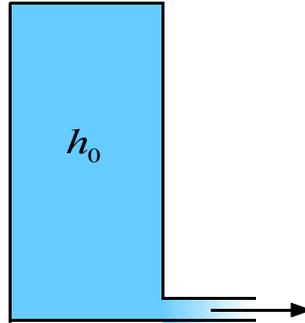
$$h_0 = h + \frac{w^2}{2}$$

dalla quale si ricava:

$$\bar{w} = \sqrt{2(h_0 - h)}$$

e quindi:

$$\bar{w} = \sqrt{2c_p(T_0 - T)} \quad (3)$$



Siccome il fluido si muove più velocemente rispetto al tempo necessario per scambiare calore, possiamo dire di essere in presenza di una trasformazione adiabatica; si avrà dunque:

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

dalla quale si ricava:

$$c_p = kc_v \quad (4)$$

Ricordiamo ora la relazione di Mayer, secondo la quale:

$$c_p - c_v = R$$

dalla quale si ricava:

$$c_v = c_p - R$$

Combinando tale relazione con la relazione (4) si ottiene:

$$c_p = k(c_p - R)$$

Utilizzando i valori massici sarà utile utilizzare, invece della costante R, la sua forma massica, così espressa:

$$R^* = \frac{R}{Mm}$$

e quindi si avrà:

$$c_p = k(c_p - R^*)$$

dalla quale si ricava:

$$c_p = \frac{k}{k-1} R^*$$

Sostituendo quest'ultima relazione nell'espressione (3) si può arrivare a scrivere:

$$\bar{w} = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} R^* T_0 \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)}$$

Siccome poi, come abbiamo osservato prima, siamo di fronte ad una trasformazione adiabatica, possiamo usare la seguente relazione:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad (5)$$

grazie alla quale, combinandola con quella precedente, si arriva alla relazione:

$$\bar{w} = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} R^* T_0 \left[1 - \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]} \quad (6)$$

Si osservi come la velocità di effusione, dipendendo da k, dipende anche dalla sostanza utilizzata. Vediamo cosa succede quando ci riferiamo ad un gas perfetto. Come prima cosa osserviamo che si avrà:

$$ds = c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v}$$

Da questa relazione si ricava che l'espressione della velocità del suono è la seguente:

$$c = \sqrt{kR^*T}$$

Ne ricaviamo così che l'espressione (6) può essere così riscritta:

$$\sqrt{2 \frac{k}{k-1} R^* T_0 \left[1 - \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]} = \sqrt{kR^*T}$$

Risolvendo questa equazione rispetto alla temperatura T, si ottiene:

$$T = \frac{2}{k+1} T_0$$

Sostituendo quindi nella relazione (5) si ottiene:

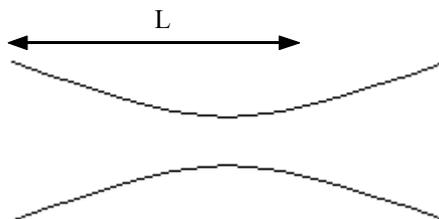
$$\frac{2}{k+1} = \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

Da questa relazione si ricava la pressione critica nell'ugello:

$$p_{cr} = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}} p_0$$

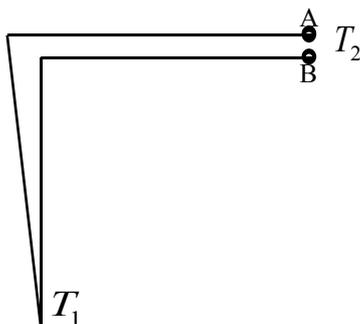
Valutiamo ora la pressione all'uscita dell'ugello. Ovviamente non sarà possibile trovare una pressione critica inferiore a quella esterna perché l'esterno stesso rappresenta un serbatoio di pressione e quindi, con qualunque pressione inferiore, si tornerebbe subito alla pressione esterna. Quando dunque la pressione esterna è maggiore della pressione critica, i condotti convergenti-divergenti non possono funzionare, è dunque importante progettare i condotti in funzione del serbatoio di pressione con il quale saranno in contatto.

Facendo ora riferimento al disegno seguente, supponiamo che fino alla distanza L ci sia una pressione critica maggiore della pressione esterna; dopo tale distanza la pressione diventerà inferiore alla pressione esterna e il serbatoio di pressione rappresentato dall'esterno tenderà a riportare la pressione al valore della pressione esterna: questo genererà delle onde d'urto che spiegano anche il bang che si sente quando gli aerei superano la velocità del suono.



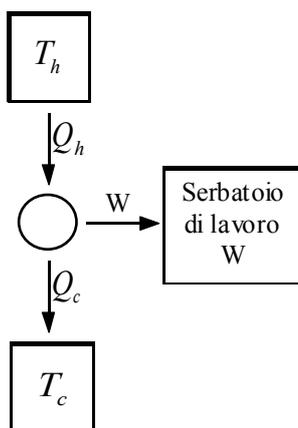
Processi e macchine termodinamiche. Processi termodinamici di trasformazione di calore in lavoro (processo diretto). Frigoriferi e pompe di calore (processo inverso). Cicli termodinamici a gas.

Alla base di tutte le attività tecnologiche c'è sempre una fornitura di energia; la forma più duttile di energia è sicuramente l'energia elettrica che è la forma di energia più facilmente controllabile. Esistono diversi modi per ricavare energia elettrica: la maggior parte di essi si basa sulla trasformazione in energia elettrica di energia meccanica, esistono però altri metodi che sfruttano principi differenti. Nel caso della conversione fotovoltaica si sfrutta, per esempio, il fatto che determinati cristalli, quando vengono colpiti da radiazioni, producono al loro interno delle cariche che possono essere trasferite. L'effetto Peltier inverso, invece, è utilizzato per costruire le pile termoelettriche. Tali meccanismi sono composti da due metalli differenti saldati insieme come mostrato nell'immagine seguente

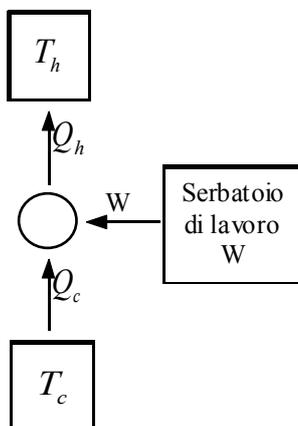


Quando le temperature ai due estremi del sistema sono differenti, tra i punti A e B si forma una differenza di potenziale. Con sistemi di questo genere è possibile produrre fino a 10 W.

Torniamo ora al secondo principio ed occupiamoci di sistemi che vengono realizzati con lo scopo di estrarre lavoro dal calore; si consideri dunque la seguente schematizzazione.



Per fornire lavoro al serbatoio è necessario estrarre calore dalla sorgente calda; parte di tale calore viene scaricato nella sorgente fredda e parte è il lavoro stesso. In una configurazione come questa, la macchina (schematizzata dal cerchio nel mezzo del diagramma) prende il nome di macchina generatrice. Se, invece, consideriamo la configurazione seguente:



allora la macchina prende il nome di macchina frigorifera. Per il momento ci soffermiamo sulla macchina generatrice. Ovviamente, affinché tali macchine siano di un certo interesse, dovranno lavorare ciclicamente; ricordiamo dunque il primo principio secondo il quale:

$$\Delta U = \sum Q + \sum W$$

Siccome, come abbiamo accennato, la macchina lavora ciclicamente, si avrà:

$$\Delta U = 0$$

da cui si ricava che:

$$\sum Q = -\sum W$$

Supponendo poi che il sistema sia isolato tale relazione si può riscrivere nel modo seguente:

$$-Q_h + Q_c = -W$$

dalla quale si ottiene:

$$W = Q_h - Q_c \quad (1)$$

Concentriamoci ora sul bilancio entropico in modo da valutare quali siano le massime prestazioni della macchina; le strutture che scambiano calore danno dei contributi in termini di produzione di entropia, si avrà quindi:

$$S_p = -\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c}$$

Imponiamo che la macchina sia ideale, ovvero che l'entropia prodotta sia nulla; ciò porta alle due seguenti relazioni equivalenti:

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_h = Q_c \frac{T_h}{T_c} \\ Q_c = Q_h \frac{T_c}{T_h} \end{array} \right. \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_h = Q_c \frac{T_h}{T_c} \\ Q_c = Q_h \frac{T_c}{T_h} \end{array} \right. \quad (3)$$

Definiamo ora il concetto di rendimento che si deve intendere come il rapporto tra il risultato utile acquisito e la spesa che è stata necessaria; nel caso della macchina generatrice, dunque, si avrà:

$$\eta = \frac{W}{Q_h}$$

Combinando questa espressione con la relazione (1) appare evidente che il rendimento può essere riscritto nel modo seguente:

$$\eta = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

Combinando infine quest'ultima relazione con l'espressione (3) si ottiene:

$$\eta = 1 - \frac{Q_h}{Q_h} \cdot \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Il rendimento di una macchina ideale, quindi, dipende dalla temperatura delle sorgenti: il massimo valore del rendimento dipende dalla temperatura finale e, siccome tale temperatura non potrà mai essere pari allo zero assoluto, il rendimento dovrà sempre essere inferiore ad 1. Nel caso in cui la macchina non sia ideale ci sarà un termine di entropia prodotta e quindi il rendimento avrà al seguente forma:

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} - \frac{T_c S_p}{T_h}$$

Si può comunque dire che, sia che la macchina sia ideale, sia che la macchina non sia ideale, varrà la seguente relazione:

$$0 < \eta < 1$$

Passiamo ora alla macchina frigorifera; in questo caso, facendo riferimento allo schema precedente, il bilancio energetico sarà il seguente:

$$Q_h - Q_c = W$$

mentre, per quanto riguarda l'entropia prodotta, si avrà:

$$S_p = \frac{Q_h}{T_h} - \frac{Q_c}{T_c}$$

Mettendosi nuovamente nel caso di macchina ideale che non produce entropia si ritrovano le relazioni (2) e (3) precedentemente ricavate. Per definire il rendimento (detto anche parametro di merito) sfruttando il medesimo principio prima visto, dobbiamo stabilire che cosa ci interessa. In effetti è possibile definire il rendimento in due modi differenti: se ci interessa il calore asportato dalla sorgente fredda allora stiamo parlando di una macchina frigorifera vera e propria e il rendimento avrà la seguente espressione:

$$\eta_f = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

Nel caso, invece, mi interessi il calore che viene riversato nella sorgente calda, si parla di pompa di calore e il rendimento si indicherà nel modo seguente:

$$\eta_p = \frac{Q_h}{W} = \frac{Q_h}{Q_h - Q_c} = \frac{T_h}{T_h - T_c}$$

E' importante sottolineare che la pompa di calore e il frigorifero sono assolutamente lo stesso macchinario: la differenziazione nasce in rapporto all'utilizzo che se ne fa. Nel caso delle macchine inverse (come sono appunto il frigorifero e la pompa di calore) invece di rendimento si parla di efficienza ed il simbolo η viene sostituito con il simbolo ϵ ; si avrà dunque:

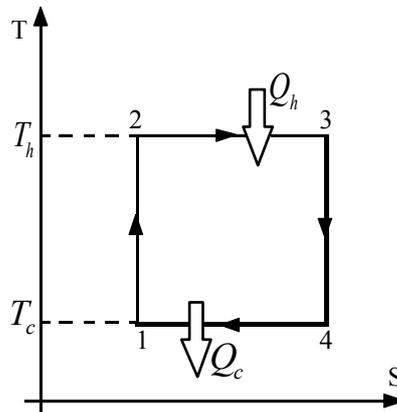
$$\begin{cases} \epsilon_f = \frac{T_c}{T_h - T_c} \\ \epsilon_p = \frac{T_h}{T_h - T_c} \end{cases}$$

I limiti di tali coefficienti (che ovviamente a livello pratico non sono mai raggiungibili) sono i seguenti:

$$\begin{cases} 0 < \epsilon_f < \infty \\ 1 < \epsilon_p < \infty \end{cases}$$

In termini americani l'efficienza di una pompa di calore viene espressa in COP (Coefficient Of Performance); una buona pompa di calore ha un'efficienza solitamente pari a 3 o 4 COP (ma può arrivare fino a 10). Detto in modo molto semplice, avere un COP pari a 4 significa che spendendo 1 di lavoro si riesce a trasferire 4 dalla sorgente fredda alla sorgente calda.

Vediamo ora un diagramma, realizzato nel piano (T,S), che mi permette di valutare gli scambi di calore in un ciclo. Si consideri dunque il seguente ciclo termodinamico:



Tale ciclo è composto, come si può facilmente vedere, da due trasformazioni adiabatiche (la trasformazione (1→2) e la trasformazione (3→4) durante le quali l'entropia rimane costante) e da due trasformazioni isoterme (le trasformazioni (2→3) e (4→1)) e prende il nome di ciclo di Carnot. Il ciclo di Carnot è un ciclo puramente ideale e non è mai stato realizzato nella pratica. Nel ciclo che abbiamo disegnato, si osservi che, passando dal punto 2 al punto 3 si ha un incremento di entropia e ciò significa che il fluido che compie il ciclo riceve calore dalla sorgente calda; passando invece dal punto 4 al punto 1 si ha una diminuzione di entropia quindi il fluido che compie il ciclo cede calore alla sorgente fredda. Ne deduciamo che quando un ciclo è percorso in senso orario, ci si sta riferendo ad una macchina generatrice. Nel primo diagramma della pagina seguente vediamo il medesimo ciclo di Carnot percorso in senso antiorario e quindi riferentesi ad una macchina frigorifera (o ad una pompa di calore).

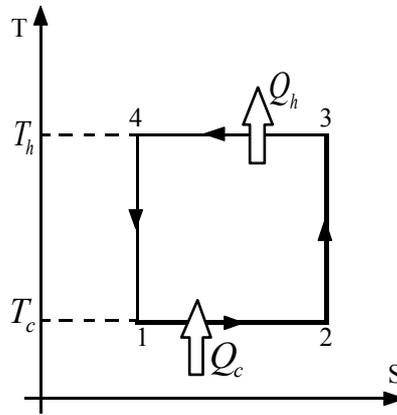
Ci occupiamo ora del problema della reversibilità e della irreversibilità. Già in precedenza si era visto come la condizione per avere reversibilità fosse

$$S_p = 0$$

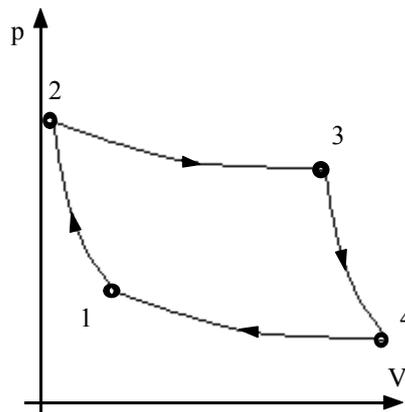
Riferendoci ora al diagramma di Carnot orario si può osservare che nei tratti (1→2) e (3→4) non c'è variazione di entropia. La variazione di entropia si concentra solo nei tratti (2→3) e (4→1). Affinché dunque sia verificata la relazione precedentemente scritta si dovrà avere:

$$\frac{Q_c}{T_c} = \frac{Q_h}{T_h}$$

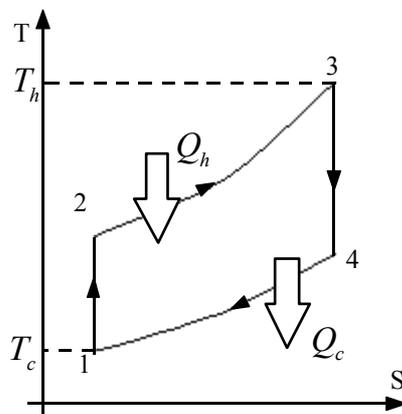
Un modo per far sì che questa avvenga è quello di utilizzare una serie di sorgenti di calore che, di volta in volta, siano in equilibrio con il fluido con il quale scambiano calore.



Riportiamo ora il diagramma del ciclo di Carnot orario sul piano (P,V).

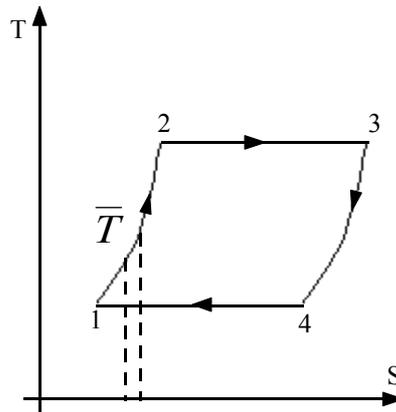


Tutte le volte che sono presenti dei macchinari ci sono, ovviamente, delle parti in movimento e il movimento non è particolarmente compatibile con le trasformazioni isoterme (per le quali servirebbe grosse superfici che permetterebbero grossi scambi di calore con ristretti salti di temperatura); proprio per questo motivo alle trasformazioni isoterme si preferiscono, nella maggior parte dei casi, trasformazioni a volume o a pressione costanti. Nel ciclo Otto, per esempio, compaiono due trasformazioni adiabatiche e due trasformazioni isocore e il diagramma sarà il seguente:



In un ciclo come questo ci sono per forza delle irreversibilità perché il calore viene sempre scambiato con differenze finite di temperatura; di conseguenza, in un ciclo come questo, l'entropia complessiva del sistema non potrà essere

nulla. Un ciclo in cui le variazioni di entropia interne si possono annullare dando una variazione complessiva nulla è il ciclo di Stirling, composto da due trasformazioni isocore e da due trasformazioni isoterme. Il diagramma di un ciclo Stirling è il seguente:



Osserviamo innanzitutto che le due isocore hanno la stessa pendenza. Notiamo poi che la variazione di entropia in un intorno di una temperatura \bar{T} costante implica uno scambio infinitesimo di calore dato dalla relazione:

$$\partial q = \bar{T} dS$$

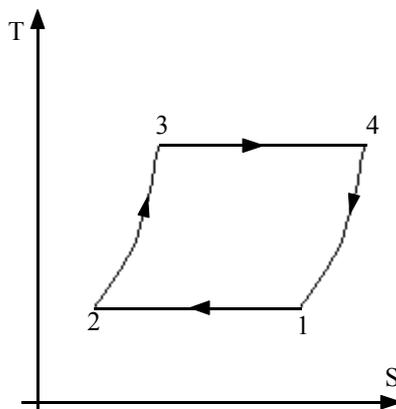
Ciò però succede sia lungo la trasformazione (1→2) che lungo la trasformazione (3→4); mentre lungo la prima trasformazione, però, l'entropia aumenta, lungo la seconda diminuisce e quindi si avrà:

$$|\partial q_{1\rightarrow 2}| = |\partial q_{3\rightarrow 4}|$$

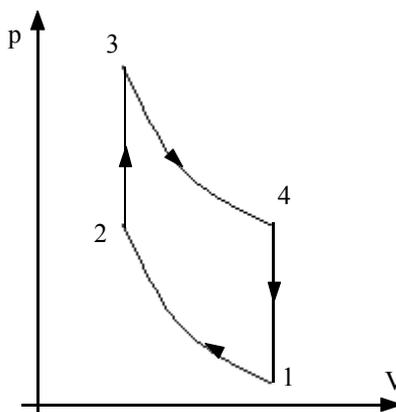
Ciò significa che il calore che esce durante la trasformazione (3→4) può essere riimpresso nel sistema durante la trasformazione (1→2) e questo prende il nome di processo di rigenerazione. Tramite tale processo è possibile riportarsi alle condizioni di un ciclo ideale e quindi il ciclo di Stirling avrà lo stesso rendimento di un ciclo di Carnot con l'importante differenza che il ciclo di Stirling è un ciclo reale. Su questo tipo di cicli ci si basa per la costruzione di motori molto piccoli o molto silenziosi (come ad esempio i motori dei sottomarini utilizzati durante la seconda guerra mondiale).

