

FONDAMENTI DI ANALISI EXERGETICA

Gianni Comini, Giulio Croce e Stefano Savino

5 ottobre 2019

Prefazione

Nel linguaggio, nella tecnica e nella legislazione si fa comunemente riferimento a “consumi” di energia. In realtà, il primo principio della termodinamica stabilisce che la quantità totale di energia si conserva in tutte le trasformazioni, mentre il secondo principio stabilisce che, nelle stesse trasformazioni, si perde non la “quantità” ma la “qualità” dell’energia. Di conseguenza, per interpretare correttamente i processi energetici è essenziale misurare la qualità dell’energia.

La qualità di ogni forma di energia è data dalla sua capacità di produrre lavoro meccanico, e tale capacità viene definita “energia utilizzabile” o più sinteticamente “exergia”. Come esorta l’Unione Europea: “Think Exergy Not Energy”, ovvero: “Pensa all’ Exergia Non all’Energia” al fine di ridurre le irreversibilità che peggiorano la qualità dell’energia pur conservandone la quantità.

I processi irreversibili fanno parte della vita di tutti i giorni e tutti li riconoscono: nessuno si aspetta che il calore torni dall’ambiente alla tazzina di caffè, nessuno pensa che l’acqua tiepida uscita dal miscelatore del lavandino possa separarsi spontaneamente nelle due correnti calda e fredda, e nessuno ritiene che si possa mandare avanti una nave trasformando in lavoro l’energia interna dell’acqua su cui la nave galleggia. (In quest’ultimo caso, magari, qualche “blogger” particolarmente agguerrito potrebbe avere opinioni diverse scaricabili da Internet).

In termini più tecnici e condivisi, comunque, possiamo affermare che i tutti i processi di trasformazione devono essere analizzati sulla base di due bilanci: uno basato sul primo principio e, quindi, sulle quantità di energia, e l’altro basato su una nuova grandezza, l’exergia legata alla qualità delle energie in gioco. Infatti, i rendimenti di primo principio danno informazioni sulle sole “perdite” di energia (intese come dispersioni nell’ambiente) e non forniscono informazioni sufficienti a scegliere tra diverse tipologie di impianti. Una volta scelta la tipologia poi, i bilanci di primo principio non forniscono indicazioni sui componenti di impianto suscettibili di miglioramento.

Viceversa i rendimenti di secondo principio, basati sui bilanci di exergia, tengono conto delle perdite di qualità delle energie in gioco e identificano sia le perdite

globali sia le perdite che si hanno in ciascun componente di impianto. Di conseguenza, l'analisi exergetica fornisce indicazioni preziose sulle strade da seguire per l'ottimizzazione dei singoli impianti e di tutti i loro componenti.

In questo quadro, nella maggior parte dei testi di Termodinamica il concetto di exergia viene introdotto seguendo l'approccio tradizionale, ovvero mostrando come i bilanci di energia (primo principio) e di entropia (secondo principio) possano essere combinati per arrivare ai bilanci di una nuova grandezza: l'exergia (o energia utilizzabile). Successivamente, viene spiegato come l'exergia consenta il confronto tra le diverse forme di energia sulla base della loro convertibilità in lavoro meccanico e come, di conseguenza, porti a definire rendimenti "exergetici" capaci di evidenziare le perdite di convertibilità in lavoro meccanico delle energie in gioco.

L'esperienza didattica, tuttavia, ha mostrato come l'approccio tradizionale, pur ineccepibile da un punto di vista termodinamico, non sia quello più adatto ad un corso introduttivo all'analisi exergetica. In armonia con questo obiettivo didattico, nel seguito ci si è proposti di reintrodurre, da un punto di vista ingegneristico, i concetti di exergia e di rendimento exergetico dimostrando, nel contempo, come tali concetti scaturiscano dall'analisi delle applicazioni industriali, e non richiedano di addentrarsi "a priori" in derivazioni termodinamiche troppo dettagliate. In particolare:

- Il primo capitolo mette in evidenza i limiti ingegneristici delle analisi di primo principio e la necessità di definire una nuova grandezza: l'exergia, od energia utilizzabile, che tenga conto della qualità delle energie in gioco. Sulla base dei bilanci di exergia si definiscono poi i rendimenti di secondo principio per i sistemi chiusi ed i aperti, e si presentano diversi esempi di applicazione per dimostrare l'utilità pratica delle analisi exergetiche.*
- Il secondo capitolo si occupa dell'energia utilizzabile dei combustibili e definisce razionalmente il "potere exergetico" di un combustibile. A differenza del "potere calorifico", misurabile sperimentalmente, il "potere exergetico" presuppone la conoscenza delle composizioni chimiche di reagenti e prodotti e, di conseguenza, può essere stimato solo quando la composizione chimica del combustibile è nota. D'altra parte, se la composizione è nota anche il potere calorifico può essere stimato per via teorica sulla base dei calori di formazione (tabulati) delle sostanze che partecipano alla combustione. La determinazione sperimentale dei poteri calorifici rimane, comunque, la procedura di elezione in tutte le situazioni con risvolti economici e giuridici come, ad esempio, la fatturazione del gas naturale sulla base del suo potere calorifico superiore contrattuale.*

-
- *Il terzo capitolo mostra come, una volta noti i poteri calorifici e i poteri exergetici dei combustibili, sia possibile definire razionalmente i rendimenti di primo e di secondo principio dei più comuni processi di combustione. In tale contesto, si osserva che i rendimenti globali di primo e secondo principio degli impianti termici motori coincidono, anche se all'interno di tali impianti hanno luogo processi di combustione. Negli impianti, infatti, la somma delle perdite termiche coincide con la somma delle perdite dovute alle irreversibilità: quelle che cambiano sono le distribuzioni delle perdite stesse. Queste considerazioni sono esemplificate dalle analisi di due impianti tradizionali a ciclo diretto semplice: uno a gas basato sul ciclo Joule, ed uno a vapore basato sul ciclo Rankine. In questo modo si evince che negli impianti a gas si hanno perdite significative di exergia nello scarico diretto dei fumi nell'atmosfera all'uscita della turbina, mentre negli impianti a vapore la perdita di exergia nel condensatore è trascurabile, ma è importante la distruzione di exergia nella combustione. Da qui l'idea di passare ad un impianto a ciclo combinato gas-vapore nel quale la fase di combustione è riservata al ciclo a gas, mentre lo scarico di calore in ambiente ha luogo nel ciclo a vapore.*

Il volume completa con le analisi exergetiche il precedente: "Fondamenti Termodinamici dell'Energetica" nel quale, per brevità, ci si era limitati alle analisi energetiche dedicando un solo capitolo all'introduzione tradizionale del concetto di exergia. Il volume, inoltre, tratta in maniera approfondita gli aspetti teorici dell'energetica e costituisce quindi un'ottima introduzione allo studio degli argomenti applicativi ai quali è dedicato "Energetica Generale". Pertanto il volume va considerato un sussidio didattico ideale in tutti i casi in cui l'insegnamento della Termodinamica possa essere completato da quello dell'Energetica.

Udine, luglio 2019

Gianni Comini, Giulio Croce e Stefano Savino

Indice

1	Exergia e qualità dell'energia	1
1.1	INTRODUZIONE	1
1.2	RENDIMENTI DI PRIMO PRINCIPIO	2
1.2.1	Limiti delle analisi di primo principio	3
1.3	DEFINIZIONE DI EXERGIA	12
1.4	EXERGIE DI TIPO TERMOMECCANICO	14
1.4.1	Exergia del calore	15
1.4.2	Exergia di una massa	18
1.4.3	Exergia di una corrente fluida	24
1.5	BILANCI DI EXERGIA	31
1.5.1	Bilancio di exergia per un sistema chiuso	31
1.5.2	Bilancio di exergia per un sistema aperto	34
1.5.3	Distruzione di exergia negli scambi termici irreversibili	38
1.6	RENDIMENTI DI SECONDO PRINCIPIO	40
1.6.1	Agitatore meccanico	41
1.6.2	Mescolamento adiabatico	45
1.6.3	Scambiatori a superficie	49
1.6.4	Cicli diretti bitermici	51
1.6.5	Cicli inversi bitermici	53
1.6.6	Organi di laminazione	56
1.6.7	Espansori e compressori	57
1.7	CONCLUSIONI	62
2	Exergia dei combustibili	63
2.1	INTRODUZIONE	63
2.2	RICHIAMI DI TERMODINAMICA CHIMICA	64
2.2.1	Entalpia di formazione	67
2.2.2	Legge di Hess	69
2.2.3	Calcolo dei poteri calorifici	72
2.2.4	Calcolo dei calori di reazione	74

INDICE

2.2.5	Entropia assoluta	76
2.3	POTERE EXERGETICO DEI COMBUSTIBILI	78
2.4	ENTALPIA LIBERA DI GIBBS	84
2.4.1	Entalpia libera di formazione	87
2.4.2	Spontaneità delle reazioni chimiche	89
2.4.3	Variazione di $\Delta\bar{g}$ con la temperatura	90
2.5	CONCLUSIONI	91
3	Applicazioni impiantistiche	93
3.1	INTRODUZIONE	93
3.2	RENDIMENTI DEI PROCESSI DI COMBUSTIONE	94
3.2.1	Rendimenti di caldaie e generatori di vapore	96
3.2.2	Rendimenti delle camere di combustione	102
3.2.3	Rendimenti degli impianti termici motori	105
3.3	IMPIANTO CON TURBINA A GAS	107
3.3.1	Analisi dei componenti dell'impianto turbogas	108
3.3.2	Rappresentazione grafica delle perdite nel ciclo Joule	115
3.4	IMPIANTO CON TURBINA A VAPORE	118
3.4.1	Analisi dei componenti dell'impianto a vapore	118
3.4.2	Rappresentazione grafica delle perdite nel ciclo Rankine	125
3.5	IMPIANTO A CICLO COMBINATO GAS-VAPORE	128
3.5.1	Analisi a blocchi dei cicli combinati	129
3.5.2	Diagrammi (T, q)	131
3.5.3	Generatori di vapore a recupero	133
3.5.4	Analisi energetica ed exergetica di un impianto a ciclo combinato	135
3.6	CONCLUSIONI	146
	Bibliografia	149

Nomenclatura

A	exergia di un sistema chiuso [kJ]
a	exergia specifica di un sistema chiuso [kJ/kg]
c	calore specifico [kJ/(kg K)]
c_p	calore specifico a pressione costante [kJ/(kg K)]
\bar{c}_p	calore specifico molare a pressione costante [kJ/(kmol K)]
c_v	calore specifico a volume costante [kJ/(kg K)]
\bar{c}_v	calore specifico molare a volume costante [kJ/(kmol K)]
E_Q	exergia associata allo scambio termico [kJ]
E_w	energia cinetica [kJ]
E_z	energia potenziale [kJ]
e	exergia specifica in un sistema aperto [kJ/kg]
e_c	potere exergetico specifico di un combustibile [kJ/kg]
\bar{e}_c	potere exergetico molare di un combustibile [kJ/kmol]
e_Q	exergia specifica associata allo scambio termico [kJ/kg]
e_w	energia cinetica specifica [kJ/kg]
e_z	energia potenziale specifica [kJ/kg]
f	energia libera specifica di Helmotz [kJ/kg]
g	accelerazione di gravità [m/s ²]
	energia libera specifica di Gibbs [kJ/kg]
\bar{g}	energia libera molare di Gibbs [kJ/kmol]
H	entalpia [kJ]
H_i	potere calorifico inferiore [kJ/kg]
\bar{H}_i	potere calorifico inferiore molare [kJ/kmol]
H_s	potere calorifico superiore [kJ/kg]
\bar{H}_s	potere calorifico superiore molare [kJ/kmol]
h	entalpia specifica [kJ/kg]
\bar{h}	entalpia specifica molare [kJ/kmol]
k	rapporto tra i calori specifici a pressione ed a volume costante
L	lavoro specifico [kJ/kg]
\hat{L}	lavoro [kJ]
M	massa molare [kg/kmol]

NOMENCLATURA

m	massa [kg]
m_a^*	(massa aria)/(massa combustibile)
m_{fu}^*	(massa fumi umidi)/(massa combustibile)
\dot{m}	portata massica [kg/s]
n	numero di moli [kmol]
P	potenza [kW]
p	pressione [kPa]
Q	quantità di calore per unità di massa [kJ/kg]
\dot{Q}	quantità di calore [kJ]
\bar{Q}	quantità di calore per chilomole [kJ/kmol]
q	flusso termico [kW]
R	costante di un gas [kJ/(kg K)]
r	calore di vaporizzazione e condensazione [kJ/kg]
S	entropia [kJ/K]
\dot{S}_{irr}	produzione di entropia [kW/K]
s	entropia specifica [kJ/(kg K)]
\bar{s}	entropia specifica molare [kJ/(kmol K)]
T	temperatura assoluta [K]
\bar{T}	valore medio della temperatura assoluta [K]
t	temperatura relativa [°C]
U	energia interna [kJ]
u	energia interna specifica [kJ/kg]
\bar{u}	energia interna specifica molare [kJ/kmol]
V	volume [m ³]
v	volume specifico [m ³ /kg]
\bar{v}	volume specifico molare [m ³ /kmol]
y	frazione molare
z	coordinata verticale [m]
ϵ	coefficiente di effetto utile di un ciclo frigorifero
ϵ'	coefficiente di effetto utile di un ciclo a pompa di calore
ϕ	fattore di Carnot
η_I	rendimento di primo principio
η_{II}	rendimento exergetico o di secondo principio
η_{ic}	rendimento isoentropico di compressione
η_{ie}	rendimento isoentropico di espansione
π	perdita [kJ]
π_I	perdita energetica [kJ]
π_{II}	perdita exergetica [kJ]
Π	perdita adimensionale