Cicli termodinamici a gas.

Riprendiamo a parlare del ciclo di Stirling che, come era stato accennato durante la scorsa lezione, è caratterizzato dal seguente schema sul piano (T,S)

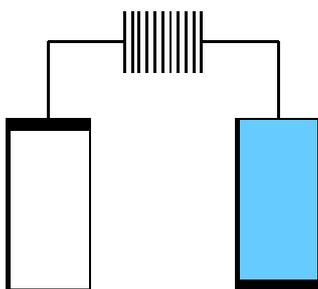


In questa rappresentazione vengono sottolineate le informazioni riguardanti i calori scambiati. Esiste poi una seconda rappresentazione che sfrutta il piano (p,V) e che vediamo qui di seguito:



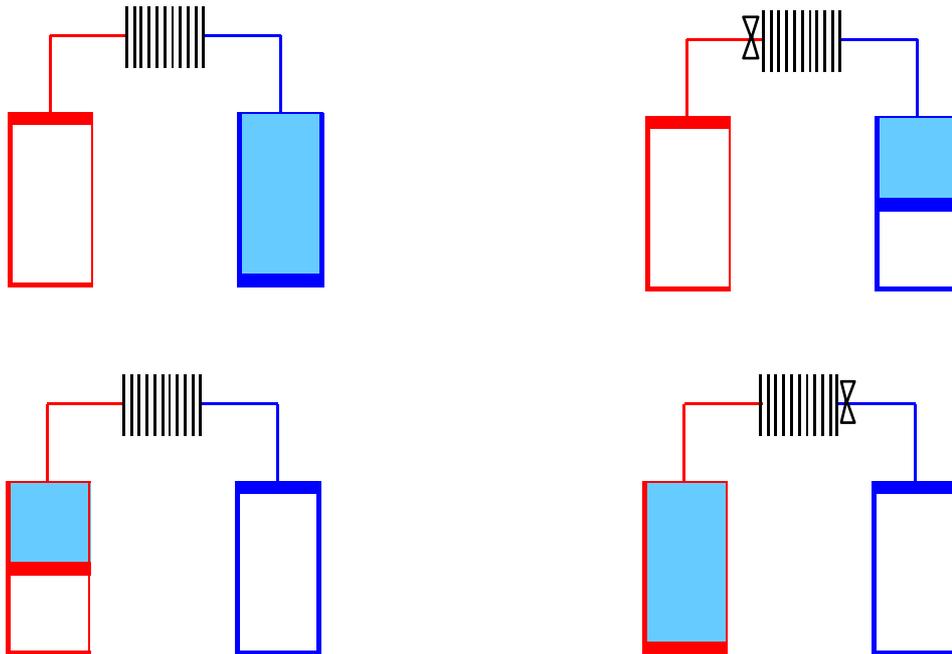
Questa seconda rappresentazione esplicita invece le informazioni sui lavori scambiati. Avevamo inoltre visto, nella lezione precedente, l'operazione di rigenerazione.

Vediamo ora di esplicitare in maniera più chiara un ciclo di Stirling. Per fare questo iniziamo con il considerare la seguente situazione:

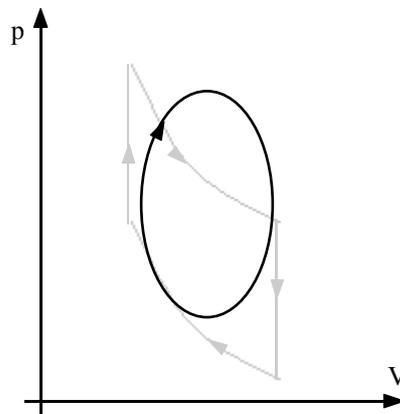


Ci troviamo dunque in presenza di due cilindri con pistone, dei quali uno è nell'estremo superiore e l'altro è nell'estremo inferiore. I due cilindri sono collegati da una tubazione che attraversa un rigeneratore. Questa configurazione corrisponde al punto 1 dei grafici precedentemente visti. Poniamo ora tutta la parte destra della struttura (escluso il rigeneratore) a contatto con la sorgente fredda mentre tutta la parte sinistra del sistema (sempre escluso il rigeneratore) viene posta in contatto con la sorgente calda; ciò viene schematizzato nella prima immagine della pagina seguente. (E' importante notare che il rigeneratore è sottoposto ad un gradiente di temperatura. Dobbiamo ora compiere la prima trasformazione e passare dal punto 1 al punto 2. Come si nota dai due diagrammi che abbiamo visto all'inizio, tale passaggio avviene tramite una compressione isoterma. Chiudiamo dunque una valvola come mostrato nella seconda immagine della pagina seguente e comprimiamo il gas nel cilindro di destra. La trasformazione successiva, come appare nei diagrammi iniziali, è un'isocora e quindi apriamo la valvola e lasciamo scorrere il gas in modo da raggiungere la configurazione mostrata nella terza figura della pagina seguente. Siamo così giunti al punto 3 del ciclo. Per arrivare al

punto 4 è necessaria una trasformazione che, a temperatura costante, faccia diminuire la pressione; ciò significa chiudere la valvola mostrata nella quarta immagine di questa pagina ed espandere il gas nel cilindro di sinistra.



Ora, per tornare nella situazione di partenza, non dobbiamo fare altro che aprire la valvola e permettere una trasformazione a volume costante. La rigenerazione avverrà, ovviamente, quando il fluido attraversa il rigeneratore. Ovviamente quanto abbiamo appena visto vale nel caso di un ciclo di Stirling ideale. I cicli di Stirling reali che si riescono ad ottenere hanno approssimativamente il seguente diagramma rappresentativo:



Per essere precisi bisogna ricordare che, per far partire la macchina, è necessario introdurre un lavoro iniziale (per esempio il lavoro introdotto grazie alla manovella). Come si era già accennato in precedenza, le trasformazioni isoterme vengono usate piuttosto raramente, soprattutto quando si lavora con i gas. Un ciclo che non utilizza trasformazioni isoterme è il ciclo Joule composto da due trasformazioni isobare e da due trasformazioni adiabatiche e il cui diagramma sul piano (p,V) sarà come quello rappresentato nella prima immagine della pagina seguente. Quando i cicli sono composti da trasformazioni a due a due parallele prendono il nome di cicli simmetrici.

Consideriamo ora un ciclo composto da quattro trasformazioni politropiche, a due a due parallele, il cui diagramma sia il secondo della pagina seguente; detti m ed n gli esponenti delle politropiche sarà possibile considerare il seguente sistema:

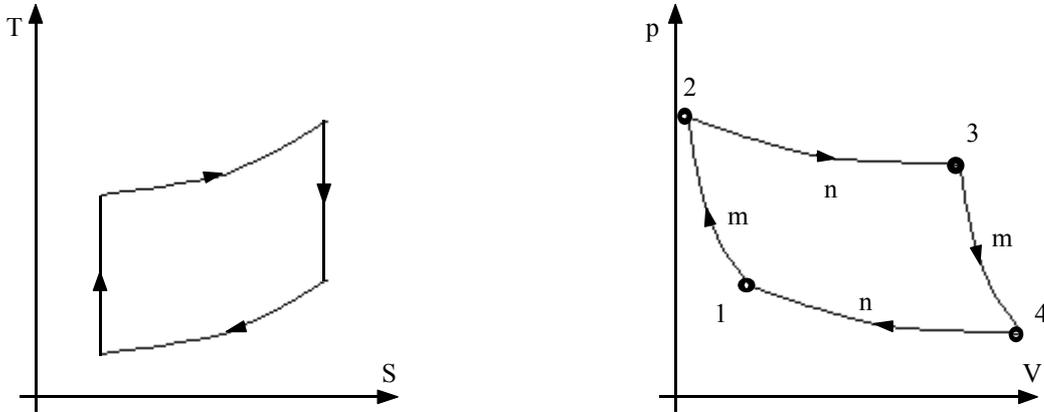
$$\begin{cases} p_1 V_1^m = p_2 V_2^m \\ p_2 V_2^n = p_3 V_3^n \\ p_3 V_3^m = p_4 V_4^m \\ p_4 V_4^n = p_1 V_1^n \end{cases}$$

Moltiplicando membro a membro le quattro relazioni di tale sistema si ottiene:

$$p_1 V_1^m p_2 V_2^n p_3 V_3^m p_4 V_4^n = p_2 V_2^m p_3 V_3^n p_4 V_4^m p_1 V_1^n$$

da cui si ricava, semplificando rispetto alle pressioni:

$$V_1^m V_2^n V_3^m V_4^n = V_2^m V_3^n V_4^m V_1^n$$



Manipolando l'ultima relazione scritta si può ottenere:

$$V_1^m V_3^m V_3^{-n} V_1^{-n} = V_2^m V_4^m V_2^{-n} V_4^{-n}$$

ovvero:

$$V_1^{m-n} V_3^{m-n} = V_2^{m-n} V_4^{m-n}$$

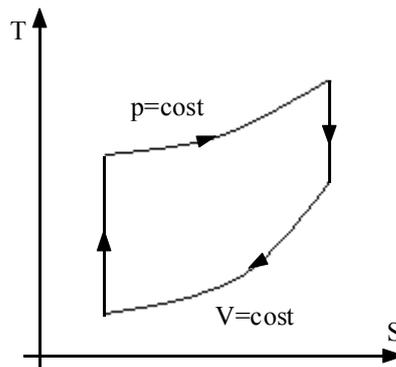
e quindi, molto semplicemente:

$$V_1 V_3 = V_2 V_4$$

Abbiamo quindi trovato che, in un ciclo simmetrico, il prodotto tra le grandezze a due estremi opposti del ciclo uguaglia il prodotto delle grandezze agli altri due estremi. Tale osservazione vale, in un ciclo simmetrico, per qualunque grandezza e quindi si potranno ad esempio scrivere relazioni come la seguente:

$$T_1 T_3 = T_2 T_4$$

Un ciclo non simmetrico è invece il ciclo Diesel, composto da due adiabatiche, un'isobara ed un'isocora di cui vediamo una rappresentazione qui di seguito:

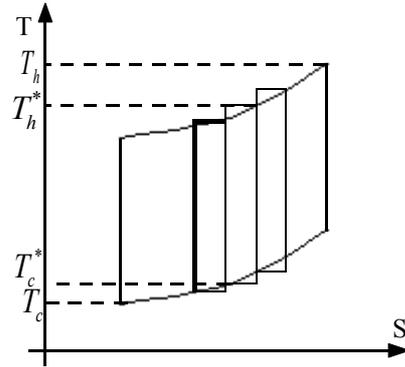
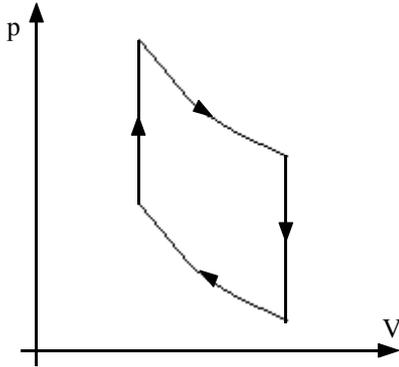


Esiste poi il ciclo Otto, composto da due adiabatiche e da due isocore, di cui vediamo la rappresentazione sul piano (p,V) nella prima immagine della pagina seguente. Il ciclo Otto è il ciclo che viene coinvolto nel funzionamento dei motori a benzina: il ciclo inizia quando il combustibile (la benzina) e il comburente (l'ossigeno) formano una miscela. Quando la candela fa scattare la scintilla avviene l'esplosione che è talmente rapida da essere considerata una trasformazione a volume costante. Il ciclo Diesel, invece, è ovviamente coinvolto nel funzionamento dei motori diesel: in questo caso non è necessaria la presenza della candela che dà il via all'esplosione poiché l'aria che viene aspirata e compressa si trova in una situazione tale di temperatura e di pressione che appena viene introdotto il combustibile e si forma la miscela, l'esplosione avviene automaticamente.

Negli ultimi tre cicli citati (Joule, Diesel ed Otto) gli scambi di calore avvengono attraverso salti di temperatura finiti e quindi ci sarà sicuramente una variazione di entropia.

Soffermiamoci ora sul calcolo di alcuni rendimenti e ci occupiamo, innanzitutto, del ciclo Otto. Immaginiamo dunque, come mostrato nella seconda immagine della pagina seguente, che il ciclo Otto sia composto da tanti cicli ideali infinitesimi; ricordiamo poi che il rendimento di un ciclo ideale è dato dalla seguente relazione:

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$



Le trasformazioni isocore vengono rappresentate sfruttando la seguente relazione:

$$T v^{k-1} = \text{const}$$

e dunque si avrà, considerando le due isocore che compongono il ciclo:

$$\begin{cases} T_h v_h^{k-1} = \text{const} \\ T_c v_c^{k-1} = \text{const} \end{cases}$$

Facendo il rapporto tra queste due si ottiene:

$$\frac{T_h}{T_c} = \frac{v_c^{k-1}}{v_h^{k-1}}$$

Siccome questa relazione vale in generale possiamo considerare il ciclo infinitesimo centrale tra i tre rappresentati in figura ed ottenere:

$$\frac{T_h^*}{T_c^*} = \frac{v_c^{k-1}}{v_h^{k-1}}$$

da cui si ricava:

$$\frac{T_c^*}{T_h^*} = \frac{v_h^{1-k}}{v_c^{1-k}}$$

Definiamo ora come segue il rapporto di compressione volumetrico:

$$\varepsilon = \frac{v_1}{v_2}$$

dove vediamo apparire il volume finale e il volume iniziale coinvolti nella trasformazione. Combinando allora le ultime due relazioni scritte si ottiene:

$$\frac{T_c^*}{T_h^*} = \left(\frac{v_h}{v_c} \right)^{1-k} = \varepsilon^{1-k}$$

e quindi il rendimento si può scrivere come segue:

$$\eta = 1 - \varepsilon^{1-k}$$

Siccome il ciclo è simmetrico varrà anche la seguente relazione:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{v_c}{v_h} = \frac{v_4}{v_3}$$

da cui si ricava anche che il rendimento ha le seguenti possibili espressioni:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_c^*}{T_h^*} = 1 - \frac{T_4}{T_3}$$

Notando però che:

$$\begin{cases} T_c = T_1 \\ T_h = T_3 \end{cases}$$

possiamo arrivare ad esprimere il rendimento con una delle due seguenti forme:

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta = 1 - \frac{T_c}{T_2} \\ \eta = 1 - \frac{T_4}{T_h} \end{array} \right.$$

Soffermandoci sulla prima di queste due espressioni notiamo che, essendo:

$$T_2 < T_3 = T_h$$

si avrà:

$$\frac{T_c}{T_2} > \frac{T_c}{T_h}$$

e quindi il rendimento risulta minore del caso ideale. Un discorso assolutamente analogo viene fatto poi nel secondo caso in quanto si avrà:

$$\frac{T_4}{T_h} > \frac{T_c}{T_h}$$

Per quanto ben realizzato, dunque, un ciclo Otto ha un rendimento inferiore rispetto ad un ciclo di Carnot.

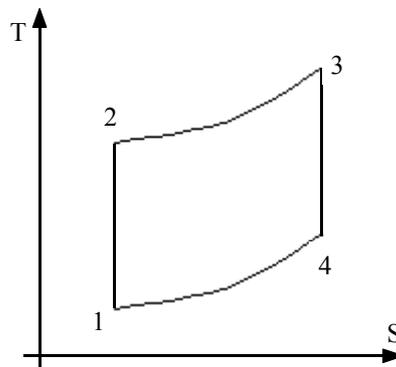
Seguendo degli analoghi procedimenti anche nel caso del ciclo di Joule si arriva ad introdurre un rapporto di compressione definito come:

$$\rho = \frac{p_2}{p_1}$$

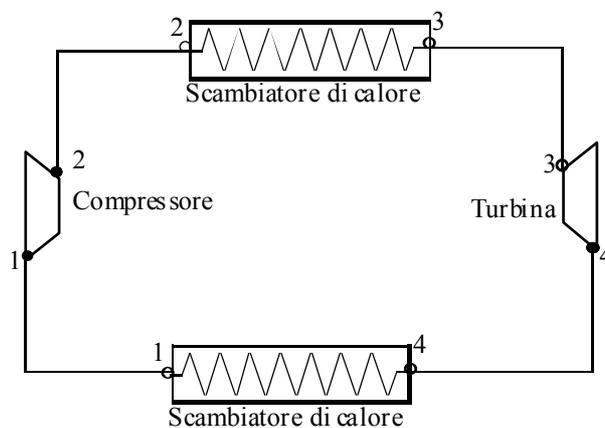
e quindi il rendimento assume la seguente forma:

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{\rho} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

Sofferamoci ora ulteriormente sul ciclo Joule di cui vediamo nel seguito una rappresentazione sul piano (T,S).