Π_I	perdita adimensionale energetica
Π_{II}	perdita adimensionale exergetica
ρ	densità [kg/m ³]
ϑ	tempo [s]

Apici

+	lavoro (potenza) ottenuti - calore (flusso termico) forniti
-	lavoro (potenza) forniti - calore (flusso termico) ottenuti
*	riferito alla chilomole di combustibile - valore adimensionale
0	valore di riferimento

Pedici

<i>a</i>	riferito alle condizioni ambiente - riferito all'aria
<i>c</i>	combustibile - caldo - compressione
<i>e</i>	entrante - espansione
<i>F</i>	formazione
<i>f</i>	finale - fumi - freddo
<i>fu</i>	fumi umidi
<i>i</i>	iniziale
<i>imp</i>	impianto
<i>irr</i>	irreversibile
<i>is</i>	isoentropico
<i>liq</i>	riferito alla fase liquida
<i>m</i>	miscela
<i>n</i>	netto
<i>R</i>	reazione
<i>rev</i>	reversibile
<i>t</i>	totale
<i>u</i>	uscente
<i>vap</i>	riferito alla fase vapore
<i>w</i>	riferito all'acqua
0	valore di riferimento

Capitolo 1

Exergia e qualità dell'energia

1.1 INTRODUZIONE

Nella maggior parte dei testi di Termodinamica, il concetto di exergia viene introdotto seguendo l'approccio tradizionale. In armonia con tale approccio, il Capitolo 12 del testo "Fondamenti Termodinamici dell'Energetica (FTE)" aveva mostrato come i bilanci di energia (primo principio) e di entropia (secondo principio) potessero essere combinati per arrivare ai bilanci di una nuova grandezza: l'exergia (o energia utilizzabile). Successivamente, si era evidenziato come tale grandezza consentisse il confronto tra le diverse forme di energia sulla base della loro convertibilità in lavoro meccanico e come, di conseguenza, portasse a definire rendimenti "exergetici" capaci di evidenziare le perdite di convertibilità ovvero, in ultima analisi, di "qualità" delle energie in gioco.

L'esperienza didattica ha, tuttavia, mostrato come l'approccio tradizionale, pur ineccepibile da un punto di vista termodinamico, non sia quello più adatto ad un corso introduttivo all'analisi exergetica di cicli e processi. Per tale analisi, infatti, è più importante avere ben presenti i motivi che, per le stesse applicazioni, portano a definire due rendimenti diversi: uno basato sui bilanci di primo principio e, quindi, solo sulle quantità di energia, e l'altro basato sui bilanci di una nuova grandezza, l'exergia, legata anche alla qualità delle energie in gioco attraverso la considerazione dei bilanci di secondo principio. Come verrà meglio evidenziato nel seguito, i rendimenti di primo principio danno informazioni sulle sole perdite di energia (intese come dispersioni di energia nell'ambiente) e, di conseguenza, non forniscono informazioni sufficienti a scegliere tra diverse tipologie di impianto e, una volta scelta la tipologia, non forniscono indicazioni sui componenti di impianto suscettibili di ottimizzazione. Viceversa i rendimenti di secondo principio, basati sui bilanci di exergia, tengono conto anche delle perdite di qualità delle energie in gioco e identificano sia le perdite globali sia le perdite che si hanno in ciascun componente di impianto. Quindi, l'a-

analisi exergetica è in grado di fornire indicazioni preziose sulle strade da seguire per l'ottimizzazione dei singoli impianti e dei loro componenti.

In armonia con questi nuovi obiettivi didattici, nel seguito di questo capitolo ci si propone di reintrodurre, da un punto di vista ingegneristico, i concetti di exergia e di rendimento exergetico dimostrando, nel contempo, come tali concetti scaturiscano dall'analisi delle applicazioni industriali, e non richiedano di addentrarsi "a priori" in derivazioni termodinamiche troppo dettagliate.

1.2 RENDIMENTI DI PRIMO PRINCIPIO

Il primo principio della termodinamica implica la conservazione dell'energia totale. Infatti, gli scambi di calore, lavoro e di ogni forma di energia trasportata da masse in movimento hanno, necessariamente, segno opposto, e, quindi, si compensano tra sistema ed esterno (essendo forniture per l'uno e cessioni per l'altro, o viceversa). Di conseguenza, l'energia totale dell'insieme costituito da sistema ed esterno, ovvero da quello che si intende per "universo termodinamico", non può essere né distrutta né creata ma solo convertita da una forma all'altra. I bilanci di energia ed i rendimenti di conversione, o di primo principio, si basano su questa equivalenza contabile e, come tali, sono facili da capire essendo tutti definiti da relazioni del tipo

$$\eta_I = \frac{\text{energia ottenuta}}{\text{energia fornita}} = 1 - \frac{\text{perdita di energia}}{\text{energia fornita}} \quad (1.1)$$

dove i termini sono presi in valore assoluto. Nella (1.1), per energia fornita s'intendono

- le quantità di calore positive, ovvero fornite
- le quantità di lavoro negative, ovvero fornite, prese in valore assoluto, e
- le differenze positive, entranti meno uscenti, tra i flussi di entalpia, energia potenziale ed energia cinetica.

Simmetricamente, per energia ottenuta s'intendono

- le quantità di calore negative, ovvero cedute, prese in valore assoluto,
- le quantità di lavoro positive, ovvero cedute, e
- le differenze positive, uscenti meno entranti, tra i flussi di entalpia, energia potenziale ed energia cinetica.

Le perdite sono pari, evidentemente, alla differenza tra quanto si fornisce e quanto si ottiene e s'identificano con le sole dispersioni d'energia verso l'ambiente esterno. I rendimenti di primo principio non risentono, invece, della presenza di irreversibilità poiché, ad esempio, gli attriti trasformano energie meccaniche in quantità, contabilmente uguali, di energie termiche, mentre gli scambi termici con differenze di temperatura finite non distruggono energie termiche ma rendono disponibile le stesse quantità di energia a temperature più basse.

Ovviamente considerazioni analoghe, non ripetute per brevità, possono essere riferite ai bilanci di energia espressi in termini di flussi termici, potenze e flussi energetici.

1.2.1 Limiti delle analisi di primo principio

Prima di tutto si può osservare che la mancata distinzione tra le diverse forme di energia, implicita nel primo principio, porta a contraddizioni già nel linguaggio comune. Ad esempio, non si dovrebbe mai parlare di "consumo di energia" poiché il primo principio stabilisce che la quantità totale di energia si conserva. Quello che si definisce "consumo" è, in realtà, l'impiego di risorse energetiche non rinnovabili (come i combustibili fossili) che, essendo caratterizzate da una elevata intensità energetica, possono bruciare ad alta temperatura nei motori e negli impianti per produrre lavoro, energia elettrica e/o calore. Al contrario, nessuno pensa (o, meglio, dovrebbe pensare) a produrre un qualche effetto utile impiegando le immense quantità di energia termica disponibili a temperatura ambiente. Da tutto ciò si evince che già il senso comune sottintende una gerarchia di qualità tra le diverse forme di energia.

A sua volta, e in modo burocraticamente autorevole, il Ministero per lo Sviluppo Economico nel Bilancio Energetico Nazionale (BEN) distingue tra i consumi dei diversi tipi di energia primaria. Nel BEN, infatti, si contabilizzano direttamente i consumi delle energie chimiche dei combustibili fossili mentre si rivalutano, moltiplicandoli per un "equivalente termico" pari a 2,558, i consumi di energia elettrica importata o prodotta con fonti rinnovabili (idrauliche, geotermiche, eoliche e solari fotovoltaiche). L'equivalente termico deriva dall'equiparazione nel BEN di 1 chilowattora (= 860 chilocalorie di energia elettrica) a 2.200 chilocalorie di energia chimica dei combustibili secondo, appunto, il rapporto di conversione

$$2200 \frac{\text{kcal}}{\text{kWh}} = \frac{2200}{860} \frac{\text{kcal}}{\text{kcal}_{\text{elt}}} = 2,558$$

Di fatto, ciò implica considerare "consumo di energia primaria elettrica", la quantità di calore che dovrei spendere per produrre la stessa quantità di energia elettrica

bruciando combustibili fossili con un rendimento convenzionale di trasformazione

$$\eta_I = \frac{\text{energia elettrica ottenuta}}{\text{energia fornita dal combustibile}} = \frac{860}{2200} \cong 0,39 = 39\% \quad (1.2)$$

che, un tempo, era pari all'efficienza media della produzione termoelettrica in Italia. (In realtà, attualmente, l'efficienza media è pari a 0,46). Pertanto, il BEN impiega un equivalente non corretto e derivato da una scelta arbitraria di un processo di riferimento: la combustione dei fossili. Sarebbe molto più razionale, invece, dare una definizione di qualità dell'energia fondata sui soli principi della termodinamica, senza impiegare numeri empirici ed approssimativi, dipendenti dalle tecnologie correnti.

Anche l'uso dei rendimenti di primo principio conduce a risultati non sempre affidabili, soprattutto quando si tratti di stabilire graduatorie di merito tra diverse tecnologie impiantistiche. Si faccia riferimento, ad esempio, alla Tabella 1.1 nella quale sono riportati valori rappresentativi dei rendimenti di primo principio per tre impianti di conversione dell'energia che utilizzano il gas naturale come combustibile. Dall'esame dei dati in tabella, non integrato da ulteriori considerazioni, si arriverebbe alla conclusione assurda che le caldaie degli impianti di riscaldamento sono più efficienti delle centrali termoelettriche a ciclo combinato e degli impianti di cogenerazione di elettricità e calore. Evidentemente l'errore deriva dal fatto che il rendimento di primo principio non tiene conto della diversa qualità dei "prodotti" elettricità e calore. Viceversa il senso comune o, se vogliamo, il "mercato" assegnano valori economici alquanto diversi allo stesso numero di chilowattora [kWh], o megajoule [MJ], elettrici e termici. Nessuna azienda energetica titolare di un impianto di cogenerazione, ad esempio, vende allo stesso prezzo unitario l'elettricità e il calore.

Infine va rilevato che, nemmeno all'interno di una stessa categoria di cicli e trasformazioni, l'applicazione dei rendimenti di primo principio fornisce informazioni soddisfacenti, almeno per quanto riguarda le vie da seguire nei processi di ottimizzazione. Ciò risulta chiaramente dall'esame delle situazioni descritte nel seguito che sono tipiche, rispettivamente, dei cicli diretti, dei cicli inversi per la produzione del

Tabella 1.1: Valori rappresentativi dei rendimenti di primo principio per alcune tipologie di impianti energetici.

Tipologia	Rendimento di primo principio
Centrale termoelettrica a ciclo combinato	55%
Caldaia impianto di riscaldamento	90%
Cogenerazione elettricità e calore	80%

calore (ovvero dei cicli a pompa di calore) e delle espansioni adiabatiche nelle turbine a vapore e a gas.

Cicli diretti. Per i cicli diretti bitermici che si svolgono tra una temperatura calda T_c e una temperatura fredda T_f , le analisi di primo principio conducono alla ben nota disuguaglianza di Carnot

$$\eta_I = \frac{P^+}{q^+} = \frac{q^+ - |q^-|}{q^+} = 1 - \frac{|q^-|}{q^+} \leq \eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (1.3)$$

dove, con riferimento alla Fig. 1.1, P^+ è la potenza ottenuta, q^+ è il flusso termico fornito e q^- è il flusso termico ceduto all'esterno (che, nell'ottica del primo principio, rappresenta l'unica "perdita"). Nel caso dei normali cicli diretti, la fornitura e la cessione del calore non hanno luogo a temperatura costante, ma la relazione (1.3) può essere ancora utilizzata purché il valore limite del rendimento venga espresso nella forma

$$\eta_I \leq 1 - \frac{\bar{T}_f}{\bar{T}_c} \quad (1.4)$$

dove \bar{T}_c e \bar{T}_f sono opportune medie, rispettivamente, delle temperature di fornitura e cessione del calore. Nel caso di un ciclo Rankine a vapore saturo, ad esempio, si ha la situazione illustrata in Fig. 1.2 dove la temperatura \bar{T}_f è quella dell'isoterma $\overline{41}$ mentre la temperatura \bar{T}_c è quella dell'ordinata di compenso della trasformazione $\overline{23}$.

L'espressione (1.4) mette in evidenza come il rendimento di primo principio dipenda fortemente sia dalla temperatura \bar{T}_c alla quale il flusso termico q^+ viene for-

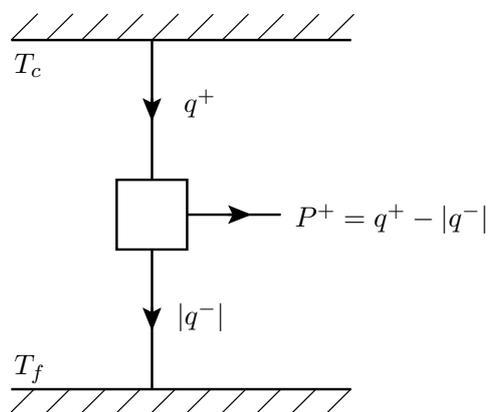


Figura 1.1: Rappresentazione schematica di un ciclo diretto bitermico.

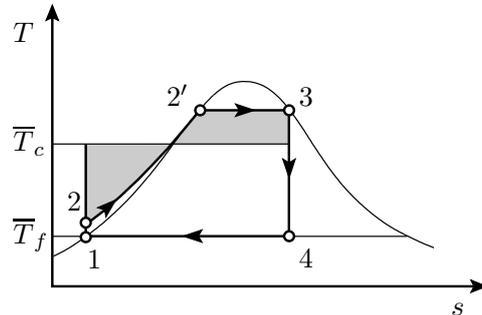


Figura 1.2: Temperatura di compenso \bar{T}_c per un ciclo Rankine a vapore saturo.

nito, sia dalla temperatura \bar{T}_f alla quale il flusso termico q^- viene ceduto. Pertanto, indipendentemente dalle capacità del progettista, un ciclo Rankine che sfrutta una sorgente a temperatura non molto elevata (tipicamente un ciclo geotermico) non potrà mai raggiungere rendimenti elevati come quelli di un ciclo Rankine che sfrutta il calore generato da processi di combustione. Per analoghi motivi termici, uno stesso ciclo è caratterizzato da rendimenti di primo principio più elevati in zone climatiche fredde o d'inverno, quando la temperatura minima è più bassa, piuttosto che in zone climatiche calde o d'estate, quando la temperatura minima è più alta. Invece:

- sarebbe auspicabile disporre di un rendimento che desse una misura della qualità del ciclo, quantificando le possibilità di miglioramento reali al netto delle caratteristiche delle sorgenti calda e fredda sulle quali il progettista non può intervenire.

Si può osservare ancora che, in base alla (1.4), l'aumento della temperatura \bar{T}_f gioca un ruolo solo negativo sul rendimento di primo principio in quanto aumenta il rapporto \bar{T}_f/\bar{T}_c . Le analisi di primo principio, infatti, non tengono conto delle possibilità di riutilizzo del flusso termico q^- scaricato all'esterno. Di conseguenza pongono sullo stesso piano, ad esempio, un impianto termoelettrico a vapore e un impianto turbogas se sono caratterizzati dallo stesso rendimento $\eta_I = 35\%$, in quanto entrambi cedono all'esterno il 65% del calore ricevuto (essendo $|q^-|/q^+ = 0,65$ per entrambi). L'impianto a vapore, tuttavia, scarica il 10% del calore ricevuto al camino a una temperatura compresa tra i 100 e i 200°C (a seconda del rischio di condensa acida), e il restante 55% al condensatore a una temperatura di 40°C circa. L'impianto a turbogas, invece, scarica interamente al camino il 65% del calore ricevuto a una temperatura compresa tra i 450 e i 550°C. Nel primo caso, quindi, le possibilità di riutilizzo del calore ceduto all'esterno sono pressoché nulle a causa della temperatura

troppo bassa al condensatore e del rischio di condensa acida al camino. Nel secondo caso, al contrario, vi è la possibilità di inserire a valle un ciclo a vapore alimentato dai fumi caldi e innalzare così oltre il 50% il rendimento del ciclo combinato risultante. Pertanto:

- sarebbe auspicabile disporre di un rendimento che tenesse conto della qualità del calore scaricato assegnando un valore più elevato al calore ad alta temperatura, ancora utilizzabile, rispetto al calore a bassa temperatura, ormai completamente sfruttato.

Cicli inversi per la produzione di calore. I cicli di questo tipo sono comunemente definiti "a pompa di calore" e, nelle analisi di primo principio, le loro prestazioni vengono valutate in termini di coefficiente di effetto utile ϵ' . Con riferimento alla schematizzazione di Fig. 1.3, che rappresenta la situazione molto comune di una pompa di calore utilizzata per il riscaldamento ambientale, il coefficiente di effetto utile può venire espresso come

$$\epsilon' = \frac{|q^-|}{|P^-|} = \frac{q^+ + |P^-|}{|P^-|} = 1 + \frac{q^+}{|P^-|} \quad (1.5)$$

dove $|q^-|$ è il flusso termico ceduto al locale da riscaldare, $|P^-|$ è la potenza, generalmente elettrica, spesa per azionare l'apparecchiatura, e q^+ è il flusso termico gratuito prelevato, di solito, dall'ambiente esterno. In termini pratici ciò significa, ad esempio, che con $\epsilon' = 3$ si spende 1 kilowatt di potenza elettrica per ottenere 3 kilowatt di flusso termico utile, dei quali 2 provengono dall'ambiente esterno e 1 dalla

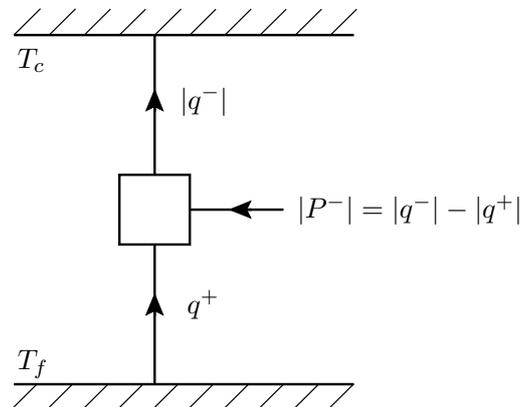


Figura 1.3: Rappresentazione schematica di un ciclo a pompa di calore bitermico.

conversione della potenza elettrica in calore. In base alla definizione (1.5), il limite inferiore del coefficiente di effetto utile è 1 (semplice conversione della potenza elettrica in calore in una resistenza scaldante) ma, nella pratica, i valori attesi per ϵ' sono ben superiori. (In Italia, ad esempio, il DM 6 agosto 2009 sulla riqualificazione energetica degli edifici prevede, per l'ammissione ai benefici, un valore minimo $\epsilon' = 3,9$ nel caso delle pompe di calore aria-aria).

Va tuttavia rilevato che, al di là del nome, ϵ' è identificabile come rendimento di primo principio, essendo definito dal rapporto tra energia ottenuta ed energia spesa senza operare alcuna distinzione di qualità tra l'energia ottenuta (flusso termico a temperatura relativamente bassa) ed energia fornita (potenza elettrica). Questa identificazione può venire espressa nella forma

$$\begin{aligned}\epsilon' (\equiv \eta_I) &= \frac{\text{energia ottenuta}}{\text{energia fornita}} = \frac{|q^-|}{|P^-|} \\ &= 1 - \frac{\text{perdita di energia}}{\text{energia fornita}} = 1 + \frac{q^+}{|P^-|}\end{aligned}\quad (1.6)$$

dove il quarto membro ben evidenzia i paradossi di un "rendimento" maggiore dell'unità e di una perdita che diventa un guadagno. Ciò accade perché nella definizione si sono mescolate energia pregiata (potenza elettrica) ed energia "svalutata" (flusso termico a temperatura relativamente bassa). In un certo senso si è "fornita" valuta di pregio (ad esempio Euro) "ottenendo" valuta non pregiata (ad esempio Peso Argentino per il quale, al momento, il rapporto di cambio vale: 1 Euro \cong 10 Peso Argentino). Ciò non significa, però, realizzare un guadagno, anche se il rapporto tra le quantità di valuta ottenuta e fornita è maggiore di 1.

Purtroppo non si può dire che la Normativa Europea faccia chiarezza su un punto così importante. Ad esempio, l'Allegato VII della Direttiva 2009/28/CE stabilisce che l'energia "catturata" dalle pompe di calore nell'ambiente è energia rinnovabile. Come conseguenza, per le pompe di calore elettriche si ha che la differenza tra energia totale prodotta E_t ed energia elettrica utilizzata per produrla E_e è energia rinnovabile. Secondo l'Unione Europea, quindi, per le pompe di calore elettriche la frazione di energia rinnovabile E_r rispetto all'energia totale E_t , è pari a

$$\frac{E_r}{E_t} = \frac{E_t - E_e}{E_t} = 1 - \frac{1}{\bar{\epsilon}'} \quad (1.7)$$

dove $\bar{\epsilon}'$ è il coefficiente di effetto utile medio invernale. A questo proposito, tuttavia, non si può fare a meno di notare che le pompe di calore elettriche utilizzano, molto spesso, elettricità prodotta a partire da combustibili fossili con un'efficienza convenzionale che, in Italia, è assunta pari a $\eta = 0,39$. Di conseguenza, per produrre

una singola unità di energia elettrica ci sono presumibilmente volute ($1/0,39 \cong 2,56$) unità di energia primaria fossile (che certamente non è rinnovabile). Pertanto:

- sarebbe auspicabile disporre di un rendimento delle pompe di calore che tenesse conto della diverse qualità delle energie in gioco distinguendo, in particolare, tra calore e lavoro.

A questo punto, procedendo in analogia con i cicli diretti, si può osservare che, anche per i cicli inversi bitermici a pompa di calore, vale la ben nota disuguaglianza di Carnot

$$\epsilon' = \frac{|q^-|}{|P^-|} \leq \epsilon'_{Carnot} = \frac{T_c}{T_c - T_f} \quad (1.8)$$

dove, con riferimento ancora alla Fig. 1.3, T_c e T_f sono identificate, rispettivamente, con la temperatura massima e quella minima di ciclo. Nel caso dei normali cicli inversi, la fornitura e la cessione del calore non hanno luogo a temperatura costante, ma la relazione (1.8) può essere ancora utilizzata purché il valore limite del coefficiente di effetto utile venga espresso nella forma

$$\epsilon' \leq \frac{\bar{T}_c}{\bar{T}_c - \bar{T}_f} \quad (1.9)$$

dove \bar{T}_c e \bar{T}_f sono opportune medie, rispettivamente, della temperature di cessione del flusso termico $|q^-|$ al locale da riscaldare e della temperatura di prelievo del flusso termico q^+ dall'ambiente esterno. Nel caso di un ciclo inverso standard a compressione di vapore, ad esempio, si ha la situazione schematizzata in Fig. 1.4 dove la temperatura \bar{T}_f è quella dell'isoterma $\overline{41}$, mentre la temperatura \bar{T}_c è quella dell'ordinata di compenso della trasformazione $\overline{23}$.

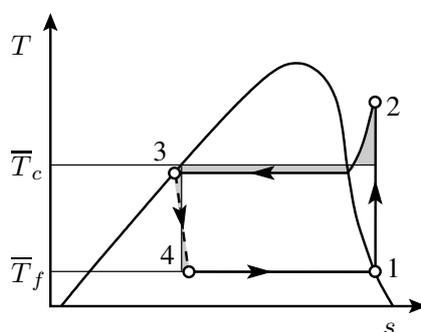


Figura 1.4: Temperatura di compenso \bar{T}_c per un ciclo inverso standard a compressione di vapore.

L'espressione (1.9) mette in evidenza come ϵ' dipenda fortemente sia dalla temperatura \bar{T}_c alla quale la pompa di calore cede $|q^-|$ al locale riscaldato, sia dalla temperatura \bar{T}_f alla quale la pompa di calore preleva q^+ dall'ambiente esterno. Infatti, è ben noto che le prestazioni di una pompa di calore al servizio di un locale mantenuto a temperatura costante, aumentano notevolmente all'aumentare della temperatura esterna. La conclusione è che il coefficiente di effetto utile permette di confrontare due macchine solo a parità di \bar{T}_c e \bar{T}_f . Invece:

- sarebbe auspicabile disporre di un parametro di efficienza delle pompe di calore che desse una misura della qualità del ciclo, quantificando le possibilità di miglioramento reali al netto delle condizioni al contorno termiche sulle quali il progettista non può intervenire.

Espansioni adiabatiche nelle turbine. Per brevità, le considerazioni che seguono sono riferite alle sole espansioni adiabatiche nelle turbine a gas (o a vapore) ma, come è noto da FTE, considerazioni analoghe valgono anche per le compressioni. Ciò premesso, si può rilevare che, nel caso generale delle trasformazioni adiabatiche, i rendimenti di primo principio non offrono alcuna indicazione utile, dal momento che risultano identicamente uguali all'unità (essendo le perdite termiche pari a zero per definizione). Infatti, con riferimento alle espansioni adiabatiche nelle turbine a gas, si può fare riferimento, ad esempio, alla schematizzazione di Fig. 1.5 e porre

$$\eta_I = \frac{\text{energia ottenuta}}{\text{energia fornita}} = \frac{L'_{eu}}{h_e - h_u} = 1 \quad (1.10)$$

in quanto il salto entalpico disponibile si trasforma integralmente in lavoro tecnico. Per ottenere qualche indicazione sulla qualità della trasformazione, in FTE si è introdotto il rendimento isoentropico di espansione, dato dal rapporto tra il lavoro tecnico ottenuto nella trasformazione adiabatica reale e il lavoro tecnico ottenibile nella corrispondente trasformazione isoentropica. Poiché entrambe le trasformazioni sono adiabatiche, entrambi i lavori sono esprimibili come differenze di entalpia e si ha

$$\eta_{ie} = \frac{L'_{eu}}{L'_{is}} = \frac{h_e - h_u}{h_e - h_{u'}} \quad (1.11)$$

La definizione (1.11), tuttavia, può portare a conclusioni paradossali nel caso delle turbine a più stadi. Se, ad esempio, tutti gli stadi sono caratterizzati dallo stesso rapporto delle pressioni, il rendimento isoentropico dei diversi stadi è inferiore al rendimento isoentropico dell'intera macchina. La spiegazione fisica, come mostrato nell'Esempio 1.1, sta nel fatto che, spostando i punti di uscita da u' a u , diminuisce

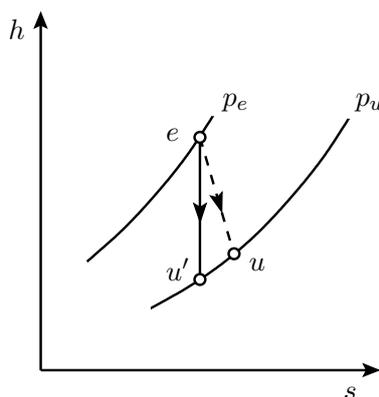


Figura 1.5: Espansione adiabatica in una turbina a gas.

il lavoro ottenuto ma aumenta il contenuto entalpico del fluido a disposizione degli stadi successivi. Parte della perdita è quindi recuperabile e viene, in effetti, recuperata a valle facendo sì che il rendimento isoentropico dell'intera macchina sia superiore a quello dei singoli stadi (dopo il primo). Pertanto, sarebbe auspicabile disporre di un rendimento di espansione che:

- non richiedesse trasformazioni fittizie di riferimento, scelte arbitrariamente, ma dipendesse solo dalle condizioni di entrata e e di uscita u e
- misurasse le perdite effettivamente non recuperabili, ovvero associate a irreversibilità già contabilizzate al netto di ciò che è ancora possibile salvare nei componenti di impianto a valle.