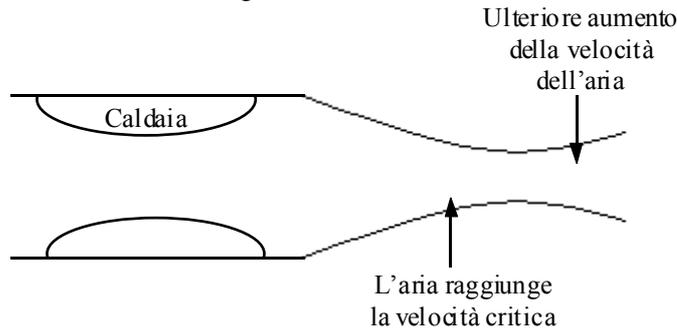


Nell'immagine seguente vediamo come il ciclo Joule può essere schematizzato con l'utilizzo delle macchine:



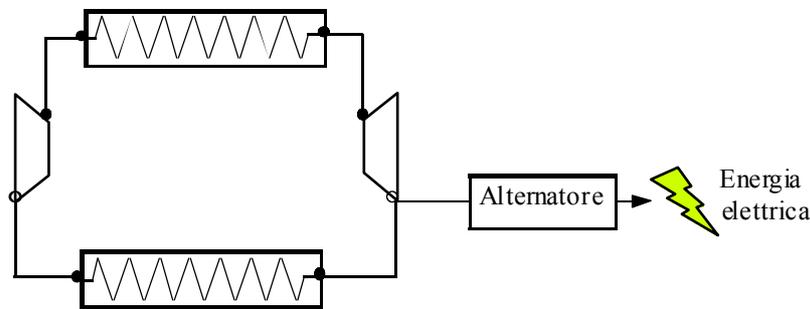
Questo schema rappresenta in buona sostanza quello che succede nel motore di un aereo a reazione: lo scambiatore di calore che permette il passaggio dal punto 2 al punto 3 è un bruciatore a gas; passando nel bruciatore il gas aumenta la

temperatura e quindi aumenta la velocità e di conseguenza aumenta lo scambio con l'esterno e si ha l'effetto di propulsione. Lo scambiatore di calore che permette il passaggio dal punto 4 al punto 1 è l'aria esterna. Un diverso schema di un motore da aereo a reazione è il seguente:



Quando la velocità dell'aria in uscita è maggiore di quella in entrata la quantità di moto scambiata non è nulla e quindi, al netto, c'è lavoro di propulsione.

Nell'immagine seguente vediamo un diverso modo per sfruttare il ciclo Joule:



Solitamente, in questo secondo tipo di applicazione del ciclo Joule, il calore in uscita viene utilizzato per altri scopi come il teleriscaldamento etc...

Soffermiamoci infine sui bilanci; per quanto riguarda il lavoro del compressore si avrà:

$$\dot{W}_c = \Gamma(h_2 - h_1)$$

mentre per quanto riguarda il lavoro della turbina si avrà:

$$\dot{W}_t = \Gamma(h_4 - h_3)$$

Il lavoro della turbina sarà ovviamente negativo. Espressioni analoghe si troveranno a proposito dei calori:

$$\begin{cases} Q_c = \Gamma(h_1 - h_4) \\ Q_h = \Gamma(h_3 - h_2) \end{cases}$$

In questo caso la prima espressione del sistema sarà negativa. Riferendosi ad un singolo chilogrammo di massa fluente (ovvero dividendo tutto per la portata Γ), le espressioni complessive del lavoro e del calore saranno le seguenti:

$$\begin{cases} W = (h_2 - h_1) + (h_4 - h_3) \\ Q = (h_3 - h_2) + (h_1 - h_4) \end{cases}$$

Esprimendo allora il rendimento tramite la sua espressione generale di quantità ottenuta fratto quantità spesa si otterrà:

$$\eta = \frac{W_t}{Q_h} = \frac{h_4 - h_3}{h_3 - h_2}$$

Utilizzando inoltre il primo principio si otterrà:

$$Q_c + Q_h + W_t + W_c = 0$$

dalla quale si ricava:

$$Q_c = -Q_h - W_t - W_c$$

ovvero:

$$Q_c = -h_3 + h_2 - h_4 + h_3 - h_2 + h_1 = h_1 - h_4$$

Concludiamo dunque esprimendo il rendimento nel modo seguente:

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_3} = 1 - \frac{T_1 - T_4}{T_2 - T_3} = 1 - \frac{T_4}{T_3}$$

a denominatore ho dunque una delle temperature estreme mentre a numeratore no e quindi siamo in presenza di un rendimento che non è massimo (si è utilizzato un metodo detto del bilancio entalpico a sistema aperto).

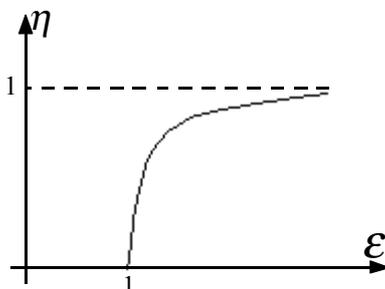
Ricordiamo, in conclusione, che, in un ciclo frigorifero per riversare del calore in una sorgente calda a partire da una sorgente fredda sono necessari due strumenti: una turbina e un compressore.

Cicli termodinamici a gas. Transizioni di fase.

A proposito del ciclo Otto si è in precedenza visto che il rendimento può essere espresso nel modo seguente:

$$\eta = 1 - \varepsilon^{1-k} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}$$

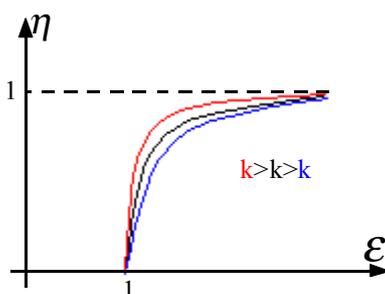
rappresentando dunque l'andamento del rendimento in funzione del rapporto di compressione si avrà:



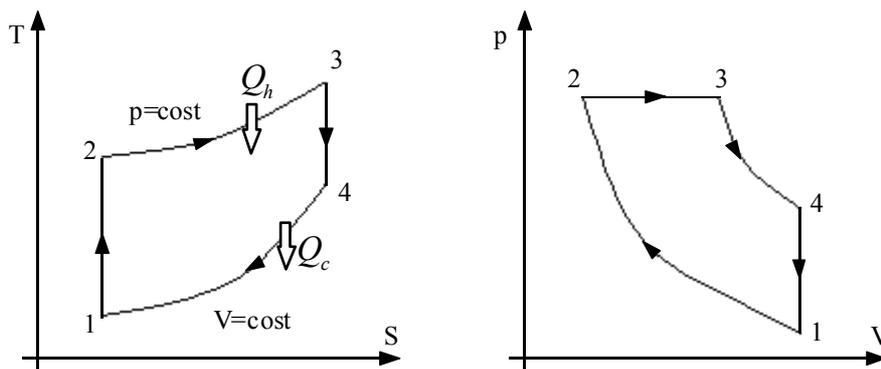
Se vogliamo tener conto anche della dipendenza da k che, lo ricordiamo, è definito nel modo seguente:

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

allora dobbiamo utilizzare un grafico come quello seguente:



Concentriamoci ora sul ciclo Diesel del quale vediamo, qui di seguito, due grafici relativi ai piani (T,S) e (p,V)



Parlando di cicli ci riferiamo ormai solo al lavoro utile espresso tramite la relazione:

$$W_u = \int V dp$$

Con riferimento a questo ciclo vediamo che l'unico tratto nel quale non ci può essere lavoro è quello caratterizzato dalla trasformazione isobara 2→3. Siccome, poi, siamo in presenza di un ciclo, il lavoro complessivo sarà:

$$W = Q_h - Q_c$$

e quindi il rendimento si può esprimere come segue:

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

esplicitando i calori scambiati si ottiene:

$$\eta = 1 + \frac{c_v(T_1 - T_4)}{c_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{c_v}{c_p} \cdot \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{1}{k} \cdot \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

Siccome non siamo in presenza di un ciclo simmetrico non possiamo introdurre solita proprietà, definiamo dunque come segue il coefficiente di espansione volumetrica:

$$\epsilon_c = \frac{V_4}{V_3}$$

Combinando allora le ultime due relazioni scritte si ottiene:

$$\eta = 1 - \frac{1}{k} \cdot \frac{\frac{1}{\epsilon_c^k} - \frac{1}{\epsilon_e^k}}{\frac{1}{\epsilon_c} - \frac{1}{\epsilon_e}}$$

Con cicli di questo tipo si raggiungono grandi potenze mentre con il ciclo Stirling, per esempio, si lavora solo a potenze modeste.

Come è stato accennato in precedenza, il ciclo Otto viene utilizzato per gestire il funzionamento dei motori a benzina; osserviamo allora che quando un motore a benzina "batte in testa" significa che non c'è più sincronia con la combustione in quanto esiste autoaccensione all'interno di alcuni pistoni nei quali si sviluppano pressioni troppo elevate. L'autoaccensione viene invece sfruttata in maniera controllata nei Diesel. È importante sottolineare che la combustione avviene solo in determinate condizioni stechiometriche.

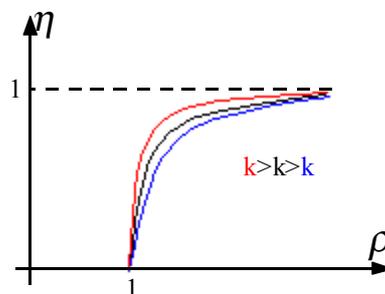
Vediamo ora, sempre in termini di rapporti di compressione ed espansione, il ciclo Joule: avevamo in precedenza trovato una relazione del tipo:

$$\eta = 1 - \rho^{\frac{1-k}{k}} = 1 - \frac{1}{\rho^{\frac{k-1}{k}}}$$

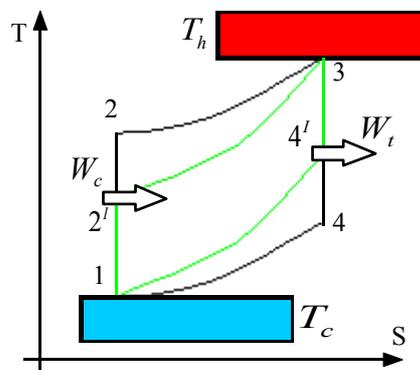
con

$$\rho = \frac{p_2}{p_1}$$

Graficamente possiamo dunque costruire l'andamento del rendimento in funzione del rapporto ρ e di k nel modo seguente:



Consideriamo ora la seguente figura nella quale vediamo due sorgenti e ci chiediamo quale sia il ciclo Joule migliore che possiamo applicare tra queste due sorgenti.



Vediamo innanzitutto i casi limite.

- inizialmente supponiamo dunque di avere:

$$\begin{cases} T_1 \cong T_2' \\ T_4 = T_4' \end{cases}$$

Ciò significa avere:

$$p_1 = p_2$$

da cui si ricava che il rendimento è nullo e quindi è nullo anche il lavoro. Stiamo quindi parlando di un ciclo degenere.

- Possiamo poi supporre che sia:

$$T_2' \cong T_3$$

Anche in questo caso si ha lavoro nullo e quindi il ciclo è ancora degenere.

Siccome il lavoro si annulla in almeno due punti possiamo dire, in base al teorema di Rolle, che esiste un estremante; cerchiamo dunque le condizioni di massimo e di minimo del lavoro in relazione al rapporto di compressione; consideriamo dunque la seguente relazione generica:

$$W_u = W_c - W_t = (h_2 - h_1) + (h_4 - h_3) = h_2 - h_1 - h_3 + h_4$$

ovvero:

$$W_u = c_p (-T_1 + T_2 - T_3 + T_4)$$

Dunque il lavoro utile riferito al calore massico avrà la seguente forma:

$$W_u^* = \frac{W_u}{c_p} = -T_1 + T_2 - T_3 + T_4 \quad (1)$$

Ricordiamo ora le due seguenti relazioni che avevamo trovato in precedenza:

$$\begin{cases} T_2 = T_1 \rho^{\frac{k-1}{k}} \\ T_4 = \frac{T_3}{\rho^{\frac{k-1}{k}}} \end{cases} \quad (2)$$

$$(3)$$

Per comodità di esposizione imponiamo ora che sia:

$$\rho^{\frac{k-1}{k}} = x$$

da cui si ricava:

$$\begin{cases} T_2 = T_1 x \\ T_4 = \frac{T_3}{x} \end{cases}$$

Sostituendo allora queste due relazioni nell'espressione (1) si ottiene:

$$W_u^* = -T_1 + T_1 x + \frac{T_3}{x} - T_3$$

La condizione estremante sarà allora la seguente:

$$\frac{\partial W_u^*}{\partial x} = T_1 - \frac{T_3}{x^2}$$

Annullando dunque la derivata si ricava:

$$x = \sqrt{\frac{T_3}{T_1}}$$

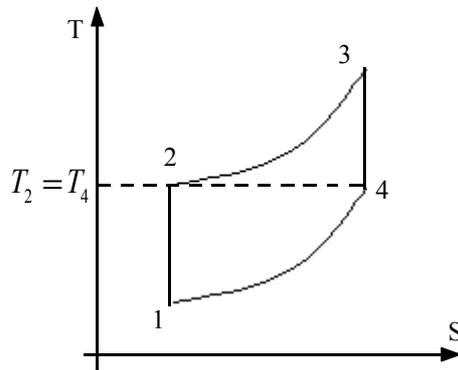
Sostituendo questa relazione nelle equazioni (2) e (3) si trova, rispettivamente:

$$\begin{cases} T_2 = T_1 \sqrt{\frac{T_3}{T_1}} = \sqrt{T_1 T_3} \\ T_4 = \frac{T_3}{\sqrt{\frac{T_3}{T_1}}} = \sqrt{T_1 T_3} \end{cases}$$

ovvero:

$$T_2 = T_4$$

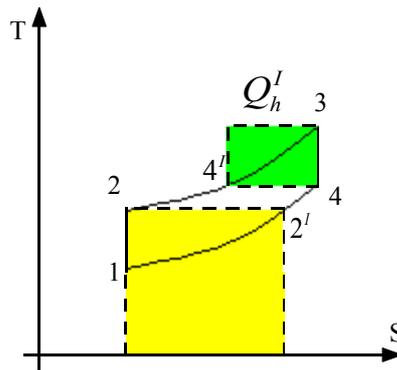
Il ciclo che presenta il massimo rendimento ha dunque la seguente forma:



In questo ciclo il lavoro in entrata del compressore è uguale al lavoro in uscita della turbina e avere il massimo rendimento possibile significa anche avere:

$$\rho = \rho^* = \frac{p_2}{p_1}$$

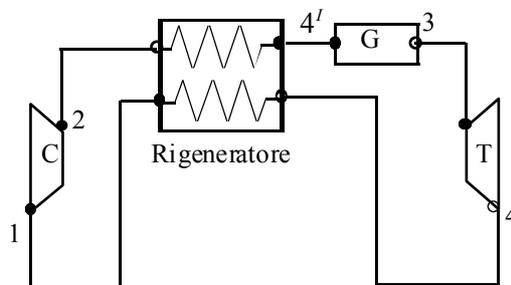
Ovviamente cicli di questo tipo non sono sempre realizzabili; quando si utilizzano cicli nei quali la temperatura del punto 4 è inferiore alla temperatura del punto 2, tutti gli scambi avvengono per salti finiti di temperatura e quindi c'è produzione di entropia; ovviamente tali tipi di cicli non sono particolarmente utili. Consideriamo dunque un ciclo come quello seguente:



Possiamo in questo caso considerare uno scambio interno di calore (rigenerazione) e quindi il rendimento del ciclo sarà:

$$\eta = \frac{W}{Q_h^I}$$

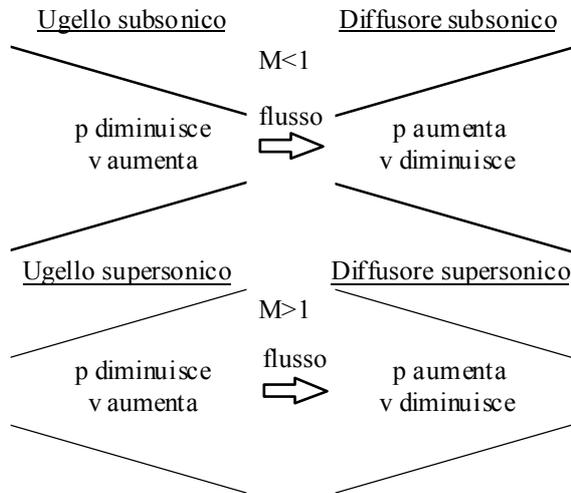
perché si spende solo il calore fornito nel tratto 4'→3. Dal punto di vista schematico avremo dunque la seguente situazione:



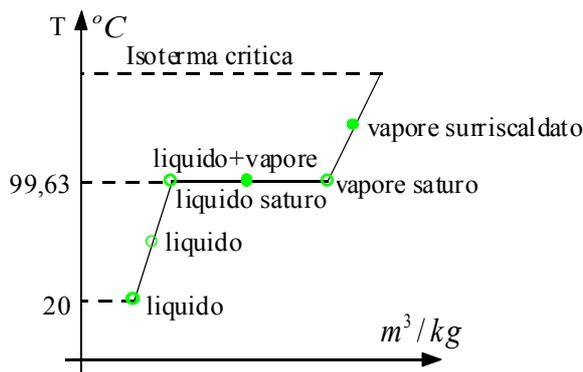
Nel diagramma vediamo apparire l'elemento G, detto generatore, che altro non è che una caldaietta. Un ciclo come questo può essere percorso anche in senso inverso ed essere fatto funzionare come ciclo frigorifero; in questo caso, siccome dobbiamo ridurre la temperatura, sarà necessario prelevare del lavoro. Ciò sarà possibile solo se siamo in presenza di sostanze allo stato di gas che approssimano molto bene il comportamento di un gas ideale. Nel caso del ciclo frigorifero la rigenerazione è necessaria poiché non c'è passaggio spontaneo di calore. Concludiamo il discorso osservando le seguenti due implicazioni:

$$\begin{cases} \{T_4 > T_2\} \Rightarrow \{\rho < \rho^*\} \\ \{T_4 < T_2\} \Rightarrow \{\rho > \rho^*\} \end{cases}$$

Prima di occuparci delle transizioni di fase vediamo rapidamente il comportamento dei gas reali negli ugelli tramite il seguente schema riassuntivo:



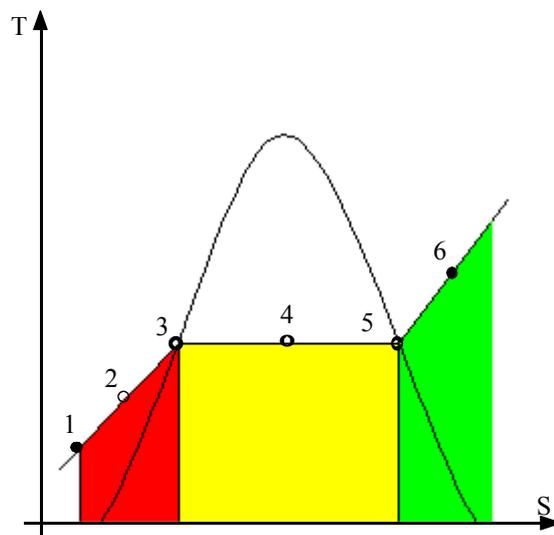
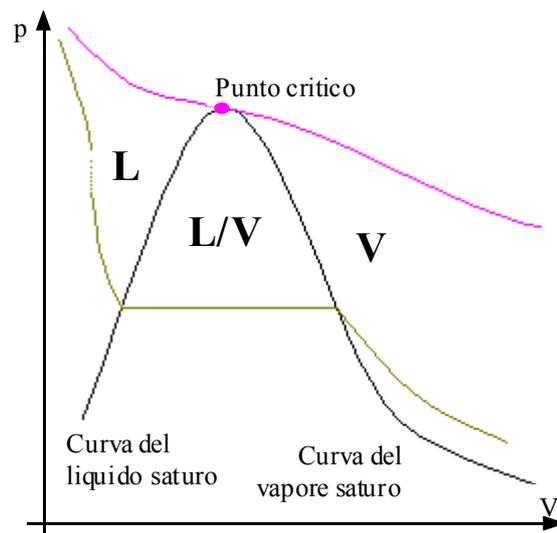
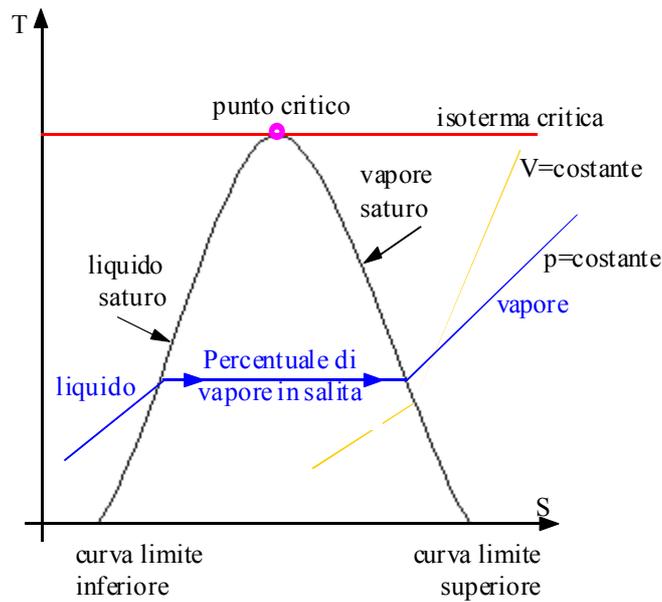
Per schematizzare realmente un sistema termodinamico dobbiamo dare tre parametri (dunque abbiamo una disposizione spaziale con almeno una variabile estensiva che può essere specifica per quel sistema). Occupandoci delle transizioni di fase vediamo cosa succede, ad esempio, scaldando dell'acqua. Mettendo un pentolino sul fuoco, lo si porrà in contatto con un serbatoio di lavoro che è l'ambiente esterno (oppure un contenitore sopra che abbia lo stesso peso dell'atmosfera). Aumentando la temperatura si fornisce calore a pressione costante. Ad un certo punto si inizia ad osservare che, malgrado si continui a fornire calore, sia la temperatura che la pressione si stabilizzano. Tutto questo fino a quando c'è l'acqua. Si osserva che, fino a 99,3° si ha sia acqua che vapore, la temperatura si mantiene costante e si dice che l'acqua è in equilibrio con il vapore. Quando l'acqua comincia a lasciar sfuggire delle bollicine è in equilibrio con il vapore, ha dunque la possibilità di evaporare e si parla di liquido saturo. Quando, viceversa, abbiamo una goccia di liquido e tutto il resto è vapore, diciamo che il vapore è in equilibrio con il liquido e si parla di vapore saturo. Quando abbiamo solo vapore si parla di vapore surriscaldato. Quando le due fasi sono indistinguibili allora significa che sono al punto critico. Gli esperimenti che seguono la transizione di fase dal liquido al vapore sono detti esperimenti di opalescenza critica nei quali si fa attraversare un liquido da un fascio di luce. Quando si arriva al punto critico la luce che attraversa il volume viene rifratta ovunque e quindi non è più possibile vedere il raggio di luce che attraversa il provino. Nell'immagine seguente vediamo un riassunto grafico di quanto fin qui detto:



E' importante sottolineare che durante la transizione di fase tutti i parametri elastici vanno in crisi ovvero non sono più in grado di descrivere matematicamente il fenomeno. Nelle prime due immagini della pagina seguente vediamo la rappresentazione della transizione di fase nei diagrammi (T,S) e (p,V). In particolare il primo grafico prende il nome di diagramma di stato ed è riferito a tutte le sostanze che si comportano come l'acqua.

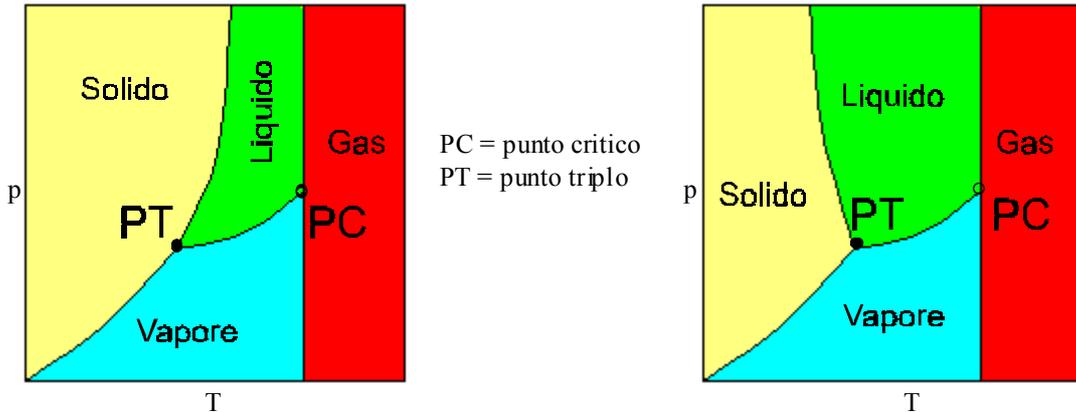
Si osservi che nel passaggio da liquido a vapore è necessario un notevole salto entropico mentre nel passaggio da vapore a vapore surriscaldato c'è una piccolissima variazione di entropia. Nella terza immagine della pagina seguente viene sottolineato, sul grafico (T,S), il calore necessario per arrivare allo stato di liquido saturo, il calore necessario all'effettiva variazione di stato e il calore necessario per andare dallo stato di vapore saturo a quello di vapore surriscaldato. Nelle due immagini successive si può notare la proiezione sul piano (p,T) di una rappresentazione tridimensionale di quello che avviene durante le transizioni di fase. Nel disegno di sinistra vediamo quello che accade

per le sostanze che solidificano con diminuzione del volume, nel grafico di destra invece vediamo quello che accade quando la solidificazione avviene con un aumento del volume (come nel caso dell'acqua).

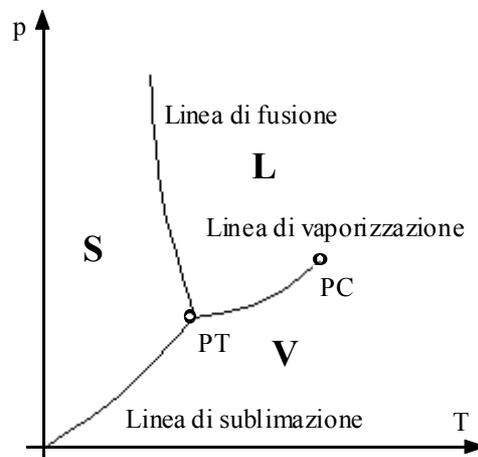


Prima di osservare i due grafici relativi alle rappresentazioni sul piano (p,T) è opportuno osservare che la variazione della pressione in funzione della variazione della temperatura segue la legge di Clausius-Clapeyron, ovvero si ha:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\lambda}{T\Delta V}$$



Bisogna sottolineare come la differenziazione tra gas e vapore sia puramente convenzionale in quanto, dal punto di vista fisico, non c'è alcuna differenza. Rivediamo ora il medesimo grafico, maggiormente stilizzato, nel caso dell'acqua.



Il punto triplo, come facilmente intuibile, è il punto nel quale coesistono tre fasi diverse. Possiamo ora definire il calore di transizione, il calore di fusione, il calore di vaporizzazione e il calore di sublimazione come i calori necessari alla transizioni di fasi indicate, si osservi la validità della seguente relazione:

$$Q_S = Q_F + Q_V$$

Bisogna anche sottolineare come non esista una sola fase solida: nel caso del ghiaccio, per esempio, esistono 7 tipi diversi di ghiaccio che differiscono a seconda delle condizioni di pressione e di volume. Al di fuori delle condizioni di idealità, dunque, dovremo considerare diagrammi specifici per ogni sostanza.

Caratterizzazione analitica del comportamento delle sostanze reali. Stabilità dell'equilibrio.

Consideriamo un sistema monocomponente ma a più fasi. Affinché le fasi siano all'equilibrio ci deve essere uguaglianza dei parametri intensivi (questo nel caso dei sistemi eterogenei semplificati). Per sistema semplificato si intende un sistema che ha delle tensioni sulla superficie di frontiera assolutamente trascurabili (questo capita, solitamente, quando il sistema è molto grande). Per tutti i sistemi piccoli (come le bolle di sapone o gli alveoli polmonari) è invece necessario considerare anche la tensione superficiale. Da ora in poi ci occuperemo solo di sistemi semplificati. Dato dunque un sistema di n componenti ed M fasi avremo bisogno di M equazioni per ogni fase e di $n+2$ equazioni per ogni componente; ciò significa che il totale delle equazioni indipendenti sarà $(n+2)(M-1)$. I parametri indipendenti sono invece $(n+1)M$ e quindi, affinché il sistema ammetta soluzioni si dovrà avere:

$$(n+1)M \geq (n+2)(M-1)$$

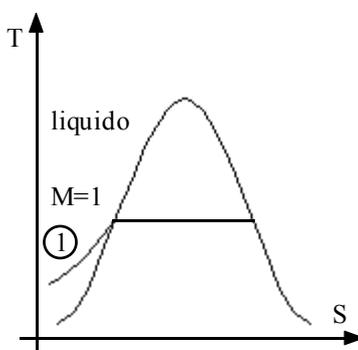
da cui si ricava:

$$M \leq n+2$$

Dato quindi un sistema monocomponente, le fasi possibili (mescolate in qualsiasi proporzione) non possono che essere 3. Definiamo allora come segue il numero di gradi di libertà di un sistema (detti anche varianza):

$$f = n + 2 - M$$

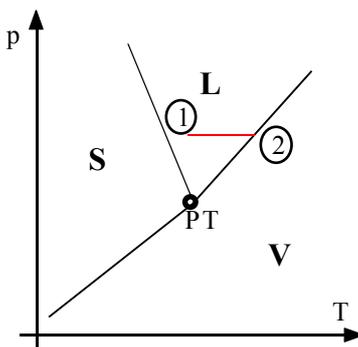
f rappresenta il numero di parametri indipendenti che noi possiamo scegliere affinché il sistema coesista con quel determinato numero di fasi. Vediamo un esempio analizzando il riscaldamento dell'acqua:



In questa situazione si avrà:

$$f = 3 - 1 = 2$$

e quindi è possibile mantenere il sistema nel suo stato di fasi variando sia la temperatura che l'entropia. Vediamo ora una rappresentazione a parametri intensivi e consideriamo il seguente grafico:



In questa rappresentazione è possibile fissare T e far variare p (o viceversa, come nel percorso 1 indicato in rosso) e c'è quindi libertà d'azione su due parametri. Quando però si giunge al punto 2 si ha:

$$f = 3 - 2 = 1$$

e quindi è possibile far variare una cosa sola. Arrivando addirittura al punto triplo si ha:

$$f = 3 - 3 = 0$$

e quindi non è possibile cambiare niente (per l'acqua il punto triplo si ha con una pressione di 4,58 mmHg e con una temperatura di 0,01°C).

La grandezza che ci permette di descrivere bene le transizioni di fase è il potenziale di Gibbs (detto anche entalpia libera). Ricordiamo allora la definizione che ne era stata data in precedenza:

$$G = U + pV - TS = G(T, -p, N_i)$$

Quando c'è transizione di fase il potenziale di Gibbs varia e quindi studiamo nei diversi casi la variazione di tale potenziale ricordando le tre seguenti relazioni:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, N_i} = -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, N_i} = v \\ \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p, T} = \mu_i \end{cases}$$

Il differenziale del potenziale di Gibbs è dato dalla seguente espressione:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^n (\mu_i dN_i)$$

Se siamo in transizione di fase sia la temperatura che la pressione non variano e quindi si avrà:

$$dT = dp = 0$$

che, combinata con la precedente, permette di affermare che:

$$dG = \sum_{i=1}^n (\mu_i dN_i)$$

Qualora poi il sistema fosse anche chiuso, si avrebbe:

$$dN_i = 0$$

e quindi:

$$dG = 0$$

Riscriviamo ora il potenziale di Gibbs esprimendo l'energia interna U in funzione della relazione di Eulero; si otterrà:

$$G = TS - pV + \sum_{i=1}^n (\mu_i N_i) + pV - TS = \sum_{i=1}^n (\mu_i N_i)$$

Questo è dunque il potenziale di Gibbs per un sistema ad n componenti; quando invece il sistema è monocomponente ci si riduce alla seguente espressione:

$$G = \mu_i N_i$$

Nel caso poi, di un sistema monocomponente nel quale interessino le grandezze molari si ha

$$g = \mu_i$$

ovvero il potenziale di Gibbs equivale al potenziale chimico. In condizioni di equilibrio, dunque, le tre condizioni prima viste diventano:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, N_i} = -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, N_i} = v \\ \mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \end{cases}$$

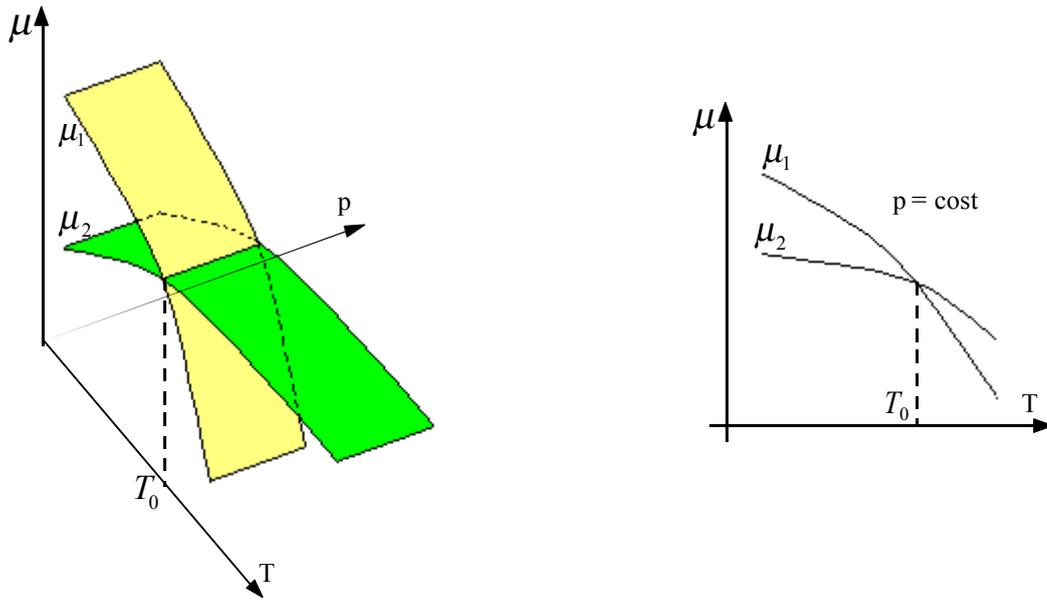
La terza di queste tre proprietà può essere rappresentata graficamente tramite il primo diagramma della pagina seguente dove si nota che, fissando la temperatura T, può variare la pressione p (infatti abbiamo come varianza 1). Nell'immagine immediatamente dopo vediamo la proiezione di tale situazione in un piano (T,μ). Ovviamente tale secondo grafico non è completamente rappresentativo delle condizioni di equilibrio perché manca il riferimento alla pressione. Da tale grafico ricaviamo però che, se

$$T < T_0$$

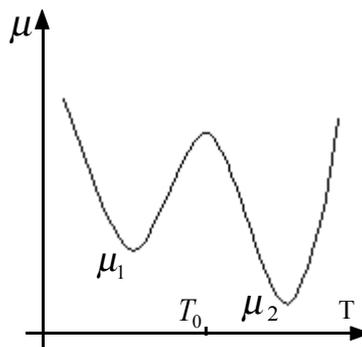
il sistema è in equilibrio assumendo il potenziale con pedice 2 (si ottiene facendo uno spostamento virtuale) che è il minore; se invece

$$T > T_0$$

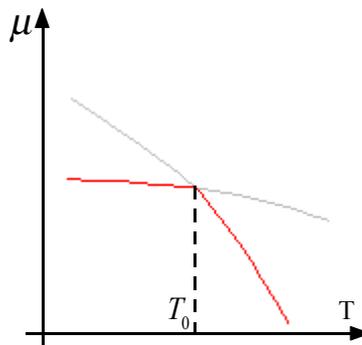
(facendo un altro spostamento virtuale) non siamo più in situazione di sistema semplificato perché appare una piccola quantità in fase 1 che, essendo piccola, subisce le forze superficiali.