Esempio 1.1 *Si verifichi che il rendimento isoentropico di espansione η_{ie} per una turbina multistadio, risulta superiore al rendimento isoentropico di espansione $(\eta_{ie})_i$ per i singoli stadi. Si faccia riferimento, per semplicità, a rendimenti isoentropici di espansione uguali per tutti gli stadi e all'espansione di un gas ideale a calore specifico costante.*

Soluzione

Nelle ipotesi poste, la situazione è quella schematizzata nel diagramma (T, s) di Fig. 1.6 nella quale i salti termici sono direttamente proporzionali ai salti entalpici (con fattore di proporzionalità c_p costante nel caso in esame). Pertanto, si ha

$$(\eta_{ie})_i = \frac{\Delta T_i}{\Delta T'_i}$$

per il generico stadio i , e

$$\eta_{ie} = \frac{\Delta T}{\Delta T'}$$

per l'intera macchina. Ovviamente, si ha

$$\Delta T = \sum \Delta T_i = (\eta_{ie})_i \sum \Delta T'_i$$

e, di conseguenza, per l'intera macchina si ottiene

$$\eta_{ie} = \frac{\Delta T}{\Delta T'} = (\eta_{ie})_i \frac{\sum \Delta T'_i}{\Delta T'}$$

ovvero

$$\frac{\eta_{ie}}{(\eta_{ie})_i} = \frac{\sum \Delta T'_i}{\Delta T'} > 1$$

La spiegazione dell'ultimo passaggio è data dal fatto che, sul diagramma (T, s) , resta costante la distanza orizzontale tra due isobare (curve ottenibili mediante una traslazione orizzontale) e di conseguenza, a causa dell'andamento logaritmico, aumenta la distanza verticale (curve divergenti).

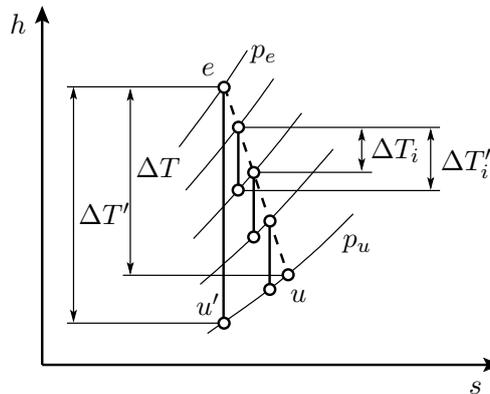


Figura 1.6: Espansione adiabatica in una turbina multistadio con η_{ie} uguale per tutti gli stadi.

1.3 DEFINIZIONE DI EXERGIA

Le principali tipologie sotto le quali l'energia si presenta sono: la meccanica, l'elettrica, la termica e la chimica. L'energia può, comunque, trasformarsi da una tipologia all'altra, e può anche essere scambiata attraverso opportune interazioni energetiche.

Come si è osservato più volte, però, il primo principio stabilisce che la quantità totale di energia si conserva in tutte le trasformazioni ed in tutti gli scambi. Pertanto, tutte le forme di energia sono equivalenti dal punto di vista del primo principio, e tale equivalenza si riflette nel fatto che energia, calore e lavoro si misurano con la stessa unità: il joule. D'altra parte, nel Paragrafo 1.2.1 si è constatato che le analisi di primo principio portano a contraddizioni culturali e non forniscono ai progettisti informazioni soddisfacenti sulle vie da seguire per il miglioramento di impianti e processi. Inoltre, si è visto che i limiti delle analisi di primo principio sono invariabilmente riconducibili alla mancata distinzione qualitativa tra le diverse forme di energia. Di conseguenza, parafrasando un celebre passaggio della "Fattoria degli Animali" di George Orwell, occorre riconoscere che:

- tutti i joule sono uguali [per il primo principio] ma [in base all'esperienza] alcuni joule sono più uguali degli altri.

Per operare una distinzione qualitativa, tuttavia, è necessario disporre di un "metro" comune impiegabile nel confronto. In accordo con l'intuizione fisica, il metro comune non può che essere il lavoro meccanico, cioè la forma d'interazione energetica più versatile. Il lavoro meccanico, infatti, costituisce l'effetto utile prodotto dagli impianti motori ma, all'occorrenza, può essere impiegato per azionare impianti frigoriferi od impianti termici a pompa di calore. In armonia con questa intuizione Szargut, nel 1980, ha definito

- "exergia", o "energia utilizzabile", di una risorsa energetica il massimo lavoro meccanico che si può ottenere da tale risorsa interagendo solo con l'ambiente fino al raggiungimento dell'equilibrio con l'ambiente stesso.

Nella definizione, per massimo lavoro meccanico si intende, evidentemente, il massimo compatibile con il primo ed il secondo principio della termodinamica, ovvero il lavoro scambiato nel corso di trasformazioni tutte reversibili. Successivamente, avendo a che fare con percorsi "reversibili", si può anche invertire il cammino e definire

- "exergia", o "energia utilizzabile", il minimo lavoro meccanico che occorre fornire per ricreare una risorsa energetica partendo dalle condizioni di raggiunto equilibrio con l'ambiente e interagendo solo con l'ambiente.

Ovviamente, nel caso del lavoro reversibile "ottenuto" l'exergia della risorsa è "positiva", mentre nel caso del lavoro reversibile "fornito" l'exergia della risorsa è "negativa". Inoltre, attesi i riferimenti alla reversibilità nelle definizioni sopra riportate,

si evince che, a differenza dell'energia, l'exergia iniziale può essere conservata se e solo se le trasformazioni sono reversibili (in quanto la reversibilità è condizione necessaria per riportare senza perdite la risorsa energetica alle condizioni di partenza). Se, invece, le trasformazioni sono irreversibili, le perdite di exergia devono essere necessariamente correlate al grado di irreversibilità o, se si vuole, alla sua misura rappresentata dalla produzione di entropia.

Attese sempre le definizioni, per calcolare l'exergia basta determinare il lavoro reversibile utilizzando il primo e il secondo principio della termodinamica. Non occorre, quindi, riferirsi a coefficienti empirico-tecnologici, come nel caso dell'equivalente termico dell'energia elettrica, o a processi tecnologici scelti arbitrariamente, come nel caso dei rendimenti isoentropici. In compenso, è necessario fare riferimento all'ambiente per identificare univocamente uno stato di equilibrio nel quale l'exergia posseduta da qualunque sistema sia nulla. La scelta di tale riferimento, peraltro, si accorda perfettamente con l'intuizione fisica e, allo stesso tempo, ha il vantaggio di valutare prestazioni e perdite al netto dei limiti imposti dalle condizioni ambientali.

A questo punto, per completare le definizioni basta solo esplicitare il concetto di "equilibrio con l'ambiente". In analogia con la nozione di "equilibrio termodinamico", si può affermare che una risorsa energetica è in equilibrio con l'ambiente quando non è soggetta a cambiamenti tipo meccanico, termico o chimico indotti dall'interazione con l'ambiente stesso. Di conseguenza occorrono:

- per l'equilibrio meccanico, uguaglianza delle pressioni e assenza di differenze di quota e velocità (ovvero energia potenziale e cinetica nulle),
- per l'equilibrio termico, uguaglianza delle temperature e
- per l'equilibrio chimico, uguaglianza delle composizioni.

Nella sezione che segue si illustrano le procedure seguite per valutare le energie utilizzabili di tipo termomeccanico mentre, nel Capitolo 2, ci si occupa dell'energia utilizzabile dei combustibili che, evidentemente, è di tipo chimico.

1.4 EXERGIE DI TIPO TERMOMECCANICO

Per quanto riguarda le exergie esaminate in questa sezione, conviene già affermare che il lavoro meccanico è, per definizione, energia completamente "utilizzabile", cioè "exergia", mentre, come si è detto, le altre forme d'energia sono utilizzabili solo nella misura in cui sono suscettibili di conversione in lavoro meccanico. In base a questo criterio, l'energia potenziale e l'energia cinetica sono completamente utilizzabili in quanto vi è piena convertibilità (e, quindi, equivalenza) tra energia potenziale,

energia cinetica e lavoro meccanico. Per quanto riguarda l'energia elettrica, si può osservare che motori e generatori elettrici possono funzionare con rendimenti di conversione molto elevati, vicini al 100% se si opera in assenza di attriti ed in condizioni di "superconduttività". Di conseguenza, si può anche già affermare che l'energia elettrica è completamente convertibile in lavoro e, quindi, pienamente utilizzabile.

Pertanto, nel seguito della sezione ci si può limitare all'illustrazione delle procedure seguite per valutare l'exergia del calore (che, evidentemente, è di tipo termico), e delle exergie termomeccaniche (ovvero non derivanti da variazioni nella composizione chimica) associate a una massa contenuta in un sistema chiuso e ad una massa trasportata da una corrente che attraversa un sistema aperto. A questo proposito è importante notare che nei sistemi chiusi le interazioni si limitano al lavoro (attraverso spostamenti finiti e coerenti ai confini del sistema), e al calore (attraverso microinterazioni ai confini che comportano solo variazioni dei livelli energetici di atomi e molecole). Nei sistemi aperti, invece, le interazioni includono anche gli scambi di energia associati alle entrate e uscite di materia.

1.4.1 Exergia del calore

La determinazione del trasferimento di exergia associato a uno scambio termico, consente di illustrare il concetto di exergia nella sua forma più semplice. Come si è detto, il calore è una forma di interazione energetica ai confini di un sistema che comporta solo variazioni dei livelli energetici di atomi e molecole del sistema stesso. Dal punto di vista del sistema, quindi, non conta la "sorgente" del calore mentre, come vedremo, conta la temperatura, ovvero il livello energetico, a cui il calore viene scambiato.

In base alle definizioni, il contenuto exergetico della "risorsa calore" è uguale al lavoro reversibile associabile ad essa quando si interagisce solo con l'ambiente. Una prima conseguenza è che il trasferimento di exergia associato a uno scambio termico a temperatura ambiente è nullo, in quanto non si può ottenere alcun lavoro reversibile disponendo di una sola sorgente a temperatura ambiente. Nel caso del calore scambiato a temperatura T diversa da quella T_a dell'ambiente, invece, si può interagire reversibilmente con l'ambiente immaginando di interporre dei sistemi/cicli di Carnot operanti tra T e T_a . Le possibili combinazioni di calore fornito e ceduto a temperature maggiori e minori di quella dell'ambiente, danno così luogo alle quattro situazioni descritte in dettaglio nel seguito nelle quali, per alleggerire le notazioni, si fa riferimento all'unità di massa di fluido che percorre i cicli.

Ciclo diretto termico. La situazione è quella schematizzata in Fig. 1.7 (a), nella quale viene fornito al sistema il calore Q^+ alla temperatura $T > T_a$ mentre, dal ciclo diretto di Carnot, viene ottenuto il massimo lavoro possibile $L_{rev}^+ \equiv e_Q^+$. Il valore

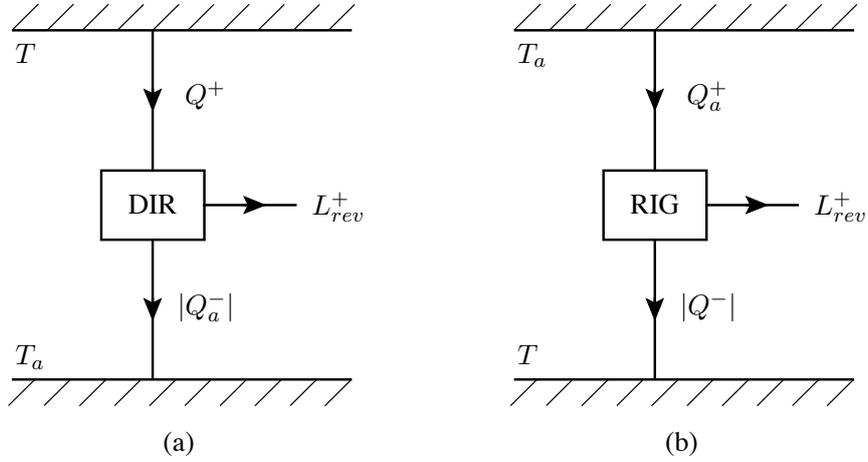


Figura 1.7: Rappresentazione schematica di un ciclo diretto con $T > T_a$: (a) tradizionale; (b) di "tipo rigassificatore".

exergetico relativo del calore entrante Q^+ è, quindi, determinabile come

$$\begin{aligned} \eta_{Carnot} &= \frac{L_{rev}^+}{Q^+} = 1 - \frac{T_a}{T} \Rightarrow \\ \frac{e_Q^+}{Q^+} &= 1 - \frac{T_a}{T} \end{aligned} \quad (1.12)$$

Ciclo diretto "rigassificatore". Il nome deriva dal fatto che, in un terminale di rigassificazione, è possibile realizzare un ciclo diretto nel quale la "sorgente calda" è l'ambiente mentre il "pozzo freddo" è il serbatoio di gas naturale liquefatto che si trova alla temperatura $T \cong 113 \text{ K} (\cong -160^\circ\text{C})$. La situazione è quella schematizzata in Fig. 1.7 (b) dove la "risorsa energetica" è data dalla possibilità di cedere il calore residuo di ciclo $|Q^-| = Q_a^+ - L_{rev}^+$ alla temperatura $T < T_a$ del gas liquefatto. Dal ciclo diretto di Carnot viene ottenuto il massimo lavoro possibile $L_{rev}^+ \equiv e_Q^+$ e, di conseguenza, il valore exergetico relativo del calore uscente Q^- è determinabile come

$$\begin{aligned} \eta_{Carnot} &= \frac{L_{rev}^+}{Q_a^+} = \frac{L_{rev}^+}{|Q^-| + L_{rev}^+} = \frac{T_a - T}{T_a} \Rightarrow \\ \frac{|Q^-| + L_{rev}^+}{L_{rev}^+} &= \frac{T_a}{T_a - T} \Rightarrow \frac{Q^-}{L_{rev}^+} = \frac{T}{T - T_a} \Rightarrow \\ \frac{L_{rev}^+}{Q^-} &= \frac{T - T_a}{T} \Rightarrow \frac{e_Q^+}{Q^-} = 1 - \frac{T_a}{T} \end{aligned} \quad (1.13)$$

Ciclo inverso frigorifero. La situazione è quella schematizzata in Fig. 1.8 (a) nella quale viene fornito al sistema il calore Q^+ alla temperatura $T < T_a$ mentre, grazie al ciclo inverso di Carnot, $L_{rev}^- \equiv e_Q^-$ è il minimo lavoro fornibile. Il valore exergetico relativo del calore entrante Q^+ è, quindi, determinabile come

$$\epsilon_{Carnot} = \frac{Q^+}{|L_{rev}^-|} = \frac{T}{T_a - T} \Rightarrow$$

$$\frac{L_{rev}^-}{Q^+} = \frac{T - T_a}{T} \Rightarrow \frac{e_Q^-}{Q^+} = 1 - \frac{T_a}{T} \quad (1.14)$$

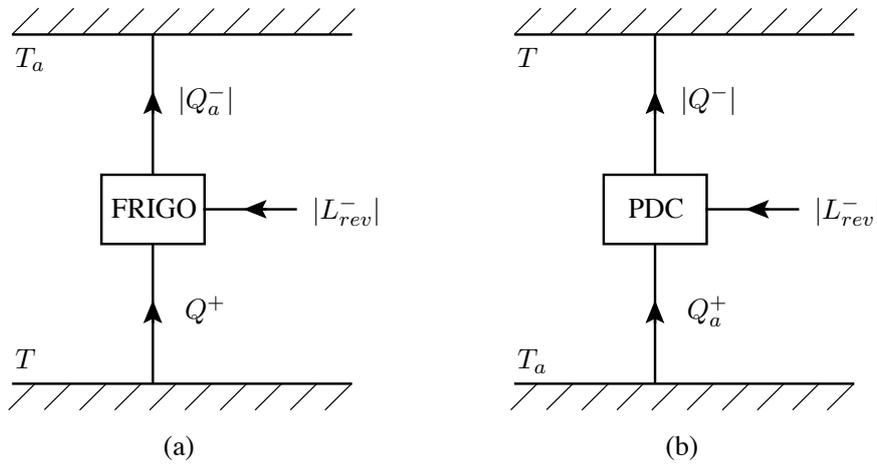


Figura 1.8: Rappresentazione schematica di un ciclo inverso con $T < T_a$: (a) frigorifero; (b) a pompa di calore.

Ciclo inverso a pompa di calore. La situazione è quella schematizzata in Fig. 1.8 (b) nella quale viene ceduto dal sistema il calore Q^- alla temperatura $T > T_a$ mentre, grazie al ciclo inverso di Carnot, $L_{rev}^- \equiv e_Q^-$ è il minimo lavoro fornibile. Il valore exergetico relativo del calore uscente Q^- è, quindi, determinabile come

$$\epsilon'_{Carnot} = \frac{Q^-}{L_{rev}^-} = \frac{T}{T - T_a} \Rightarrow$$

$$\frac{L_{rev}^-}{Q^-} = \frac{T - T_a}{T} \Rightarrow \frac{e_Q^-}{Q^-} = 1 - \frac{T_a}{T} \quad (1.15)$$

Pertanto, attese le (1.12) - (1.15) e le convenzioni poste:

- Q^+ calore fornito al (ovvero entrante nel) sistema,

1. EXERGIA E QUALITÀ DELL'ENERGIA

- Q^- calore ceduto (ovvero uscente) dal sistema,
- e_Q^+ exergia/lavoro reversibile ottenuto (ovvero uscente) dal sistema,
- e_Q^- exergia/lavoro reversibile fornito al (ovvero entrante nel) sistema,

tra gli scambi termici e i trasferimenti di exergia associati ad essi si hanno le corrispondenze riassunte in Tabella 1.2

Tabella 1.2: Corrispondenze tra scambi termici e trasferimenti di exergia associati ad essi.

Calore scambiato	$T > T_a$	$T < T_a$
Q^+	e_Q^+	e_Q^-
Q^-	e_Q^-	e_Q^+

Fattore di Carnot. Nelle espressioni (1.12) - (1.15), relative al valore exergetico del calore scambiato, compare sempre il cosiddetto fattore di Carnot

$$\phi = 1 - \frac{T_a}{T} \quad (1.16)$$

che è positivo per $T > T_a$ (ovvero nelle due situazioni tipo "ciclo diretto termico" e "ciclo inverso a pompa di calore"), e negativo per $T_a > T$ (ovvero nelle due situazioni "tipo ciclo diretto rigassificatore" e "ciclo inverso frigorifero"). Va anche osservato che, per $T_a/T > 2$, ovvero $T < (1/2)T_a$, il fattore di Carnot diventa maggiore dell'unità a dimostrazione del fatto che, a temperature molto basse, il valore exergetico del calore supera quello del lavoro.

Per meglio visualizzare il valore exergetico relativo del calore, in Fig. 1.9 si è riportato l'andamento del valore assoluto del fattore di Carnot assumendo, per concretezza, il valore standard $t_a = 25^\circ\text{C}$ ($\Rightarrow T_a = 298,15\text{K}$) per la temperatura ambiente. Attesa tale scelta, si sono poi riportati in scala anche gli intervalli di interesse per i cicli diretti e inversi illustrati nel precedente paragrafo. Come si vede, nelle ipotesi poste il valore exergetico del calore supera quello del lavoro per $t \cong -124^\circ\text{C}$.

1.4.2 Exergia di una massa

Per valutare l'exergia associata ad una massa (dissociandola dai processi ai quali la massa eventualmente partecipi) conviene far riferimento ad un sistema chiuso che contenga la massa stessa. Successivamente, in armonia con le definizioni generali del Paragrafo 1.3, si può chiamare

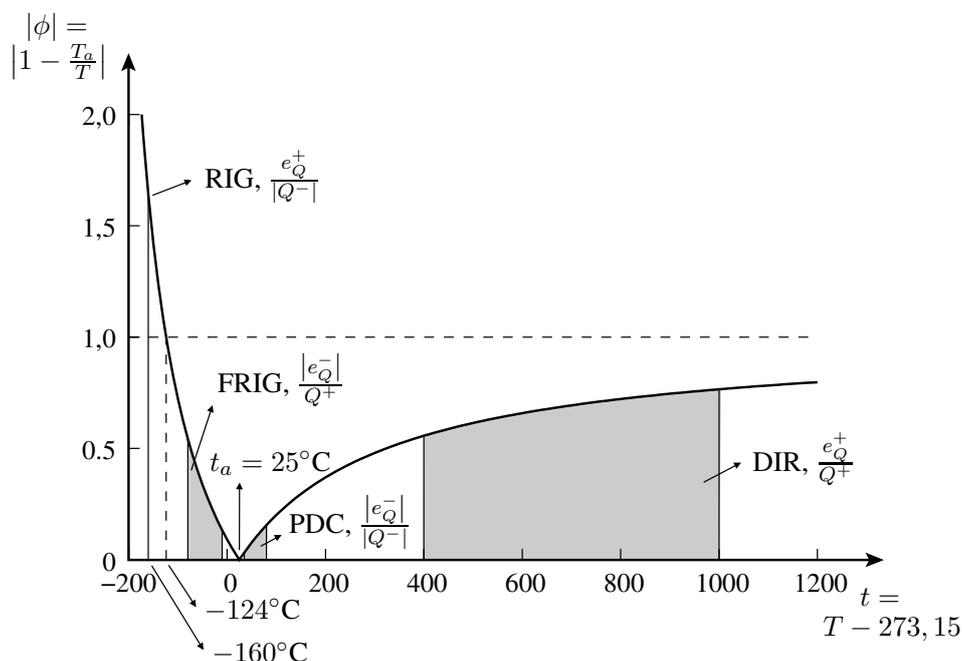


Figura 1.9: Valore assoluto del fattore di Carnot riferito al valore standard $t_a = 25^\circ\text{C}$.

- exergia, o energia utilizzabile, di una massa contenuta in un sistema chiuso che si trovi in condizioni di fuori equilibrio rispetto all'ambiente, il massimo lavoro meccanico ottenibile dal sistema interagendo solo con l'ambiente fino al raggiungimento dell'equilibrio con l'ambiente stesso

dove, per massimo lavoro meccanico ottenibile, si intende il lavoro tecnico utile ottenuto nel corso di trasformazioni tutte reversibili.

L'exergia così definita non può diventare mai negativa in quanto, come evidenziato nell'Esempio 1.3, il lavoro meccanico scambiato da un sistema chiuso che interagisce solo con l'ambiente non può mai diventare negativo. Poiché nella definizione di exergia si fa riferimento a percorsi reversibili si può, tuttavia, invertire il cammino e chiamare

- exergia, o energia utilizzabile, della massa contenuta in un sistema chiuso il minimo lavoro meccanico fornibile per portare il sistema dallo stato di equilibrio con l'ambiente alle condizioni di fuori equilibrio considerate, interagendo solo con l'ambiente.

In questo secondo caso, ovviamente, per minimo lavoro meccanico fornibile si intende il lavoro tecnico utile fornito nel corso di trasformazioni tutte reversibili. Nella valutazione del lavoro tecnico utile scambiato dal sistema chiuso nel corso di trasformazioni tutte reversibili si può utilizzare lo schema di appoggio rappresentato in Fig. 1.10. Nella figura, (p, T, u, s) caratterizzano lo stato iniziale i , Q_a è la quantità di calore scambiata con l'ambiente (positiva se entrante o negativa se uscente), mentre L'_{rev} è il lavoro tecnico reversibile (positivo se uscente e negativo se entrante). Per alleggerire la rappresentazione e le successive scritture dei bilanci termodinamici, nello schema non si è esplicitato lo stato (p_a, T_a, u_a, s_a) di equilibrio con l'ambiente (stato finale f), si è fatto riferimento all'unità di massa contenuta nel sistema, e si è assunto che non vi siano variazioni di energia cinetica e potenziale tra inizio e fine del processo (in quanto è già stata riconosciuta la convertibilità e, quindi, l'equivalenza tra lavoro meccanico e energie potenziali e cinetiche). Per la corretta interpretazione dei simboli, inoltre, è bene ricordare che, nel caso di sistemi chiusi, per lavoro tecnico reversibile si intende il lavoro totale L_{rev} scambiato dal sistema (attraverso lo stantuffo mobile nella figura), depurato del lavoro (non sfruttabile tecnicamente) scambiato con l'ambiente a pressione atmosferica. Nel caso in esame, quindi, si ha

$$L'_{rev} = L_{rev} - \int_i^f p_a dv = L_{rev} - p_a(v_a - v) \quad (1.17)$$

essendo v_a e v i valori del volume specifico, rispettivamente nello stato finale f e nello stato iniziale i .

Nelle ipotesi poste, il bilancio di primo principio può essere scritto nella forma

$$L_{rev} = Q_a + (u - u_a) \Rightarrow L'_{rev} = Q_a + (u - u_a) + p_a(v - v_a) \quad (1.18)$$

dove u_a ed u sono, rispettivamente, l'energia interna finale e quella iniziale. Inoltre, per trasformazioni tutte reversibili, il bilancio di secondo principio fornisce,

$$\frac{Q_a}{T_a} = s_a - s \Rightarrow Q_a = -T_a(s - s_a) \quad (1.19)$$

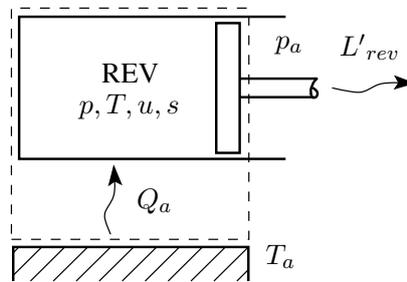


Figura 1.10: Schema di appoggio per la determinazione dell'exergia di una massa.

Esempio 1.2 Si determini l'exergia associata ad una massa $m = 20$ kg d'aria contenuta in un sistema chiuso alla pressione $p = 1$ MPa ed alla temperatura di 400°C ($T = 673,15$ K), nell'ipotesi che si abbia $T_a = 300$ K, $p_a = 101,325$ kPa e che l'aria possa essere considerata un gas ideale a calori specifici costanti con $R = 0,287$ kJ/(kg K), $k = 1,4$ e che si possano trascurare le variazioni di energia cinetica e potenziale.