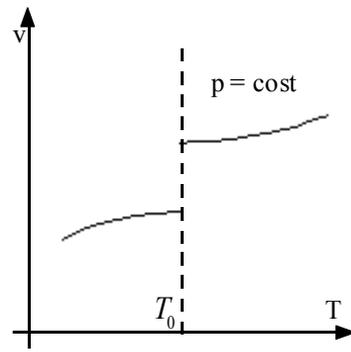
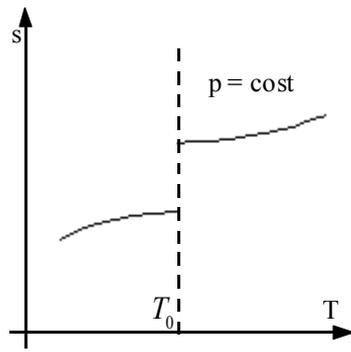
In base a quanto visto il potenziale chimico avrà il seguente andamento:



Vediamo dunque apparire un equilibrio metastabile. Esempi di equilibrio metastabile sono le camere a gocce o a bolle. Nella camera a gocce c'è un sistema chiuso che contiene una sostanza allo stato di vapore in equilibrio metastabile; il vapore è dunque pronto a cambiare fase e quando, per esempio, passa una particella da rivelare, si formano delle gocce che ne descrivono la traiettoria. Stesso discorso per la camera a bolle (questa volta si tratta di un liquido pronto a bollire). Il penultimo grafico può essere rivisto nel modo seguente:

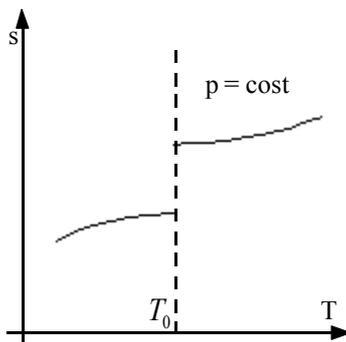


Osserviamo che in corrispondenza della temperatura segnata c'è un punto angoloso (si parla allora di sistema di ordine 1). Combinando l'andamento di tale grafico con la prima delle condizioni del sistema prima visto si avrà l'andamento dell'entropia che vediamo nella prima illustrazione della pagina seguente. Nell'illustrazione seguente vediamo invece l'andamento del volume, che si ottiene combinando il grafico precedente con la seconda delle condizioni del sistema. Concludiamo osservando che i sistemi eterogenei sono in equilibrio quando i coefficienti elastici sono positivi.



Transizioni di fase. Equazioni di Clapeyron-Clausius.

Nella lezione precedente eravamo giunti al seguente grafico:



Da tale grafico (ne esistevano anche altri simili relativi ad altre grandezze) si era dedotto che, in presenza di una transizione di fase i parametri specifici presentano una discontinuità. Consideriamo ora il calore scambiato:

$$c_p dT = (TdS)_p$$

da cui si ricava:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T}$$

In maniera analoga si potrà giungere alle due seguenti relazioni:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V \\ \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -k_T V \end{array} \right.$$

Abbiamo dunque evidenziato i salti netti che queste grandezze presentano quando avviene un passaggio di stato. Ricordiamo inoltre, come già accennato durante la lezione precedente, che i coefficienti elastici sono sempre maggiori o al più uguali a zero durante una transizione di fase. Consideriamo ora il calore scambiato durante una transizione di fase infinitesima:

$$\partial Q = TdS$$

Integrando tale relazione si ottiene:

$$Q = T\Delta S$$

Durante una transizione di fase il calore viene espresso per unità di mole; definiamo dunque come segue la grandezza λ :

$$\lambda = \frac{Q}{N} = T \frac{\Delta S}{N} = T\Delta s$$

Durante la transizione di fase la pressione si mantiene costante e quindi si ha:

$$T\Delta s = \Delta h \quad (1)$$

da cui si ricava:

$$\lambda = \Delta h \quad (2)$$

Concentriamoci ora sull'energia interna e ricordiamo la relazione:

$$du = Tds - pdv$$

Integrandola si ottiene:

$$\Delta u = T\Delta s - p\Delta v$$

in quanto T e p sono costanti mentre ds e dv sono i salti di entropia e volume molari durante la transizione di fase. Combinando allora tale relazione con le espressioni (1) e (2) si ottiene:

$$\Delta u = \lambda - p\Delta v$$

Consideriamo ora un sistema bifase e lo consideriamo rappresentato sul piano (p,T) come si nota nella prima immagine della pagina seguente. Se consideriamo la funzione $\mu(T,p)$ avremo che, all'equilibrio, dovrà essere verificata la relazione:

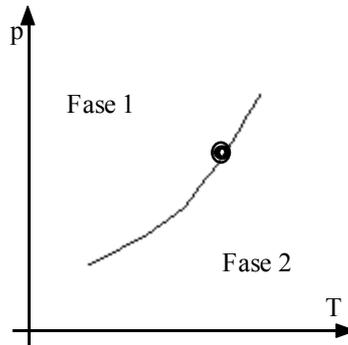
$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

Riscrivendo però μ in funzione del potenziale di Gibbs (ovvero sfruttando l'equazione di Gibbs-Duhem) si ottiene:

$$d\mu = -s dT + v dp$$

e quindi, combinando le ultime due espressioni scritte, si ottiene:

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$



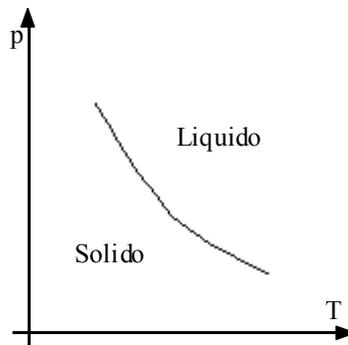
Riarrangiando opportunamente l'ultima relazione scritta si ottiene:

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\Delta s}{\Delta v} \right)$$

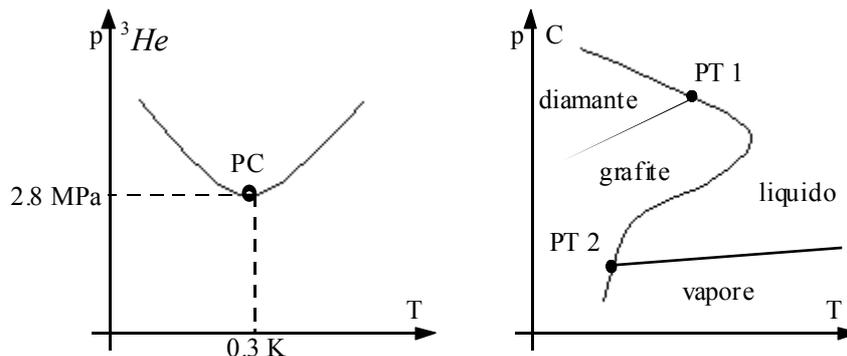
Tale equazione prende il nome di equazione di Clausius-Clapeyron e può anche essere espressa nel modo seguente:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta v} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}$$

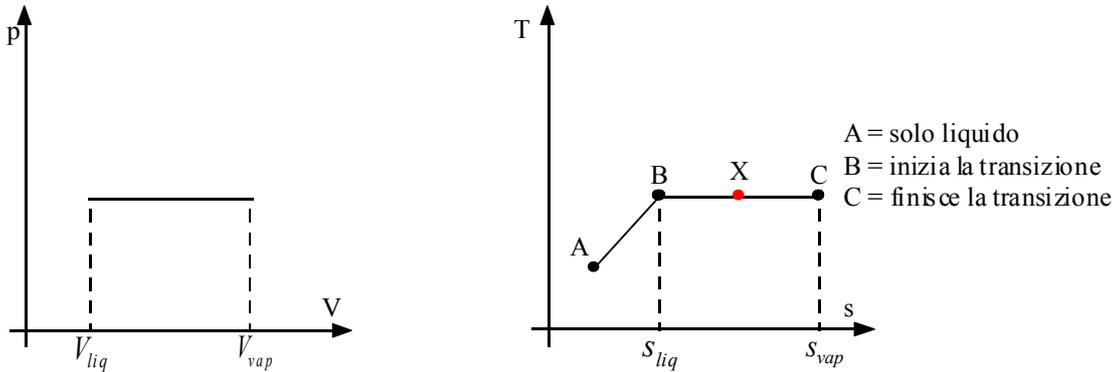
Abbiamo trovato dunque una legge di variazione della pendenza; non è invece possibile trovare una legge generale. Si osservi inoltre che λ è un calore fornito (positivo), T è a sua volta positiva e Δv è anch'esso positivo e dunque nelle transizioni da liquido a vapore la pendenza è sempre positiva. Ciò non si può affermare con sicurezza nel caso delle transizioni da liquido a solido: nel caso dell'acqua, infatti, il grafico sarà il seguente:



Da questo grafico si osserva come, aumentando la pressione, è necessario ridurre di molto la temperatura per poter avere il ghiaccio (questo è sostanzialmente uno dei motivi che permette al fondo del mare di non congelare). Il ghiaccio ha una massa volumica inferiore rispetto a quella dell'acqua (avendo volume massico maggiore) e quindi il ghiaccio galleggia. Altre sostanze dal comportamento anomalo sono l'isotopo ^3He e il carbonio di cui possiamo vedere i grafici relativi di seguito.



In generale ogni sostanza ha un suo peculiare diagramma di stato; come già visto in precedenza, con un diagramma di stato a parametri intensivi non è possibile dare una rappresentazione completa di quello che succede, sarà dunque necessario utilizzare più diagrammi. Consideriamo dunque la seguente coppia di diagrammi duali:



In realtà anche questi due grafici non danno informazioni complete in quanto è necessario avere delle informazioni quantitative, ovvero è necessario sapere quanto liquido e quanto vapore c'è (in numero di moli). Nel punto X, indicato nella figura di destra, il numero totale di moli sarà dato dalla seguente relazione:

$$N_{Tot} = N_{Fase1} + N_{Fase2}$$

In termodinamica, più del numero assoluto di moli si preferisce utilizzare il titolo che è così definito:

$$x_{Fase1} = \frac{N_{Fase1}}{N_{Tot}}$$

Ovviamente dovrà essere verificata la relazione secondo la quale:

$$x_{Fase1} + x_{Fase2} = 1$$

Con l'ulteriore informazione del titolo abbiamo ora tutto quello che ci serve per poter dare una descrizione completa della situazione; il volume complessivo che è interessato sarà dato dalla seguente relazione:

$$v_{Tot} = N_1 v_1 + N_2 v_2 \quad (3)$$

il volume molare nel punto X sarà dunque espresso nel modo seguente:

$$v_X = \frac{V}{N} = x_1 v_1 + x_2 v_2 = (1 - x_2) v_1 + x_2 v_2 = x_1 v_1 + (1 - x_1) v_1 = v_1 + x_2 (v_2 - v_1)$$

Un discorso analogo può ovviamente essere fatto anche per l'energia interna, l'entalpia e l'entropia. Concentriamoci ora sul vapor d'acqua e definiamo come segue il suo titolo:

$$x = \frac{M_{Vap}}{M_{Liq} + M_{Vap}}$$

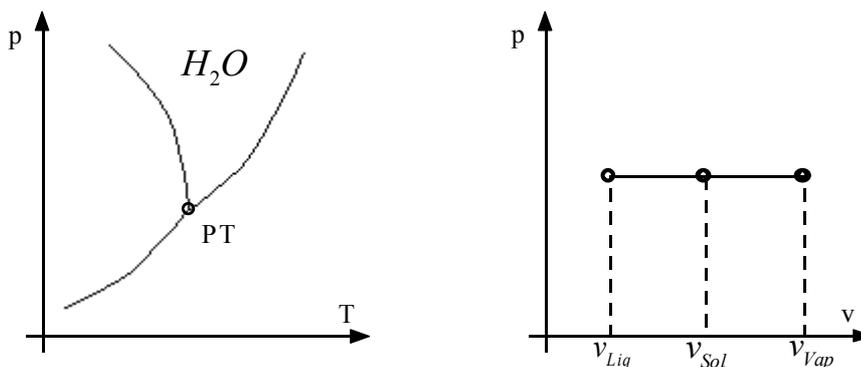
Considerando una transizione liquido-vapore, in un generico punto X della transizione si avrà:

$$v_X = (1 - x) v_{Liq} + x v_{Vap}$$

ma anche:

$$h_X = (1 - x) h_{Liq} + x h_{Vap}$$

Prendiamo ora il diagramma di stato dell'acqua che affianchiamo con un diagramma intensivo estensivo:



E' importante osservare che il volume massico del solido è maggiore del volume massico del liquido solo perché siamo nel caso dell'acqua (In quasi tutte le altre sostanze l'ordine è ovviamente invertito). In presenza del punto triplo, ovviamente, ci sono tre fasi coesistenti e quindi la relazione (3) assumerà in questo caso la seguente forma:

$$V_{Tot} = N_{liq} v_{liq} + N_{Sol} v_{Sol} + N_{Vap} v_{vap}$$

e ovviamente anche si avrà:

$$N_{Tot} = N_{liq} + N_{Sol} + N_{Vap}$$

Considerando un generico punto X della trasformazione possiamo utilizzare il seguente sistema:

$$\begin{cases} v_X = x_{liq} v_{liq} + x_{Sol} v_{Sol} + x_{Vap} v_{vap} \\ x_{liq} + x_{sol} + x_{vap} = 1 \end{cases}$$

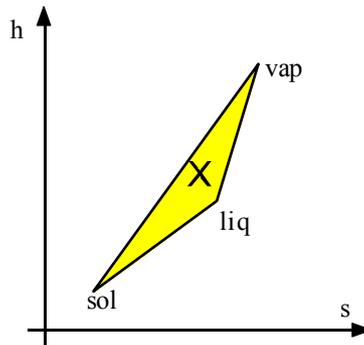
Abbiamo però due equazioni in tre incognite. Invece di descrivere la situazione con un solo parametro specifico dobbiamo dunque descrivere quello che accade usando due parametri specifici; scegliendo h ed s (come parametri specifici) possiamo allora ottenere sistemi come quello seguente:

$$\begin{cases} h_X = x_{liq} h_{liq} + x_{sol} h_{sol} + x_{vap} h_{vap} \\ s_X = x_{liq} s_{liq} + x_{sol} s_{sol} + x_{vap} s_{vap} \\ x_{liq} + x_{sol} + x_{vap} = 1 \end{cases}$$

Qualora si abbia:

$$x_{liq} < x_{sol} < x_{vap}$$

possiamo costruire un diagramma come quello seguente:



Il diagramma (h,s) è detto diagramma di Mollier, vediamo quali considerazioni si possono fare applicandolo al caso dell'acqua; innanzitutto bisogna osservare che il diagramma di Mollier si basa sulle differenze e non sui numeri assoluti e quindi è importante andare a stabilire l'origine del diagramma. Partiamo dunque dalla relazione:

$$h = u + pv$$

L'origine del diagramma è posta nel punto in cui si annulla il potenziale di Helmholtz e quindi nel punto dove si ha:

$$f = u - Ts = 0$$

Convenzionalmente si è posto che tale punto coincida con il punto triplo dell'acqua; in corrispondenza del punto triplo si avrà dunque:

$$h = pv$$

Per studiare le variazioni di h consideriamo ora il seguente differenziale:

$$dh = Tds - Vdp$$

Nel caso di un processo isobaro (come appunto la transizione di fase) si avrà ovviamente:

$$dh = Tds$$

dalla quale si ricava:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p = T$$

Sul diagramma di Mollier le trasformazioni isocore sono invece caratterizzate dalla seguente pendenza:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_V = T + \frac{c_p - c_v}{c_v} \cdot \frac{1}{\alpha}$$

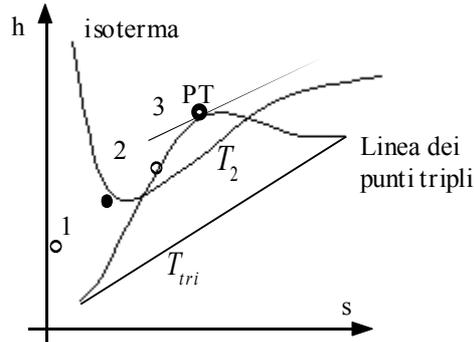
e dunque le isocore saranno più pendenti delle isobare. Infine, nel caso delle isoterme si avrà:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T = \frac{\partial(h,T)}{\partial(S,T)} \cdot \frac{\partial(p,T)}{\partial(p,T)} = \frac{\partial(h,T)}{\partial(p,T)} \cdot \frac{1}{\frac{\partial(S,T)}{\partial(p,T)}} = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T} = -\frac{v(1-\alpha T)}{\alpha v} = T - \frac{1}{\alpha}$$

L'isoterma critica, come si vede dal grafico seguente, è quella tangente al punto critico. Per i gas perfetti nei quali vale la relazione:

$$\alpha = \frac{1}{T}$$

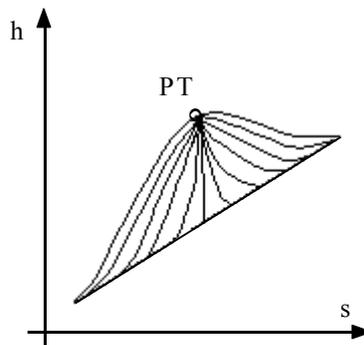
si ottiene che la pendenza delle trasformazioni isoterme è nulla e quindi le isoterme si comportano come delle isoentalpiche. Nel grafico seguente vediamo che questa situazione si realizza quando siamo in presenza di surriscaldamento. Nei liquidi α è molto piccolo e quindi la pendenza dell'isoterma è negativa.



Con riferimento al grafico precedente avremo che nel punto 1 c'è solo liquido, nel punto 2 c'è ancora solo liquido ma si è iniziato a fornire calore, nel punto 3, invece, si è fornito abbastanza calore per arrivare al punto di saturazione del liquido, da quel punto inizia la transizione. Cerchiamo ora le linee isotitolo del diagramma di Mollier (ovviamente al di sopra del punto triplo); cerchiamo le linee secondo le quali:

$$x = \frac{M_{vap}}{M_{tot}}$$

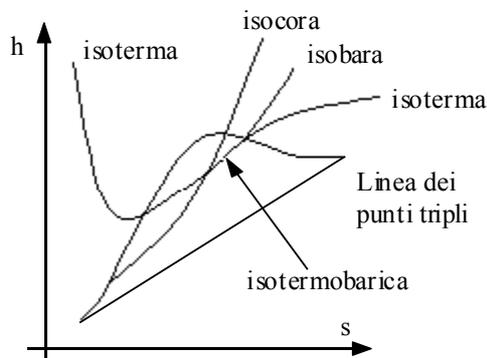
Come si nota nel grafico seguente tutte le linee isotitolo (sulle quali rimane costante il rapporto del vapore sulla massa totale ma variano tutti gli altri parametri) convergono nel punto critico.



Per concludere definiamo le transizioni di fase del I ordine che sono le transizioni di fase che possono avere le derivate prime discontinue e le transizioni di fase del II ordine che possono avere le derivate seconde discontinue. Un esempio di transizione del II ordine si ha nel passaggio da conduttore a superconduttore (transizione che avviene a bassa temperatura)

Il diagramma di Mollier.

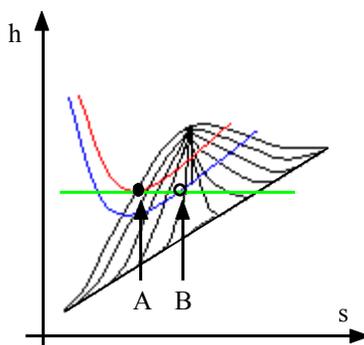
Il diagramma di Mollier, che noi stiamo studiando nel caso del vapor d'acqua, può ovviamente essere considerato per qualunque sostanza che viene utilizzata nei cicli termodinamici; torniamo però ora al diagramma relativo all'acqua:



Vogliamo ora rappresentare su questo diagramma un processo di laminazione isoentalpica; come dice la parola, nella laminazione isoentalpica l'entalpia si mantiene costante e inoltre, essendo la laminazione una trasformazione irreversibile, si avrà anche un aumento dell'entropia, ovvero:

$$\begin{cases} h = const \\ \Delta S > 0 \end{cases}$$

Dal punto di vista grafico avremo la seguente situazione:



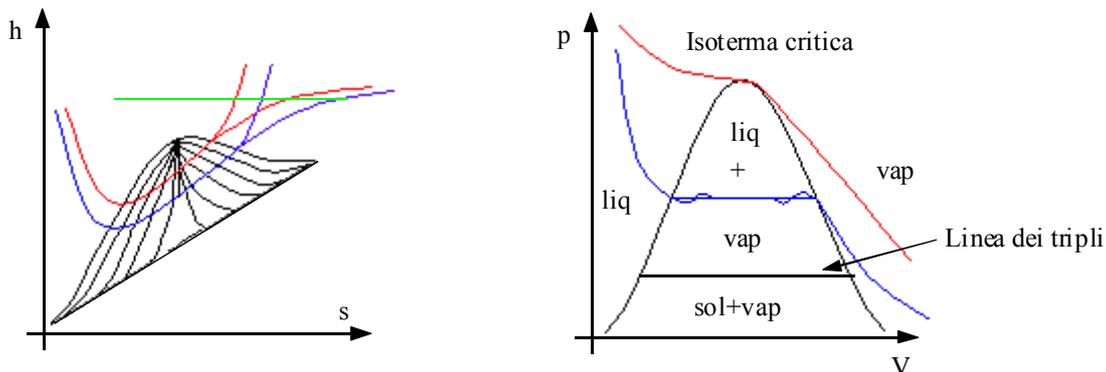
In questa immagine vediamo la trasformazione isoentalpica, espressa in verde che porta il sistema dal punto A al punto B; in rosso è espressa l'isotermodarica che interseca il punto A, ovvero l'isotermodarica di partenza, in blu, invece, è rappresentata l'isotermodarica di arrivo, che è spostata verso destra perché, come si è detto in precedenza, si deve avere una produzione di entropia. Possiamo notare che la trasformazione A→B, che rappresenta appunto la laminazione isoentalpica, porta ad un abbassamento sia nella temperatura che nella pressione (infatti l'isotermodarica blu è sotto l'isotermodarica rossa). Osservando il titolo vediamo che anche questo cambia durante la laminazione isoentalpica; nel nostro esempio, infatti, si è scelto di far iniziare la laminazione isoentalpica dal punto A che era proprio sulla linea estrema: ciò significava che, nella situazione iniziale si era in presenza di liquido saturo e quindi il titolo nel punto A è nullo (ricordiamo che il titolo, nel caso del diagramma di Mollier per il vapore, è rappresentato dalla percentuale di vapore nella massa totale). Passando dal punto A al punto B lungo la trasformazione verde vediamo che vengono attraversate diverse isotitolo e si giunge nel punto B dove esisteranno contemporaneamente sia liquido che vapore e quindi avremo un titolo non nullo ma espresso dalla relazione:

$$x_B = \frac{M_{vapB}}{M_{vap} + M_{liq}}$$

Nel primo grafico della pagina seguente vediamo invece la laminazione isoentalpica nel caso di vapore surriscaldato; in questo caso possiamo osservare che le variazioni di pressione sono le medesime in quanto si passa dalla stessa isobara di partenza alla stessa isobara di arrivo ma le variazioni di temperatura sono minime (salendo ulteriormente con l'entalpia si arriva al limite nel quale la temperatura può anche non cambiare). Possiamo dunque dire che, nel caso di laminazione isoentalpica con vapore surriscaldato non c'è raffreddamento.

Vediamo ora, nella seconda immagine della pagina seguente, la rappresentazione sul piano (p,V); possiamo notare come all'interno della "campana" la pressione rimanga costante (in quanto siamo nella zona della transizione di fase);

osservando l'isoterma blu vediamo come all'ingresso ed all'uscita della campana ci sia una zona dove il grafico dell'isoterma oscilla leggermente attorno alla posizione di equilibrio: quella piccola zona prende il nome di zona di incipiente stabilità.



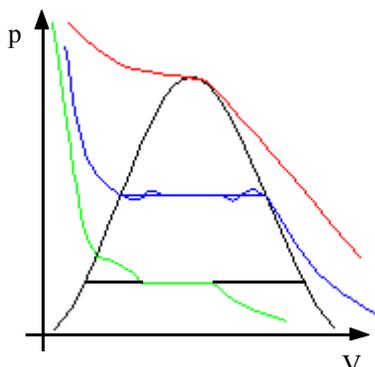
Ricordando ora la relazione

$$k_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

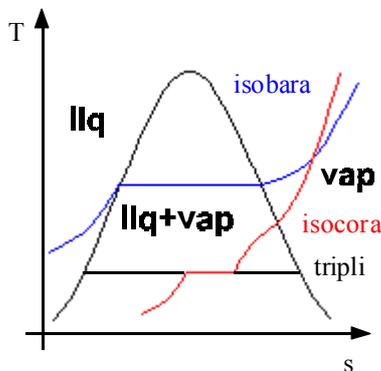
osserviamo che si avrà:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = -vk_T$$

Mantenendo positivo il coefficiente elastico a temperatura costante notiamo come questa relazione ci confermi sulla pendenza negativa delle isoterme. Aggiungiamo ora, nella medesima rappresentazione (p,V), anche le linee isoentropiche; si avrà:



Osservando dunque la linea isoentropica, in verde, si osserva come, una volta giunti al punto triplo, mantenendo costante l'entropia varia il volume (questo sarebbe meglio visibile in una rappresentazione sul piano (s,v)). Consideriamo ora la rappresentazione sul piano (s,T) che vediamo nel seguito:



Ricordando la relazione:

$$c_p dT = (TdS)_p$$

ricaviamo che:

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

Siccome dunque le isobare hanno pendenza crescente si ricava, da quest'ultima relazione, che:

$$c_p \geq 0$$

Un discorso assolutamente analogo ci porterà alla relazione:

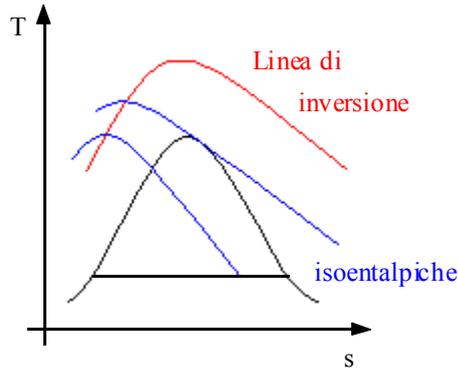
$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_V = \frac{T}{c_V}$$

dalla quale si ricava ancora, confrontandola con il disegno, che:

$$c_V \geq 0$$

ma anche che la pendenza dell'isocora sarà maggiore rispetto alla pendenza dell'isobara.

Consideriamo ora, sul medesimo diagramma, le trasformazioni isoentalpiche:



Per studiare la pendenza di queste linee ricordiamo innanzitutto l'espressione dell'entalpia in funzione dell'entropia e della temperatura, dalla quale si ricava il seguente differenziale:

$$dh = Tds + vdp \quad (1)$$

Siccome siamo interessati alle linee isoentalpiche poniamo:

$$dh = 0$$

e dunque si ottiene:

$$Tds = -vdp$$

Dividendo entrambi i membri per dT si ottiene:

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_h = -v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_h$$

dalla quale si ricava:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_h = -\frac{T}{v} \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_h} \quad (2)$$

Consideriamo ora che, usando le proprietà degli Jacobiani, è possibile scrivere:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_h = \frac{\partial(p, h)}{\partial(T, h)} = \frac{\partial(p, h)}{\partial(p, T)} \cdot \frac{\partial(p, T)}{\partial(T, h)} = -\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \frac{1}{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T} = -c_p \frac{1}{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T}$$

Ricordando ora la relazione (1) possiamo scrivere che:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v$$

e quindi, combinando le ultime due relazioni scritte si ottiene:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_h = -c_p \frac{1}{T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v}$$

Sfruttiamo ora la relazione di Maxwell secondo la quale:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

combinandola con la relazione precedente si ottiene:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_h = -c_p \frac{1}{-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v}$$

Ricordiamo infine la definizione del coefficiente α secondo la quale:

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Combinandola con la relazione precedente si ottiene:

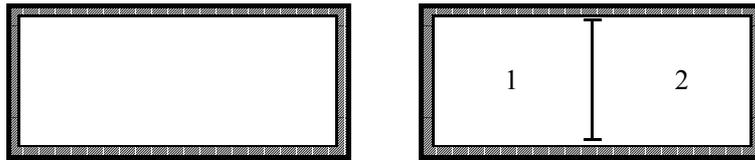
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_h = -c_p \frac{1}{-T\alpha v + v} = \frac{-c_p}{v(1-\alpha T)}$$

Sostituendo allora quanto appena trovato nella relazione (2) si ottiene:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_h = -\frac{T}{v} \frac{1}{\left(\frac{-c_p}{v(1-\alpha T)}\right)} = \frac{T(1-\alpha T)}{c_p}$$

Il fatto che questa relazione dipenda anche dal coefficiente α implica che la pendenza delle isoentalpiche dipenda anche dal tipo di fluido scelto.

Vediamo ora, dal punto di vista matematico, per quale motivo, in transizione di fase, i parametri elastici sono positivi; partiamo dunque con il considerare un sistema isolato come quello rappresentato nel seguito e aggiungiamogli un vincolo impermeabile interno come si vede nella seconda immagine del seguito.



Ovviamente si avrà che:

$$dU = 0$$

Si dovrà dunque avere:

$$d^2U \geq 0$$

Dalla prima delle ultime due relazioni scritte si deduce che:

$$dU = dU_1(S_1, V_1, N_1) + dU_2(S_2, V_2, N_2) = 0$$

Ovviamente lo stesso discorso può essere fatto anche riferendosi alle grandezze molari ovvero:

$$du = du_1(s_1, v_1) + du_2(s_2, v_2) = 0$$

Siccome si deve avere equilibrio varranno le due seguenti relazioni:

$$\begin{cases} s_1 = s = s_2 \\ v_1 = v = v_2 \end{cases}$$

e quindi la relazione precedente diventa:

$$2du(s, v) = 0$$

Poniamo dunque

$$d^2u \geq 0$$

e quindi avremo:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} + 2 \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} + \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \geq 0$$

Quest'ultima espressione può essere riscritta nel modo seguente:

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right)_v & \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} & \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_s \end{vmatrix} \geq 0$$

Il fatto che debba essere:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \geq 0$$

implica che sia anche:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_v \geq 0$$

e da questo si ricava:

$$\frac{T}{c_v} \geq 0$$

Siccome, ovviamente, la temperatura è positiva, troviamo una delle condizioni che stavamo cercando, ovvero:

$$c_v > 0$$

Quest'ultima relazione è in effetti una condizione di stabilità intrinseca. Concludiamo osservando che, in base a quanto visto, il precedente determinante può essere espresso nel modo seguente:

$$\left| \begin{array}{cc} \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_v & \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s \\ \left(-\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v & \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \end{array} \right| \geq 0$$

Diagrammi rappresentativi. Ciclo Rankine. Riscaldamento. Rigenerazione. Frigorifero a vapore.

Alla fine della lezione precedente eravamo giunti alla seguente relazione:

$$\left| \begin{matrix} \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_v & \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s \\ \left(-\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v & \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \end{matrix} \right| \geq 0$$

dalla quale ricaviamo la seguente espressione:

$$-\frac{\partial(T, p)}{\partial(s, v)} = -\frac{1}{\frac{\partial(s, v)}{\partial(T, p)}} \geq 0 \quad (1)$$

Ricordiamo però come si abbia anche:

$$\frac{\partial(s, v)}{\partial(T, v)} \frac{\partial(T, v)}{\partial(T, p)} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{c_v}{T} v k_T$$

Combinando dunque le ultime due relazioni scritte si nota che, affinché la relazione (1) sia effettivamente positiva, si deve avere:

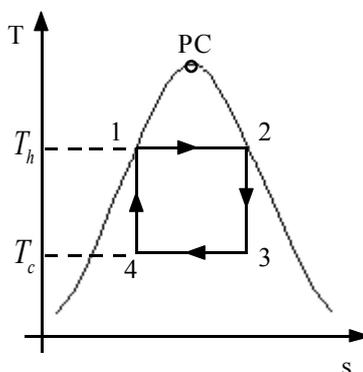
$$-\frac{c_v}{T} v k_T < 0$$

Siccome però v e T sono sicuramente positive e, come abbiamo provato nella lezione precedente, anche il calore specifico a volume costante è sempre positivo, affinché l'ultima relazione scritta sia verificata si dovrà avere:

$$k_T > 0$$

In effetti non esiste alcuna sostanza che, a temperatura costante, incrementa sia il volume che la pressione.