Soluzione

Nelle ipotesi poste, si ottiene

$$V = \frac{mRT}{p} = \frac{20 \cdot 0,287 \cdot 673,15}{1000} = 3,86 \text{ m}^3$$

$$V_a = \frac{mRT_a}{p_a} = \frac{20 \cdot 0,287 \cdot 300}{101,325} = 16,99 \text{ m}^3$$

$$c_v = \frac{R}{k-1} = \frac{0,287}{0,4} = 0,718 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

oltre che

$$\begin{aligned} U - U_a &= m(u - u_a) = m c_v (T - T_a) \\ &= 20 \cdot 0,718 (673,15 - 300) = 5358 \text{ kJ;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S - S_a &= m(s - s_a) = m \left(c_v \ln \frac{T}{T_a} + R \ln \frac{V}{V_a} \right) \\ &= 20 \left(0,718 \ln \frac{673,15}{300} + 0,287 \ln \frac{3,86}{16,99} \right) = 3,099 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \end{aligned}$$

ed

$$\begin{aligned} A = ma &= (U - U_a) + p_a(V - V_a) - T_a(S - S_a) \\ &= 5358 + 101,325(3,86 - 16,99) - 300 \cdot 3,099 = 3098 \text{ kJ} \end{aligned}$$

corrispondenti ad $a = A/m = 3098/20 = 155$ kJ/kg. Queste energie utilizzabili rappresentano il lavoro tecnico reversibile, rispettivamente totale e specifico, che si può ottenere portando il sistema chiuso in equilibrio termomeccanico con l'ambiente.

Esempio 1.3 Si dimostri che l'exergia di una massa contenuta in un sistema chiuso non può mai essere negativa.

Soluzione

Come si è già osservato, per dimostrare quanto richiesto basta verificare che il lavoro meccanico scambiato da un sistema chiuso che interagisce solo con l'ambiente non può mai diventare negativo. Per convincersene, basti pensare alla massa contenuta in un sistema chiuso del tipo di quello schematizzato in Fig. 1.12 che sia privo di isolamento termico e non disponga di un meccanismo biella-manovella capace di scambiare lavoro con l'esterno. Posto nell'ambiente, tale sistema passa dallo stato (T, p) allo stato di equilibrio (T_a, p_a) attraverso una serie di processi irreversibili, come scambi termici spontanei ed espansioni, o compressioni, disordinate che non producono alcun lavoro tecnico ma nemmeno richiedono la fornitura di tale lavoro. Di conseguenza, si può affermare che l'exergia di una massa contenuta in un sistema chiuso può, al limite, venir completamente distrutta da processi dissipativi del tipo di quelli appena considerati, ma non può mai diventare negativa.

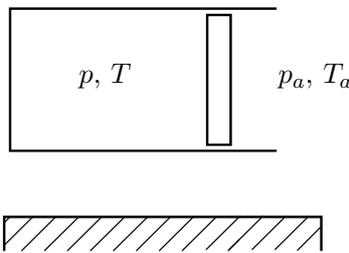


Figura 1.12: Sistema chiuso non isolato a involucro deformabile, privo di organi capaci di scambiare lavoro con l'esterno.

Esempio 1.4 Si verifichi che l'exergia associata all'aria contenuta in un sistema chiuso non è mai negativa. Si assuma: $T_a = 288,15 \text{ K}$ ($= 25^\circ \text{C}$), $p_a = 101,325 \text{ kPa}$, e si trascurino le variazioni di energia cinetica e potenziale. Si consideri l'aria un gas ideale a calori specifici costanti con $k = 1,4$ e $R = 0,287 \text{ kJ}/(\text{kg K})$.

Soluzione

Nelle ipotesi poste si ottiene

$$\begin{aligned}
 a &= (u - u_a) + p_a(v - v_a) - T_a(s - s_a) \\
 &= c_v(T - T_a) + R p_a \left(\frac{T}{p} - \frac{T_a}{p_a} \right) - T_a \left(c_p \ln \frac{T}{T_a} - R \ln \frac{p}{p_a} \right) \\
 &= \frac{c_p T_a}{k} \left(\frac{T}{T_a} - 1 \right) + \frac{R}{c_p} c_p T_a \left(\frac{T}{T_a} \frac{p_a}{p} - 1 \right) - c_p T_a \left(\ln \frac{T}{T_a} - \frac{R}{c_p} \ln \frac{p}{p_a} \right)
 \end{aligned}$$

ovvero la relazione

$$\frac{a}{c_p T_a} = \frac{1}{k} \left(\frac{T}{T_a} - 1 \right) + \frac{R}{c_p} \left(\frac{T}{T_a} \frac{p_a}{p} - 1 \right) - \left(\ln \frac{T}{T_a} - \frac{R}{c_p} \ln \frac{p}{p_a} \right)$$

che si presta ad essere diagrammata in funzione dei parametri adimensionali T/T_a e p/p_a .

Come si evince dalla Fig. 1.13, qualunque siano i valori di pressione e temperatura, l'exergia adimensionale non risulta mai negativa.

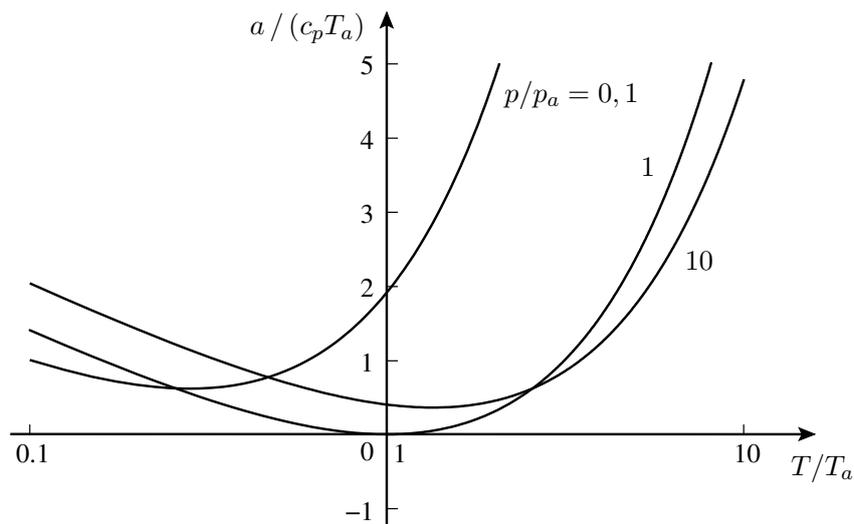


Figura 1.13: Rappresentazione adimensionale dell'exergia di una massa d'aria in un sistema chiuso.

1.4.3 Exergia di una corrente fluida

I sistemi chiusi considerati in precedenza, rivestono un'importanza concettuale elevata ma hanno, come è noto da FTE, un'importanza pratica molto minore dei sistemi aperti esaminati in questo paragrafo.

Nella definizione di exergia per i sistemi aperti, l'approccio più diffuso è il riferimento ad una massa trasportata da una corrente fluida (poiché, necessariamente, tale massa evolve in un sistema aperto con una sola entrata ed una sola uscita). In armonia con le definizioni relative ai sistemi chiusi, inoltre, anche in questo caso si assumono condizioni all'entrata qualunque e condizioni di equilibrio con l'ambiente

1.4. EXERGIE DI TIPO TERMOMECCANICO

all'uscita. Risulta chiaro però che, per la natura stessa di sistema aperto, bisogna considerare anche i lavori scambiati per l'entrata e l'uscita della massa. In realtà il lavoro di uscita è compiuto contro la pressione ambiente e, di conseguenza, depurato da tale componente, ha un valore netto uguale a zero. In questo senso, seguendo l'approccio tradizionale, si usa definire una "exergia associata ad una massa di fluido che attraversa un sistema aperto con una sola entrata e una sola uscita"

- il lavoro tecnico scambiato interagendo in modo reversibile con l'ambiente fino a raggiungere, all'uscita, l'equilibrio con l'ambiente stesso.

Già a questo punto, tuttavia, si può anticipare che l'exergia così definita può benissimo diventare negativa a dimostrazione del fatto che la massa trasportata da una corrente fluida non è una "risorsa energetica" vera e propria alla quale applicare le considerazioni generali illustrate nel Paragrafo 1.3.

Nel contesto adottato nella definizione appena data, l'exergia di una massa trasportata da una corrente fluida può essere convenientemente valutata assumendo che

- gli scambi termici tra sistema e ambiente avvengano alla temperatura dell'ambiente,
- non vi siano variazioni di energia cinetica e potenziale tra entrata e uscita (in quanto, come si è già osservato, vi è perfetta convertibilità e, quindi, equivalenza tra lavoro meccanico e energie potenziali e cinetiche),
- il deflusso sia stazionario (in quanto, nella definizione, non ci si occupa delle variazioni di exergia all'interno del sistema).

Se poi, per alleggerire le notazioni, si fa riferimento all'unità di massa che evolve dall'entrata all'uscita, lo schema di appoggio per la scrittura dei bilanci termodinamici diventa quello rappresentato in Fig. 1.14. In tale figura, Q_a è la quantità di calore scambiata con l'ambiente (positiva se entrante o negativa se uscente), mentre L'_{rev} è il lavoro reversibile scambiato (positivo se uscente e negativo se entrante).

Nelle ipotesi poste il bilancio di primo principio può essere scritto nella forma

$$L'_{rev} = Q_a + (h - h_a) \quad (1.23)$$

mentre il bilancio di secondo principio fornisce

$$\frac{Q_a}{T_a} = s_a - s \Rightarrow Q_a = -T_a(s - s_a) \quad (1.24)$$

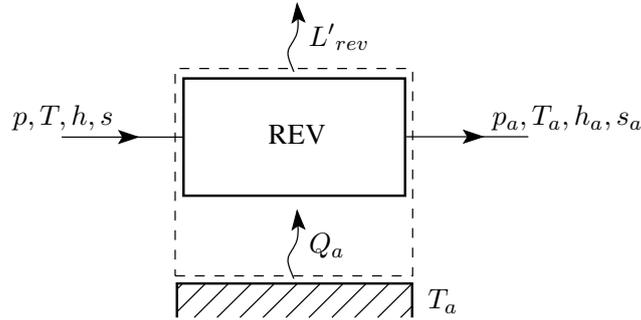


Figura 1.14: Schema di appoggio per la determinazione dell'exergia di una corrente fluida.

Sostituendo nella (1.23) l'espressione di Q_a ricavata nella (1.24), si ottiene l'espressione cercata per l'exergia di una massa in un sistema aperto

$$e = L'_{rev} = (h - h_a) - T_a(s - s_a) \quad (1.25)$$

Nel caso dei gas ideali, per i quali si ha $dh = c_p dT$ e le isoentalpiche sono rette orizzontali, la rappresentazione grafica della (1.25) risulta particolarmente semplice. Nel diagramma (T, s) di Fig. 1.15 (a), ad esempio, la differenza di entalpia $(h - h_a)$ è data dall'area (positiva) sottostante ai due punti a temperatura T e T_a sull'isobara p , mentre il prodotto $T_a(s_a - s)$ è dato dal rettangolo (ad area positiva) sottostante ai due punti ad entropia s_a e s sull'isoterma T_a . Pertanto l'exergia risulta positiva, essendo proporzionale alla somma di due aree positive.

Ancora, dai diagrammi (T, s) di Fig. 1.15 (b) e 1.15 (c) si può facilmente evidenziare come risultino positive anche le exergie di masse che si trovino a pressione ambiente ma a temperature, rispettivamente, superiori o inferiori a quella dell'ambiente. In Fig. 1.15 (b), infatti, la differenza di entalpia $(h - h_a)$ è data dall'area (negativa) sottostante ai due punti a temperatura T e T_a sull'isobara p_a , mentre il prodotto $T_a(s_a - s)$ è dato dal rettangolo (ad area positiva) sottostante ai due punti ad entropia s e s_a sull'isoterma T_a . In Fig. 1.15 (c), invece, la differenza di entalpia $(h - h_a)$ è data dall'area (positiva) sottostante ai due punti a temperatura T e T_a sull'isobara p_a , mentre il prodotto $T_a(s_a - s)$ è dato dal rettangolo (ad area negativa) sottostante ai due punti ad entropia s e s_a sull'isoterma T_a .

Infine, dal diagramma di Fig. 1.15 (d) si vede come risulti negativa l'exergia di una massa che si trovi a temperatura ambiente ma a pressione inferiore a quella dell'ambiente. Infatti, la differenza di entalpia $(h - h_a)$ è nulla, mentre il prodotto $T_a(s_a - s)$ è dato dal rettangolo (ad area negativa) sottostante ai due punti ad entropia s_a e s sull'isoterma T_a .

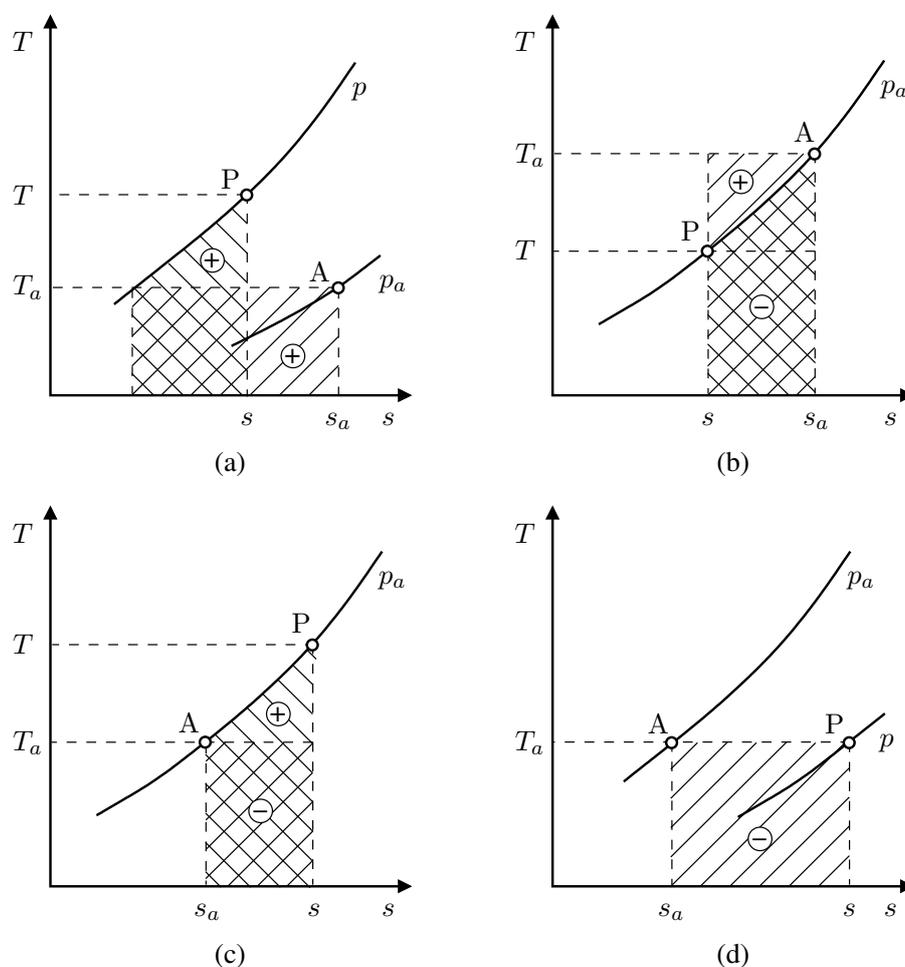


Figura 1.15: Rappresentazione grafica dell'energia di un gas ideale in un sistema aperto: (a) $T > T_a$ e $p > p_a$; (b) $T < T_a$ e $p = p_a$; (c) $T > T_a$ e $p = p_a$ e (d) $T = T_a$ e $p < p_a$.

Una determinazione più accurata della zona di piano in cui l'exergia di una massa che evolve in un sistema aperto risulta negativa si può ottenere dalla costruzione geometrica di Bosnjakovic illustrata nella Fig. 1.16 (a). In base a tale costruzione, sul diagramma (h, s) si considerano l'isobara p_a e lo stato A di equilibrio con l'ambiente di riferimento (h_a, s_a) . La pendenza della tangente all'isobara p_a nel punto A è pari a

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_{p_a} = T_a \quad (1.26)$$

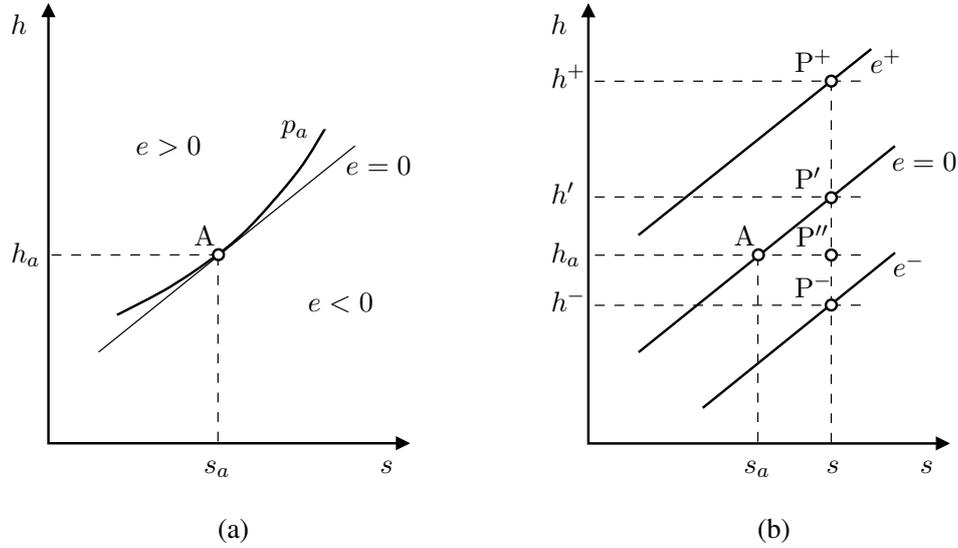


Figura 1.16: Costruzione di Bosnjakovic sul diagramma (h, s) : (a) isobara p_a e retta tangente in (T_a, p_a) ; (b) tracciamento delle rette ad exergia costante.

e, quindi, l'equazione di tale tangente può essere scritta nella forma

$$(h - h_a) - T_a(s - s_a) = 0 \quad (1.27)$$

Pertanto la tangente all'isobara p_a nel punto A di coordinate (T_a, p_a) è il luogo dei punti in cui si ha $e = 0$, ovvero $(h - h_a) = T_a(s - s_a)$ e, di conseguenza, essa divide il piano (h, s) in due zone nelle quali si ha, rispettivamente $e > 0$ (al di sopra) ed $e < 0$ (al di sotto).

Sugli stessi presupposti della costruzione di Bosnjakovic è basato il tracciamento, sul diagramma (h, s) , delle curve ad exergia costante. Con riferimento alla Fig. 1.16 (b), si consideri il punto P^+ e, sulla stessa verticale, si determinino il punto P' sulla retta ambiente per il quale si ha: $(h' - h_a) = T_a(s - s_a)$, ed il punto P'' sull'isoentalpica h_a . Evidentemente si ha

$$\overline{P^+P'} = \overline{P^+P''} - \overline{P'P''} \Rightarrow (h^+ - h') = (h^+ - h_a) - T_a(s - s_a) = e^+ \quad (1.28)$$

e

$$\overline{P^-P'} = \overline{P^-P''} - \overline{P'P''} \Rightarrow (h^- - h') = (h^- - h_a) - T_a(s - s_a) = e^- \quad (1.29)$$

e da tali relazioni emerge che, sul diagramma (h, s) , le parallele alla retta ambiente sono curve ad exergia costante.

A conclusione del paragrafo, è interessante fornire la spiegazione della possibilità di avere $e < 0$. Tale possibilità, infatti, emerge dalla stessa definizione (1.25) scritta nella forma

$$e = [(u - u_a) + (pv - p_a v_a)] - T_a(s - s_a) \quad (1.30)$$

Pertanto, sottraendo membro a membro la (1.20) dalla (1.30), si ottiene

$$e - a = (pv - p_a v_a) - p_a(v - v_a) \Rightarrow e = a + v(p - p_a) \quad (1.31)$$

dove la differenza è identificabile come l'ulteriore apporto energetico che la corrente fornisce al sistema in entrata depurato della componente dovuta a p_a . L'exergia e della corrente, quindi, diventa negativa nel caso di valori dell'exergia a della massa non troppo elevati e di pressioni p all'entrata abbastanza inferiori alla pressione p_a dell'ambiente.

Esempio 1.5 Si determini l'energia utilizzabile associata ad una massa $m = 20$ kg d'aria che evolve in un sistema aperto, passando dalla pressione $p = 1$ MPa e temperatura di 400°C ($T = 673,15$ K) all'equilibrio termomeccanico con l'ambiente a $T_a = 300$ K e $p_a = 101,325$ kPa, nell'ipotesi che si possano trascurare le variazioni di energia cinetica e potenziale e che l'aria possa essere considerata un gas ideale a calori specifici costanti con $R = 0,287$ kJ/(kg K) e $k = 1,4$.

Soluzione

Nelle ipotesi poste, si ottiene

$$c_p = \frac{k}{k-1} R = \frac{1,4}{0,4} 0,287 = 1,00 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$h - h_a = c_p(T - T_a) = 1,00 (673,15 - 300) = 373 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\begin{aligned} s - s_a &= c_p \ln \frac{T}{T_a} - R \ln \frac{p}{p_a} \\ &= 1,00 \ln \frac{673,15}{300} - 0,287 \ln \frac{1000}{101,325} = 0,151 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \end{aligned}$$

ed

$$m e = m[(h - h_a) - T_a(s - s_a)] = 20 (373 - 300 \cdot 0,15) = 6554 \text{ kJ}$$

Tale energia utilizzabile rappresenta il lavoro tecnico reversibile che si può ottenere portando la massa d'aria in equilibrio termomeccanico con l'ambiente.

Esempio 1.6 Si verifichi che l'exergia associata all'aria che evolve in un sistema aperto può diventare negativa. Si assuma: $T_a = 288,15 \text{ K}$ ($= 25^\circ\text{C}$), $p_a = 101,325 \text{ kPa}$, $a_a = 0$ e si trascurino le variazioni di energia cinetica e potenziale. Si consideri l'aria un gas ideale a calori specifici costanti con $k = 1,4$ e $R = 0,287 \text{ kJ}/(\text{kg K})$.

Soluzione

Nelle ipotesi poste, dalla (1.30) si ottiene

$$e = a + v(p - p_a) = a + RT \left(1 - \frac{p_a}{p} \right)$$

ovvero

$$\frac{e}{c_p T_a} = \frac{a}{c_p T_a} + \frac{k-1}{k} \frac{T}{T_a} \left(1 - \frac{p_a}{p} \right)$$

dove $a/(c_p T_a)$ è stata già determinata in funzione dei parametri adimensionali T/T_a e p/p_a nell'Esempio 1.4. Pertanto, anche $e/(c_p T_a)$ si presta ad essere diagrammata in funzione degli stessi parametri adimensionali.

Come si vede dalla Fig. 1.17, vi sono zone del diagramma nelle quali l'exergia associata all'aria che evolve in un sistema aperto risulta negativa.

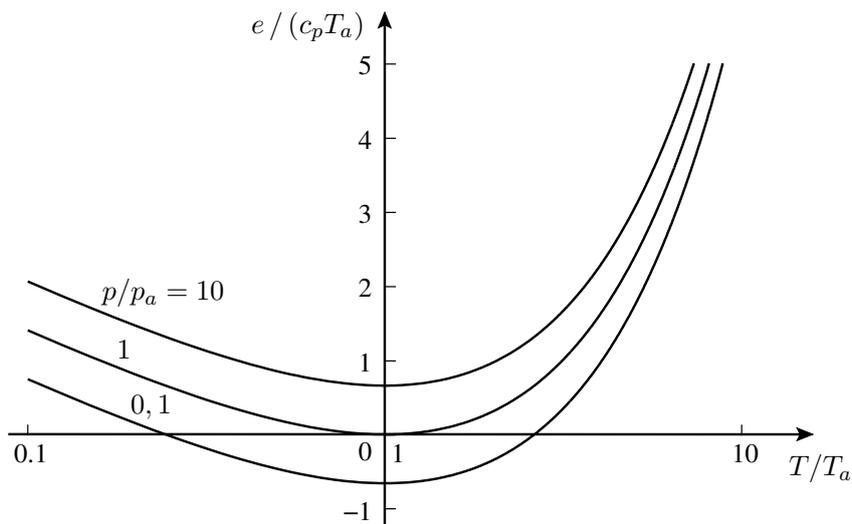


Figura 1.17: Rappresentazione adimensionale dell'exergia di una massa d'aria in un sistema aperto.

1.5 BILANCI DI EXERGIA

Nella Sezione 1.4 si sono ricavate le espressioni delle exergie associate, rispettivamente, ad una quantità di calore, ad una massa di fluido contenuta in un sistema chiuso e ad una massa di fluido che attraversa un sistema aperto. Per brevità, in quelle derivazioni si sono adottate alcune ipotesi semplificative, tra le quali il riferimento alle grandezze specifiche e le ipotesi di reversibilità hanno riguardato tutti i processi considerati, mentre altre ipotesi sono cambiate in funzione delle particolari situazioni considerate. Ad esempio, nel caso dell'exergia associata al calore si è fatto riferimento a cicli bitermici, diretti e inversi, con una delle due sorgenti sempre alla temperatura dell'ambiente. Nel caso delle exergie associate alle masse, invece, si è assunto il raggiungimento finale dell'equilibrio termico con l'ambiente e si sono trascurate le variazioni di energia cinetica e potenziale. Inoltre, per le masse trasportate da correnti fluide, si è limitata l'analisi a sistemi aperti con una sola entrata ed una sola uscita. In questa sezione, invece, ci si propone di eliminare le ipotesi semplificative, in modo da giungere ad espressioni del lavoro tecnico scambiato applicabili ai più importanti processi tecnologici. Per facilitare l'apprendimento, comunque, le procedure seguite per arrivare alle relazioni finali saranno simili a quelle già utilizzate nella sezione precedente.

1.5.1 Bilancio di exergia per un sistema chiuso

Ai fini che qui interessano, si può considerare "ambiente" una porzione abbastanza estesa di fluido esterno che, normalmente, si trova in quiete alla pressione atmosferica p_a ed a una temperatura T_a non influenzata dai processi termodinamici in corso. In tale ipotesi, si può fare riferimento ad un sistema chiuso, definito come in Fig. 1.18, che scambia calore con l'ambiente e con varie altre sorgenti a temperature T_j diverse da T_a . Come si può notare, i confini sono scelti in modo da assicurare che gli scambi termici avvengano alla temperatura delle sorgenti, così da mantenere all'interno del sistema tutte le eventuali irreversibilità.