Torniamo ora a i cicli termodinamici e osserviamo che, quando una sostanza cambia stato (per esempio passa da liquido saturo a vapore saturo) la sua pressione e la sua temperatura rimangono costanti e quindi si possono realizzare delle trasformazioni isoterme sfruttando le sostanze durante la loro variazione di fase. Consideriamo dunque il seguente grafico:

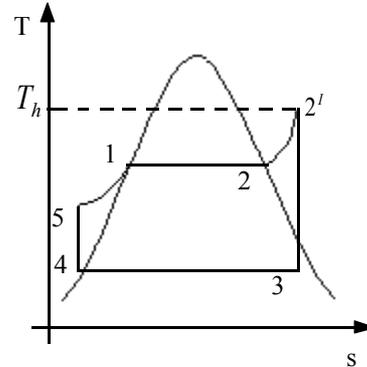
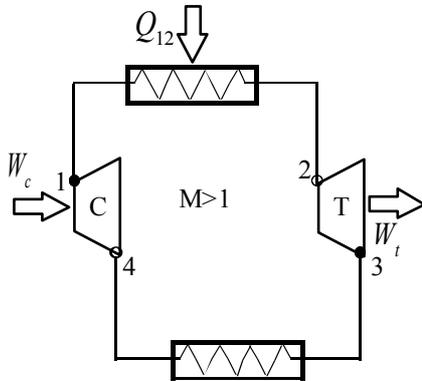


Come si può notare è stato rappresentato un ciclo di Carnot; vediamo ora quali sono i componenti pratici che mi permettono di realizzare un ciclo di questo tipo: nel passaggio dal punto 1 al punto 2 dobbiamo fornire al fluido il calore che gli permetterà di evaporare e quindi useremo uno scambiatore di calore (in particolare si utilizzerà un evaporatore o un generatore di vapore). Nel passaggio adiabatico 2→3 dobbiamo estrarre il lavoro di espansione e quindi verrà utilizzata una turbina; nel passaggio 3→4 dobbiamo cedere calore alla sorgente fredda utilizzando un altro scambiatore di calore (in questo caso sarà un condensatore). Osserviamo, tra l'altro, che nei punti 3 e 4 non abbiamo solo vapore o solo fluido perché tali punti si trovano all'interno della campana e quindi si avrà:

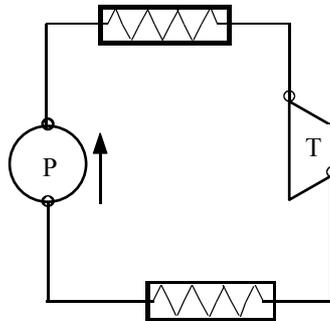
$$x_4 < x_3$$

ovvero la massa di vapore sarà minore nel punto 4 rispetto al punto 3. Per poter tornare dal punto 4 al punto 1 sarà poi necessario usare un compressore. Se siamo nella situazione di numero di Mach maggiore di 1, il grafico che schematizza il ciclo che abbiamo appena descritto è quello che vediamo nella prima immagine della pagina seguente; se, invece, il numero di Mach è inferiore ad 1, allora possiamo mantenere lo stesso disegno ma dobbiamo invertire i simboli di turbina e compressore. Quando una turbina interagisce con un fluido che non sia vapore saturo possono sorgere dei problemi: in particolare, le pale della turbina vengono erose piuttosto velocemente dall'interazione con le goccioline presenti, inoltre, quando sia presente del liquido, i compressori non funzionano assolutamente. Per risolvere questi due problemi sarà necessario modificare leggermente il ciclo fino ad ottenere quello mostrato nella seconda

immagine di questa pagina. Sfruttando tale immagine vediamo un riscaldamento isobaro che ci porta dal punto 2 al punto 2'; dal punto 2' al punto 3 si arriva grazie ad una turbina. Notiamo che la turbina porta il fluido in una situazione nella quale c'è una certa quantità di liquido: in effetti le turbine possono funzionare senza evidenti problemi anche con linee isotitolo pari allo 0,9. Vediamo inoltre che il punto 4 è stato spostato leggermente fuori dalla campana in modo da essere certi di avere solo liquido (ovviamente non si utilizzeranno dei compressori ma delle pompe che portano il fluido nel punto 5 dal quale si giunge al punto 1 attraverso una trasformazione isobara).



In condizioni subsoniche (ovvero quando $M < 1$) questo secondo ciclo (detto ciclo Rankine) può essere realizzato nel modo seguente:



Questo ciclo funziona veramente e quindi andiamo a considerare il bilancio dei lavori e dei calori dal quale si ottiene:

$$\sum W = \sum Q$$

ovvero:

$$W_t - W_p = Q_h - Q_c$$

Il rendimento del ciclo sarà dato dal lavoro estratto diviso per il calore fornito e quindi sarà:

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{W_t - W_p}{Q_h}$$

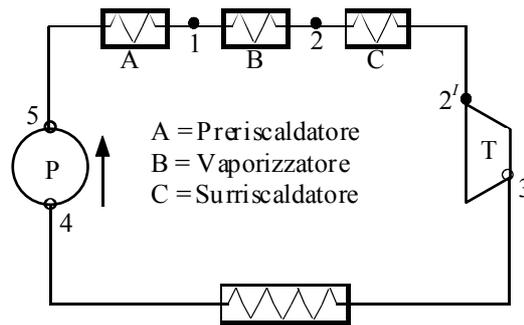
Per quanto invece riguarda la variazione di entropia osserviamo che, nel tratto $2 \rightarrow 2'$ c'è fornitura di calore con variazione di temperatura e una variazione di temperatura c'è anche nel tratto $5 \rightarrow 1$: in questi due tratti, quindi, c'è variazione di entropia. Il bilancio entropico fatto per il fluido ci porta ad osservare una produzione di entropia positiva dovuta alle irreversibilità; si avrà quindi:

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} - \frac{T_c S_p}{Q_h}$$

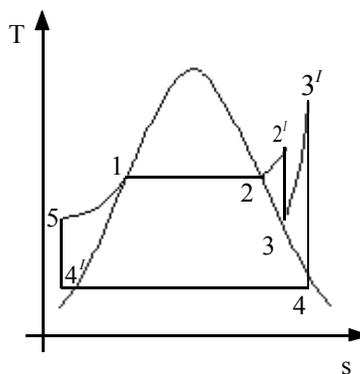
Dal punto di vista grafico il calore entrante è rappresentato dall'area che sottende la parte di grafico che esprime le trasformazioni $5 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 2'$; il calore ceduto è invece rappresentato dall'area che sottende la trasformazione $3 \rightarrow 4$. In effetti, per esprimere anche i punti $2'$ e 5 è necessario modificare il disegno precedente come si vede nella prima immagine della pagina seguente.

Vediamo ora come è possibile aumentare il rendimento. Una possibilità sarebbe quella di alzare la temperatura della sorgente calda, diminuire la temperatura della sorgente fredda ed ottimizzare il termine dovuto alla produzione di entropia. La massima temperatura della sorgente calda che possiamo utilizzare è la massima temperatura alla quale i macchinari resistono: considerando le pale delle turbine dobbiamo osservare che, anche ricoprendole di materiale ceramico, le massime temperature utilizzabili si aggirano sui 650°C . Per quanto riguarda, invece, la temperatura della sorgente fredda, i limiti sono dovuti alla capacità di raffreddamento, ci vogliono infatti, per esempio, grandi bacini d'acqua per poter raffreddare in modo ottimale. Un ulteriore limite è rappresentato dal tipo di fluido che viene utilizzato

e, in particolare, dalla pressione che quel particolare tipo di fluido richiede per condensare alle temperature che di solito si utilizzano (30° - 35°C).



Per quanto riguarda la potenza vediamo che questa aumenta qualora si riesca ad aumentare la superficie interna al ciclo; un modo per fare questo consiste nell'utilizzo dei risurriscaldatori. Con questo metodo si ottengono dei cicli come quello rappresentato nell'immagine seguente, nel quale la potenza è aumentata mentre il rendimento è ovviamente diminuito.



Dal punto di vista entalpico si avrà ora:

$$\begin{cases} Q_h = h_{2'} - h_5 \\ Q_c = h_4 - h_3 \end{cases}$$

e quindi:

$$\sum Q = h_{2'} - h_5 + h_4 - h_3$$

Il rendimento sarà allora:

$$\eta = \frac{h_{2'} - h_5 + h_4 - h_3}{h_{2'} - h_5}$$

Se i cicli avvengono a bassa pressione si avrà:

$$h_4 \cong h_5$$

in quanto la variazione di pressione dovuta alla pompa è trascurabile e quindi si avrà:

$$\eta = \frac{h_{2'} - h_3}{h_{2'} - h_5}$$

Dopo aver visto il risurriscaldamento vediamo un ciclo con rigenerazione del ciclo vapore; consideriamo dunque, per iniziare, il primo ciclo della pagina seguente. In tale ciclo osserviamo che, per poter tornare dal punto 5 al punto 1 sarà necessaria una fornitura di calore; tale calore lo possiamo prendere dal tratto 2→3 (in rosso); in questo modo un po' del fluido sul tratto 5→1 torna sulla linea critica; si riprende allora ancora del calore dal medesimo tratto 2→3 e si prosegue in questo modo con la rigenerazione. Uno schema che espliciti tale ciclo può essere quello rappresentato nella seconda immagine della pagina seguente. Per trovare i calori forniti ai miscelatori dovrò considerare le due seguenti relazioni:

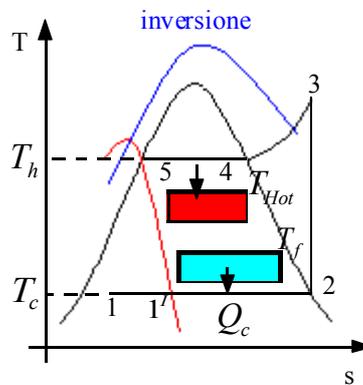
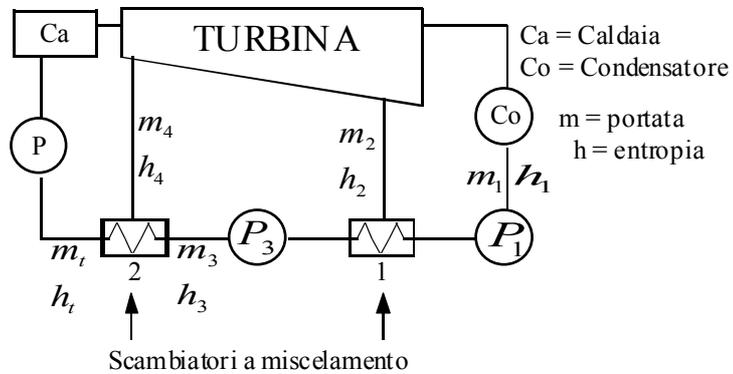
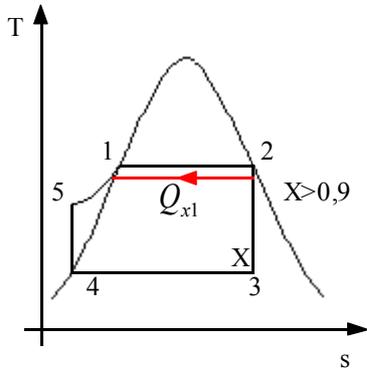
$$\begin{cases} m_3 h_3 = m_2 h_2 + m_1 h_1 \\ m_1 h_1 = m_3 h_3 + m_4 h_4 \end{cases}$$

Vediamo, infine, il frigorifero a vapore. Osserviamo innanzitutto che, facendo riferimento alla terza immagine della pagina seguente, il frigorifero viene raffreddato qualora al suo interno ci sia una temperatura maggiore della temperatura del fluido che evapora. La terza immagine della pagina seguente rappresenta il ciclo seguito da questo tipo di macchina.

Nella rappresentazione del ciclo vediamo le due condizioni affinché la macchina funzioni:

$$\begin{cases} T_{Hot} < T_h \\ T_f > T_c \end{cases}$$

Attraverso la descrizione di questa macchina possiamo comprendere il significato e l'utilizzo dei componenti del frigorifero domestico con il quale conviviamo.



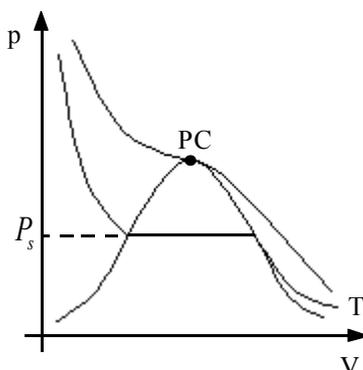
Come prima cosa il fluido, che avrà, come detto, una temperatura minore della temperatura di quanto è contenuto nel frigorifero, assorbe calore; questo avviene in una piastra di alluminio. A questo punto il fluido deve ovviamente smaltire il calore che ha assunto: possiamo notare come (trasformazione 2→3) il fluido venga compresso adiabaticamente per arrivare ad intersecare l'isobara uscente dalla temperatura più elevata; in seguito (trasformazione 3→4) si procede tramite una trasformazione isobara che prende il nome di desurriscaldamento. Il fluido cede ora calore all'esterno tramite la serpentina che troviamo sul retro della macchina (il frigorifero si comporta, per l'ambiente nel quale è immerso, come una pompa di calore). Per passare, poi, dal punto 5 al punto 1' si deve usare una trasformazione isoentalpica (in rosso nell'immagine) e si usa, a questo scopo, la valvola di laminazione che è un dispositivo che fa perdere pressione al fluido. Siccome la laminazione non è quasi-statica, l'isoentalpica sarebbe dovuta essere tratteggiata perché conosciamo solo il punto iniziale ed il punto finale della trasformazione. Si avrà:

$$\begin{cases} Q_h = h_3 - h_5 \\ Q_c = h_2 - h_{1'} \\ W = h_3 - h_2 \end{cases}$$

Siccome nei cicli frigoriferi i bilanci vengono fatti sfruttando l'entalpia, è forse più comodo utilizzare un diagramma (p,h).

Termodinamica di una miscela di gas. Umidità.

Iniziamo oggi ad occuparci delle miscele di gas e consideriamo una miscela composta da aria (azoto, ossigeno e gas nobili) e vapor d'acqua (si tratta, per esempio, della miscela coinvolta nella respirazione). Consideriamo il seguente grafico:



Da questo grafico vediamo che, ad una temperatura fissata T , c'è una ed una sola pressione di saturazione (indicata con il simbolo p_s) in corrispondenza della quale si ha liquido saturo e vapore saturo. Se siamo nel caso in cui:

$$p < p_s$$

il sistema sarà allo stato liquido mentre se si avesse:

$$p > p_s$$

allora il sistema sarebbe allo stato di vapore. Poniamoci ora invece nel caso in cui sia

$$p = p_s$$

Si può vedere che, in questa situazione, mantenendo costante la temperatura ma facendo variare la pressione si ha condensazione quando la pressione sale e vapore surriscaldato diminuendo la pressione. A questo punto possiamo anche accennare alla differenza tra stato di vapore e stato gassoso: una sostanza si dice allo stato di vapore qualora sia possibile riportarla allo stato liquido con una semplice compressione; il gas, invece, non può essere riportato allo stato liquido con una semplice compressione isoterma. La pressione di saturazione di una sostanza dipende dalla temperatura e ne è una funzione univoca; per il vapor d'acqua si avrà:

T [°C]	p_s [mmHg]
0	4,58
10	8,48
40	55,1
100	760

Ovviamente la pressione di saturazione è un sinonimo di tensione di vapore.

Dal punto di vista statistico la tensione di vapore dipende dal numero di molecole che si staccano dal liquido. Consideriamo ora il numero di moli di un sistema (pensando che tale sistema sia composto da due sostanze): date dunque le masse molari m_1 ed m_2 si avrà ovviamente che:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Pm_1}{Pm_2}$$

dove Pm sono i pesi molecolari. Vale inoltre la solita relazione:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{N_1 Pm_1}{N_2 Pm_2}$$

dove con M si indica il peso molecolare e con N il numero di moli. Definiamo ora le condizioni normali nelle quali si utilizza solitamente la miscela di cui ci stiamo occupando:

$$\left\{ \begin{array}{l} p = 101,325 kPa \\ T = 273 K \\ v = 22,414 \frac{l}{mol} \end{array} \right.$$

E' importante sottolineare che queste condizioni sono sostanzialmente diverse da quelle che prendono il nome di condizioni standard. Nella miscela che stiamo considerando, inoltre, abbiamo detto che è contenuta dell'aria; in effetti anche l'aria è di per se stessa una miscela. La composizione dell'aria secca è mostrata nella tabella seguente dove sono espresse le percentuali in volume e in massa molecolare:

	% Volume	Massa Molecolare
N_2	78,03	28,013
O_2	20,99	≈32
CO_2	0,03	≈44
Ar	0,94	39,95
H_2	0,01	2,016
Ne	0,0012	20
He	0,0004	4,003

Solitamente, però, si considera una composizione semplificata come la seguente:

	% Volume	% massa	Massa molare
N_2	79,1	76,8	28
O_2	20,9	23,1	32

Da questa tabella è facile ricavare che la massa molecolare media dell'aria è 28,97. Per conoscere quantitativamente una miscela bisogna conoscere tutti i numeri di moli ovvero quello che c'è nella relazione seguente:

$$n = \sum_i n_i$$

Definiamo poi come segue la frazione molare:

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

Se la miscela di gas si comporta come una miscela di gas perfetti (ciò significa che sia i diversi componenti che la miscela nel suo insieme si devono comportare come dei gas perfetti) allora vale la legge di Dalton secondo la quale la pressione di miscela di gas perfetti è uguale alla somma delle pressioni parziali dei componenti, ovvero, avendo due sole componenti (come nel caso semplificato dell'aria):

$$P = p_1 + p_2$$

Definiamo anche la pressione parziale come la pressione che un certo componente sviluppa in un certo volume nel caso che in quel certo volume tale componente sia da solo. Nel caso di una miscela di gas perfetti, dunque, vale sempre la formula generica

$$PV = nRT$$

ma valgono anche le analoghe formule relative ai singoli componenti:

$$p_i V = n_i RT$$

Facendo allora il rapporto tra queste due si ottiene:

$$\frac{p_i}{P} = \frac{n_i}{n}$$

Nelle prime due immagini della pagina seguente vediamo la situazione termodinamica dell'aria umida. Notiamo che a temperatura ambiente il vapore contenuto nell'aria è in condizione di grande rarefazione e quindi può essere considerato un gas perfetto. Nelle due immagini successive vediamo la stessa situazione riportata nel diagramma (T,S).

Per quanto riguarda l'entalpia dell'aria umida si avrà:

$$h = h_{aria\ secca} + h_{vapore}$$

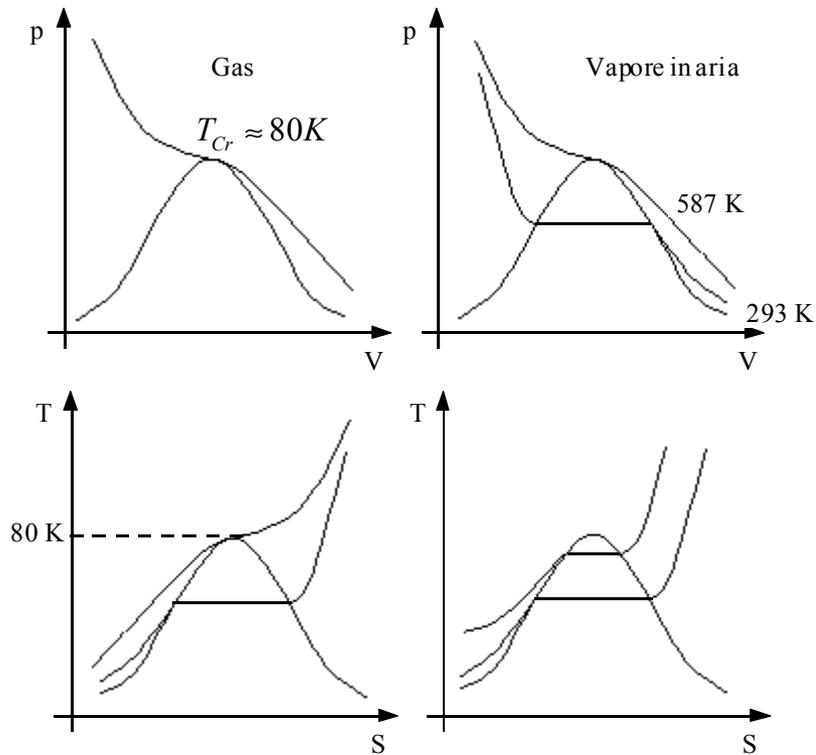
Questo però vale solo se il vapore d'acqua è presente in miscela solo allo stato di vapore e dunque quando le fasi sono omogenee; si avrà dunque:

$$\begin{cases} h_{aria\ secca} = c_p \Delta t \\ h_{vapore} = c_{p_v} \Delta t \end{cases}$$

dove siano:

$$\begin{cases} c_p = 1005 \frac{kJ}{kgK} \\ c_{pv} = 1819 \frac{kJ}{kgK} \end{cases}$$

Ci sono però casi nei quali le fasi non sono omogenee come ad esempio nel caso delle nebbie, nel caso di pioggia e nel caso di neve.



Vogliamo ora sapere quanto vapore può essere contenuto nell'aria: dobbiamo quindi definire il concetto di umidità. Si può parlare di umidità assoluta e di umidità relativa (quest'ultima è la nozione meteorologica). Iniziamo a definire l'umidità assoluta (X) che ci dice quanta acqua allo stato di vapore è contenuta in un kg di aria secca:

$$X = \frac{m_{vap}}{(1kg)_{aria\ secca}}$$

Solitamente l'unità di misura è il grammo su chilogrammo e non lo si considera (prevalentemente per motivi storici, un numero puro). Siccome stiamo parlando di due gas considerati ideali valgono le due seguenti relazioni:

$$\begin{cases} p_{vap} V = m_{vap} R_{vap} T & (1) \\ p_{aria} V = m_{aria} R_{aria} T & (2) \end{cases}$$

dove siano:

$$\begin{cases} R_{aria} = 287,62 \\ R_{vap} = 461,52 \end{cases}$$

Facendo dunque il rapporto tra le relazioni (1) e (2) si ottiene:

$$\frac{p_{vap}}{p_{aria}} = \frac{m_{vap}}{m_{aria}} \frac{R_{vap}}{R_{aria}}$$

ovvero:

$$\frac{p_{vap}}{p_{aria}} = X \frac{R_{vap}}{R_{aria}}$$

da cui si ricava, sfruttando i valori numerici prima dati:

$$X = 0,622 \frac{p_{vap}}{p_{aria}}$$

Sfruttiamo ora la legge di Dalton secondo la quale:

$$P_{Tot} = P_{vap} + P_{aria}$$

dalla quale si ricava:

$$P_{aria} = P_{Tot} - P_{vap}$$

L'espressione dell'umidità assume allora la seguente forma:

$$X = 0,622 \frac{P_{vap}}{P_{Tot} - P_{vap}}$$

Vediamo dunque che l'umidità assoluta varia con la pressione totale. Per quanto riguarda, invece, l'umidità relativa, questa non è altro che la percentuale di massa di vapore che si ha in rapporto a quella che si potrebbe avere in condizioni sature e viene dunque così definita:

$$\varphi = \frac{m_{vap}}{m_{vapsat}}$$

Esprimendo le masse che appaiono in quest'ultima relazione tramite le rispettive equazioni dei gas perfetti si ottiene:

$$\varphi = \frac{P_{vap}(T)}{P_{vapsat}(T)}$$

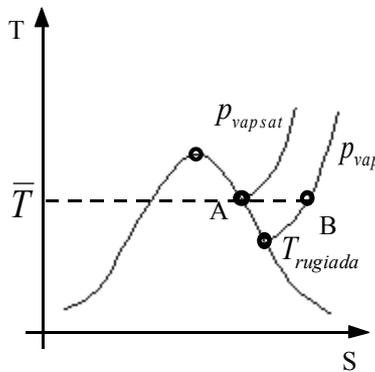
Moltiplicando tale relazione per 100 otteniamo l'umidità relativa percentuale. Dalla relazione precedente ricaviamo:

$$P_{vapsat}(T) = \varphi P_{vap}(T)$$

Il legame tra l'umidità assoluta e l'umidità relativa è dato, indifferentemente, dalle due seguenti relazioni:

$$\begin{cases} X = 0,622 \frac{\varphi P_{vapsat}(T)}{P_{Tot} - \varphi P_{vapsat}(T)} \\ \varphi = \frac{X P_{tot}}{P_{vapsat}(0,622 + X)} \end{cases}$$

Le condizioni di saturazione e di non saturazione si possono vedere sul grafico (T,S) seguente:

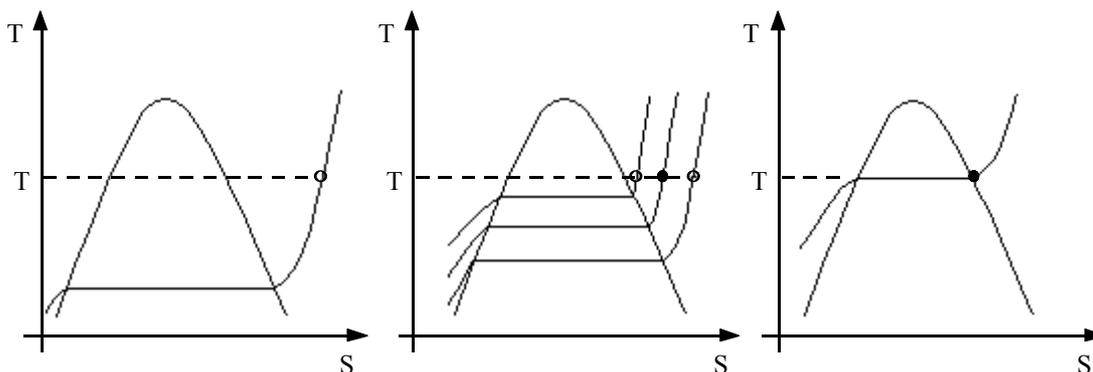


In quest'ultimo diagramma A rappresenta il punto di saturazione e B rappresenta una situazione di vapore surriscaldato; l'umidità relativa φ esprime la distanza tra il punto A e il punto B. Conoscendo la temperatura di saturazione (detta anche temperatura di bulbo secco) e la temperatura di rugiada (detta anche temperatura di bulbo umido) lo strumento detto Psicrometro riesce a valutare la quantità di vapore nell'aria. Utilizzando lo psicrometro si riesce a costruire un diagramma psicrometrico; lo stesso tipo di informazione viene dato dal diagramma di Mollier per l'aria umida. In questo tipo di diagramma (nel quale gli assi di riferimento non sono ortogonali) gli andamenti delle isoterme e delle isoentalpiche sono completamente diversi nelle due zone nelle quali il diagramma risulta suddiviso. Per l'aria umida possono esistere fasi omogenee e fasi eterogenee. Il diagramma di Mollier è più comodo da trattare perché presenta esplicitamente la curva di saturazione con $\varphi=1$.

Umidità.

Iniziando a parlare delle miscele avevamo accennato al fatto che una miscela esemplare è l'aria che respiriamo (che è appunto, una miscela di aria e vapor d'acqua), è allora interessante specificare quali sono le condizioni fisiologiche ideali che prevedono un'umidità relativa del 45% e una temperatura compresa tra i 20 e i 23°C.

Consideriamo ora un sistema mantenuto ad una certa temperatura T nel quale sia presente solo aria secca; introduciamo delle gocce di vapore fino ad arrivare alla condizione di saturazione (dal punto di vista pratico questo significa introdurre goccioline di liquido che subito evaporano). Una volta raggiunta la condizione di saturazione, tutto il liquido ulteriormente aggiunto non evaporerà. Dobbiamo osservare che, quando le goccioline evaporano, lo fanno sottraendo calore all'aria secca e quindi il sistema tenderebbe a raffreddarsi; per mantenere il sistema alla medesima temperatura sarà necessario aggiungere calore al sistema. Nella rappresentazione (T,S) l'evoluzione appena descritta di tale sistema si riassume con i tre grafici seguenti:



Vediamo ora la differenza tra la massa volumica dell'aria secca e la massa volumica dell'aria in presenza di vapore; definiamo prima di tutto la massa volumica come segue:

$$\rho = \frac{M}{V}$$

Nel caso dell'aria umida tale definizione si modifica come segue:

$$\rho = \frac{M_{aria} + M_{vap}}{V}$$

oppure, in termini di numero di moli:

$$\rho = \frac{N_{aria}Mm_{aria} + N_{vap}Mm_{vap}}{V} \quad (1)$$

Ricordiamo poi la relazione dei gas perfetti:

$$P_{aria}V = N_{aria}RT$$

dalla quale si ricava:

$$\frac{N_{aria}}{V} = \frac{P_{aria}}{RT}$$

Un discorso analogo ci permetterà allora di arrivare alla seguente relazione:

$$\frac{N_{vap}}{V} = \frac{P_{vap}}{RT}$$

Sostituendo allora queste due ultime relazioni nell'equazione (1) si ottiene:

$$\rho = Mm_{aria} \frac{P_{aria}}{RT} + Mm_{vap} \frac{P_{vap}}{RT} \quad (2)$$

Dalla relazione di Dalton

$$P = P_{aria} + P_{vap}$$

si ricava:

$$P_{aria} = P - P_{vap}$$

Combinando allora quest'ultima relazione con l'equazione (2) si ottiene:

$$\rho = Mm_{aria} \frac{(P - P_{vap})}{RT} + Mm_{vap} \frac{P_{vap}}{RT} = \frac{Mm_{aria}P}{RT} + \frac{P_{vap}}{RT} (Mm_{vap} - Mm_{aria})$$

ovvero:

$$\rho = \frac{Mm_{aria}P}{RT} - \frac{P_{vap}}{RT} (Mm_{aria} - Mm_{vap})$$

Ricordiamo ora la definizione di umidità relativa secondo la quale:

$$\varphi = \frac{P_{vap}}{P_{vapsat}}$$

Combinando dunque le ultime due relazioni scritte si ottiene:

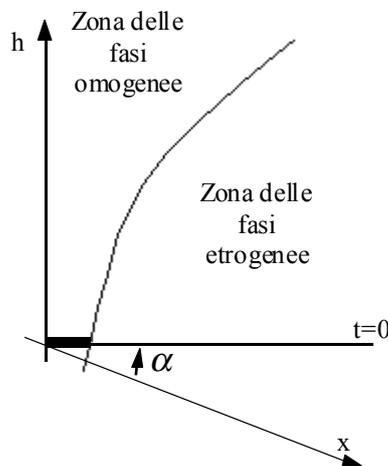
$$\rho = Mm_{aria} \frac{P}{RT} - \frac{\varphi P_{vapsat}}{RT} (Mm_{aria} - Mm_{vap})$$

Nel caso dell'aria secca, invece, molto più semplicemente, si ha:

$$\rho = Mm_{aria} \frac{P}{RT}$$

Confrontando allora la massa volumica dei due casi si osserva come, in presenza di vapore, la massa volumica diminuisca.

Occupiamoci ora dell'entalpia e, per fare questo, ci occupiamo del diagramma di Mollier per l'aria umida del quale vediamo uno schema molto semplificato qui di seguito:



Possiamo osservare da questo primo grafico come la zona delle fasi omogenee si prolunghi anche al di sotto degli zero gradi. Vediamo dunque l'entalpia per le fasi omogenee:

$$H = H_{aria} + H_{vap}$$

Riferendosi ad un singolo chilogrammo di aria secca si avrà:

$$h^* = h_{aria} + h_{vap}x$$

dove con x si indica la frazione di vapore per quella temperatura per un chilogrammo di aria secca. Solitamente i diagrammi sono riferiti alla temperatura del punto triplo dell'acqua, in questo modo si può sostanzialmente scrivere:

$$h^* = 1,005t + x(2501 + 1,805\bar{t})$$

Possiamo ora, fissata la temperatura, determinare la pendenza delle isoterme nella zona delle fasi omogenee; si avrà infatti:

$$\begin{cases} \frac{dh}{dx} = 2501 + 1,805\bar{t} & t > 0 \\ \frac{dh}{dx} = 2501 + 1,805\bar{t} & t < 0 \end{cases}$$

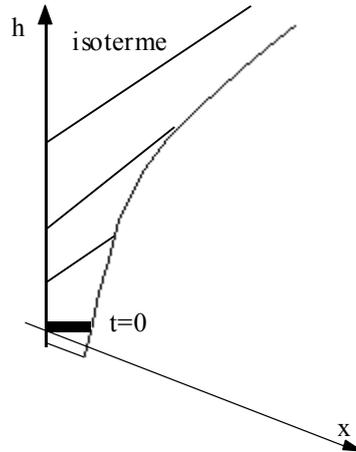
dove \bar{t} è la temperatura fissata. Il diagramma, come già accennato nella lezione precedente, è stato realizzato sfruttando assi non ortogonali tra di loro in modo che l'isoterma relativa agli zero gradi risulti perpendicolare all'asse delle ordinate. Valutiamo ora l'angolo α che appare nel disegno; in base a quanto appena detto si dovrà avere che:

$$\left. \frac{dh}{dx} \right|_{t=0} = 2501 = tg\alpha$$

dalla quale si ricava:

$$\alpha = \arctg(2501) \cong 89,97$$

Dal punto di vista grafico possiamo dunque fare riferimento al seguente diagramma:



Passiamo ora ad occuparci delle fasi eterogenee; in questo caso il bilancio entalpico è dato dalla seguente relazione:

$$H = M_{aria} h_{aria} + M_{vapsat} h_{vapsat} + M_{condensato} h_{condensato}$$

L'entalpia riferita ad un singolo chilogrammo di aria secca sarà invece:

$$h^* = h_{aria} + x_{vapsat} h_{vapsat} + \frac{M_{condensato}}{M_{aria}} h_{condensato} \quad (3)$$

Ricordiamo ora la definizione dell'umidità assoluta secondo la quale:

$$x = \frac{M_{acqua}}{M_{aria}} = \frac{M_{vapsat} + M_{liq}}{M_{aria}} = x_{sat} + \frac{M_{liq}}{M_{aria}}$$

questo, ovviamente, nel caso in cui si abbia temperatura positiva, in caso contrario non avrei del liquido ma del solido. Dall'ultima relazione scritta ricaviamo:

$$x - x_{sat} = \frac{M_{liq}}{M_{aria}}$$

Nel caso in cui la temperatura sia maggiore di zero si ha, ovviamente:

$$M_{liq} = M_{condensato}$$

e quindi, combinando le ultime due relazioni scritte con la relazione (3), si ottiene:

$$h^* = h_{aria} + x_{vapsat} h_{vapsat} + (x - x_{sat}) h_{condensato} \quad (4)$$

Quando il condensato è acqua (e quindi siamo in situazione di temperatura maggiore di zero), si avrà:

$$h_{condensato} = 4,186t \quad (5)$$

mentre quando il condensato è solido (e siamo quindi in situazione di temperatura minore di zero), si avrà:

$$h_{condensato} = -535 + 2,093t \quad (6)$$

dove il valore negativo di 353 prende il nome di entalpia di solidificazione. Nel caso in cui la temperatura è maggiore di zero, quindi, si combineranno le relazioni (4) e (5) e si otterrà:

$$h^* = 1,005t + x_{vapsat} 2501 + (x - x_{sat}) 4,186t = const + 4,186tx$$

Derivando quest'ultima relazione si ricava:

$$\left. \frac{dh}{dx} \right|_{t=\bar{t}} = 4,186\bar{t}$$

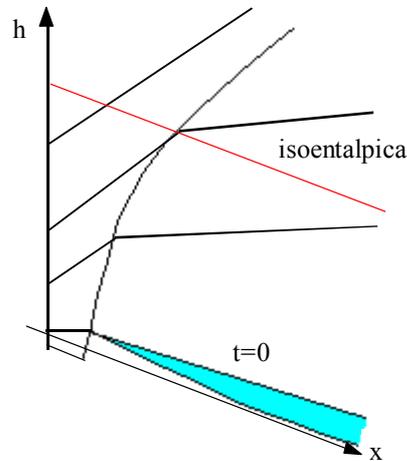
Dall'ultima relazione scritta vediamo che, se la temperatura scelta è nulla, la derivata si annullerà anch'essa (e questo è il motivo per il quale la linea corrispondente alla temperatura nulla è perpendicolare all'asse delle ordinate). Nel caso, invece, in cui la temperatura è minore di zero, la relazione (4) deve essere combinata con la relazione (6) e quindi si ottiene:

$$h^* = 1,005t + x_{vapsat} 2501 + (x - x_{sat})(-535 + 2,093t) = const + x(-535 + 2,093t)$$

dalla quale si ricava:

$$\left. \frac{dh}{dx} \right|_{t=\bar{t}} = -535 + 2,093\bar{t}$$

Vediamo allora che, quando la temperatura è minore di zero, si ottiene una derivata che non si annulla quando la temperatura tende a zero. Graficamente si ha dunque una situazione come quella rappresentata nell'immagine seguente:



A seconda quindi, che si arrivi allo zero da sopra o da sotto, si ha un'isoterma a zero gradi differente. Nella zona tra le due isoterme si possono avere diverse percentuali delle due fasi. La pressione di saturazione del vapore misurata rispetto al ghiaccio è minore di quella misurata rispetto al liquido a zero gradi e questo ci porta a due diversi valori di umidità relativa.