Per la trasformazione che porta il sistema chiuso di Fig. 1.18 dallo stato iniziale i allo stato finale f , il primo principio della termodinamica può essere scritto come

$$U_{tf} - U_{ti} = \left(\hat{Q}_a + \sum \hat{Q}_j \right) - \hat{L}_{if} \quad (1.32)$$

dove tutte le grandezze sono riferite ad una massa di fluido m , non più unitaria. Nella (1.32), l'energia totale è data dalla somma delle energie interna, cinetica e potenziale (tutte ragionevolmente uniformi nel sistema)

$$U_t = U + E_w + E_z = m \left(u + \frac{1}{2} w^2 + gz \right) \quad (1.33)$$

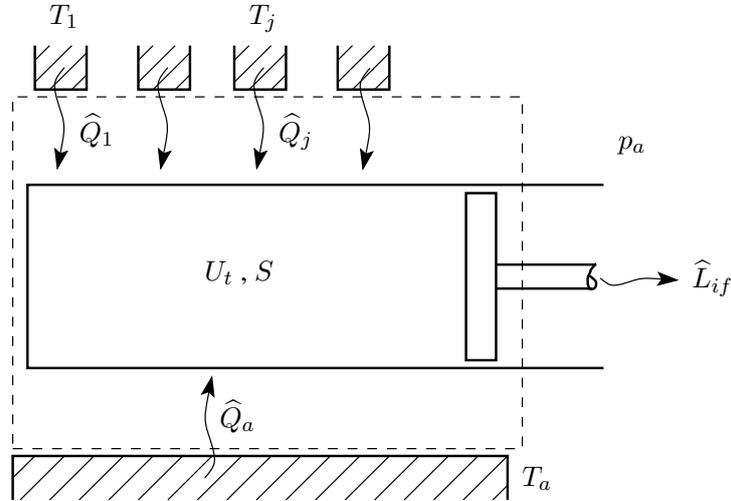


Figura 1.18: Schema d'appoggio per l'analisi exergetica di un sistema chiuso.

mentre

- \widehat{Q}_a , simbolo semplificato per $(\widehat{Q}_a)_{if}$, è la quantità di calore scambiata con l'ambiente a temperatura T_a ,
- \widehat{Q}_j , simboli semplificati per $(\widehat{Q}_j)_{if}$, sono le quantità di calore (positive se fornite al sistema o negative se cedute dal sistema) che vengono scambiate con le zone di confine non adiabatiche che si trovano alle temperature T_j , e
- \widehat{L}_{if} è il lavoro totale scambiato dal sistema.

In base alla (1.17), il lavoro totale può venire espresso come somma di lavoro tecnico e lavoro scambiato con l'ambiente a pressione atmosferica

$$\widehat{L}_{if} = \widehat{L}'_{if} + p_a(V_f - V_i) \quad (1.34)$$

Dopo aver sostituito la (1.34) nella (1.32), è possibile evidenziare al primo membro il solo termine \widehat{L}'_{if} , corrispondente al lavoro tecnico, scrivendo

$$\widehat{L}'_{if} = \widehat{Q}_a + \sum \widehat{Q}_j + (U_{ti} - U_{tf}) + p_a(V_i - V_f) \quad (1.35)$$

Per il sistema di Fig. 1.18, il secondo principio della termodinamica può essere scritto come

$$S_f - S_i = \left(\frac{\widehat{Q}_a}{T_a} + \sum \frac{\widehat{Q}_j}{T_j} \right) + \Delta S_{irr} \quad (1.36)$$

dove, in analogia con la (1.32) tutte le grandezze sono riferite ad una massa di fluido m , non più unitaria. Nella (1.36), l'entropia totale, ragionevolmente uniforme all'interno, è data da

$$S = ms \quad (1.37)$$

mentre

- \widehat{Q}_a/T_a è la quantità d'entropia scambiata con l'ambiente a temperatura T_a ,
- \widehat{Q}_j/T_j sono le quantità d'entropia scambiate alle temperature T_j , positive se fornite al sistema o negative se cedute dal sistema, e
- $\Delta S_{irr} \geq 0$ è la produzione di entropia, positiva durante una trasformazione irreversibile, e nulla durante una trasformazione reversibile.

Se si moltiplicano i due membri della (1.36) per T_a , è possibile evidenziare al primo membro il solo termine \widehat{Q}_a scrivendo

$$\widehat{Q}_a = - \sum \widehat{Q}_j \frac{T_a}{T_j} + T_a(S_f - S_i) - T_a \Delta S_{irr} \quad (1.38)$$

Sostituendo il valore così trovato nella (1.35), si perviene all'espressione

$$\begin{aligned} \widehat{L}'_{if} = & (A_i - A_f) + (E_{wi} - E_{wf}) + (E_{zi} - E_{zf}) \\ & + \sum \widehat{Q}_j \left(1 - \frac{T_a}{T_j} \right) - T_a \Delta S_{irr} \end{aligned} \quad (1.39)$$

comunemente definita "bilancio di exergia per un sistema chiuso", dove

$$A_i - A_f = (U_i - U_f) + p_a(V_i - V_f) - T_a(S_i - S_f) \quad (1.40)$$

è la variazione di exergia, iniziale meno finale, del fluido contenuto nel sistema chiuso, mentre

- $(E_{wi} - E_{wf})$ e $(E_{zi} - E_{zf})$ sono le variazioni di energia cinetica e potenziale del fluido contenuto nel sistema chiuso,
- $\widehat{Q}_j(1 - T_a/T_j)$ sono le quantità, positive o negative, d'exergia associate agli scambi termici, e

- $T_a \Delta S_{irr} \geq 0$ è la distruzione d'exergia, positiva durante una trasformazione irreversibile e nulla durante una trasformazione reversibile.

A conclusione del paragrafo preme notare che:

- le energie cinetiche E_w e potenziali E_z si collocano allo stesso livello dell'exergia A poiché, come sottolineato più volte, si tratta di energie pienamente convertibili in lavoro,
- le quantità di calore \hat{Q}_j non sono pienamente convertibili in lavoro ed, infatti, compaiono moltiplicate per il fattore di Carnot,
- la quantità $T_a \Delta S_{irr}$ non è mai negativa e, rappresentando una distruzione di exergia, provoca una diminuzione del lavoro tecnico ottenuto (positivo) od un aumento, in valore assoluto, del lavoro tecnico speso (negativo).

1.5.2 Bilancio di exergia per un sistema aperto

Si consideri un sistema aperto a confini fissi e con entrate e ed uscite u multiple, che scambia calore con l'ambiente e con varie altre sorgenti a temperature T_j diverse da T_a . Al solito, si faccia riferimento alla trasformazione subita dal corrispondente sistema chiuso in movimento, rappresentato sinteticamente in Fig. 1.19 durante l'evoluzione dallo stato iniziale i allo stato finale f . Come si vede, la scelta dei confini assicura che gli scambi termici avvengano alla temperatura delle sorgenti, mantenendo quindi tutte le eventuali irreversibilità all'interno. Per tale sistema, dopo alcuni passaggi algebrici simili a quelli illustrati nel Paragrafo 1.5.1, l'espressione del primo principio della termodinamica, omologa alla (1.35), può essere scritta nella forma

$$\begin{aligned} \hat{L}'_{if} = & \hat{Q}_a + \sum \hat{Q}_j + (U_{ti} - U_{tf}) \\ & + \sum m_e \left(h_e + \frac{w_e^2}{2} + gz_e \right) - \sum m_u \left(h_u + \frac{w_u^2}{2} + gz_u \right) \end{aligned} \quad (1.41)$$

dove l'entalpia, l'energia cinetica e l'energia potenziale sono uniformi nelle sezioni di entrata e uscita e, di conseguenza, sono espresse, rispettivamente, come: mh , $mw^2/2$ e mgz , mentre l'energia totale non è più necessariamente uniforme nel volume di controllo e deve, quindi, essere definita su base locale come

$$U_t = U + E_w + E_z = \int_V \left(\rho u + \rho \frac{w^2}{2} + \rho gz \right) dV \quad (1.42)$$

con ovvie corrispondenze tra secondo e terzo membro. Nella (1.41), inoltre

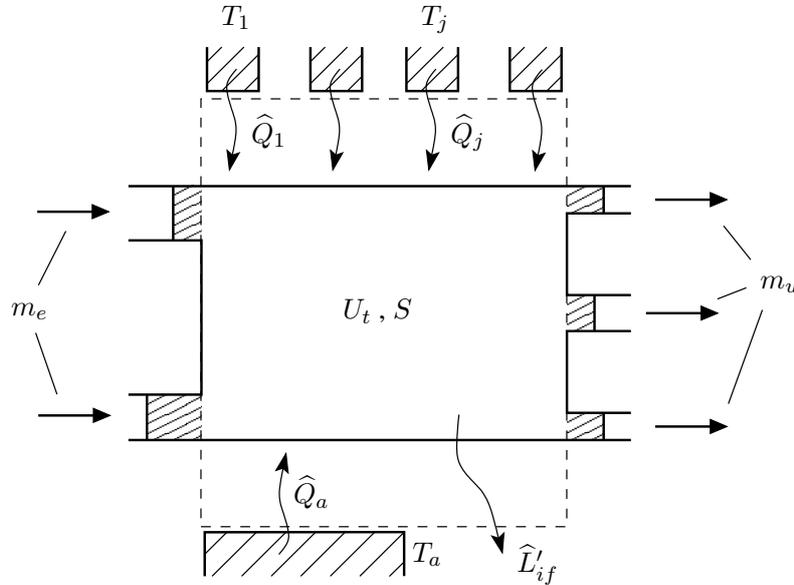


Figura 1.19: Schema d'appoggio per il bilancio di exergia di un sistema aperto riferito alla trasformazione if subita da un sistema chiuso in movimento.

- \hat{Q}_a è la quantità di calore scambiata con l'ambiente a temperatura T_a ,
- \hat{Q}_j sono le quantità di calore, positive se fornite al sistema o negative se cedute dal sistema, che vengono scambiate con le zone di confine non adiabatiche che si trovano alle temperature T_j , e
- \hat{L}'_{if} è il lavoro tecnico scambiato dal sistema.

Per il sistema di Fig. 1.19, il secondo principio della termodinamica può essere scritto come

$$(S_f - S_i) = \left(\frac{\hat{Q}_a}{T_a} + \sum \frac{\hat{Q}_j}{T_j} \right) + \Delta S_{irr} + \sum m_e s_e - \sum m_u s_u \quad (1.43)$$

dove le entropie sono uniformi nelle sezioni di entrata e uscita e, di conseguenza, sono espresse come m_s , mentre l'entropia non è più uniforme nel volume di controllo e deve, quindi, essere definita su base locale come

$$S = \int_V \rho s dV \quad (1.44)$$

Nella (1.43), inoltre

- \widehat{Q}_a/T_a è la quantità d'entropia scambiata con l'ambiente a temperatura T_a ,
- \widehat{Q}_j/T_j sono le quantità d'entropia scambiate alle temperature T_j , positive se fornite al sistema o negative se cedute dal sistema, e
- $\Delta S_{irr} \geq 0$ è la produzione di entropia, positiva durante una trasformazione irreversibile e nulla durante una trasformazione reversibile.

Se si moltiplicano i due membri della (1.43) per T_a , è possibile evidenziare al primo membro il solo termine \widehat{Q}_a scrivendo

$$\begin{aligned} \widehat{Q}_a = & - \sum \widehat{Q}_j \frac{T_a}{T_j} + T_a(S_f - S_i) \\ & - T_a \Delta S_{irr} - T_a \left(\sum m_e s_e - \sum m_u s_u \right) \end{aligned} \quad (1.45)$$

e, sostituendo il valore così trovato nella (1.41), si perviene al bilancio di energia utilizzabile per un sistema aperto

$$\begin{aligned} \widehat{L}'_{if} = & \sum \widehat{Q}_j \left(1 - \frac{T_a}{T_j} \right) + (A_i - A_f) + (E_{wi} - E_{wf}) + (E_{zi} - E_{zf}) \\ & + \sum m_e \left(e_e + \frac{w_e^2}{2} + gz_e \right) - \sum m_u \left(e_u + \frac{w_u^2}{2} + gz_u \right) - T_a \Delta S_{irr} \end{aligned} \quad (1.46)$$

dove

$$A = U - T_a S + p_a(V - V_a) = U - T_a S \quad (1.47)$$

con U definita dalla (1.42) ed S definita dalla (1.44), è l'exergia del fluido contenuto nel volume "fisso" di controllo (per il quale, evidentemente, si ha: $V = V_a$). Inoltre, E_w ed E_z sono definite ancora dalla (1.42), mentre

$$e = h - T_a s$$

è l'exergia specifica delle masse di fluido entranti e e uscenti u dal volume di controllo. Inoltre, nella (1.46)

- $\widehat{Q}_j(1 - T_a/T_j)$ sono le quantità, positive o negative, d'energia utilizzabile associate agli scambi termici,
- $(A_i - A_f)$, $(E_{wi} - E_{wf})$ e $(E_{zi} - E_{zf})$ sono, rispettivamente, le variazioni di exergia, energia cinetica ed energia potenziale del fluido contenuto nel volume di controllo,

- le sommatorie con pedici e ed u sono, rispettivamente, le quantità di exergia, energia cinetica ed energia potenziale che entrano ed escono dal volume di controllo, e
- $T_a \Delta S_{irr} \geq 0$ è la distruzione d'energia utilizzabile, positiva durante una trasformazione irreversibile e nulla durante una trasformazione reversibile.

Se si dividono entrambi i membri della (1.46) per $\Delta\vartheta$ e si fa tendere $\Delta\vartheta$ a zero, si arriva all'espressione della potenza tecnica

$$P' = \sum q_j \left(1 - \frac{T_a}{T_j}\right) - \left(\frac{dA}{d\vartheta} + \frac{dE_w}{d\vartheta} + \frac{dE_p}{d\vartheta}\right) + \sum \dot{m}_e \left(e_e + \frac{w_e^2}{2} + gz_e\right) - \sum \dot{m}_u \left(e_u + \frac{w_u^2}{2} + gz_u\right) - T_a \dot{S}_{irr} \quad (1.48)$$

In regime stazionario le variazioni temporali sono nulle e, di conseguenza, per un sistema stazionario con più entrate e più uscite, schematizzato in Fig. 1.20, la (1.48) può essere scritta nella forma

$$P' = \sum q_j \left(1 - \frac{T_a}{T_j}\right) + \sum \dot{m}_e \left(e_e + \frac{w_e^2}{2} + gz_e\right) \quad (1.49)$$

$$- \sum \dot{m}_u \left(e_u + \frac{w_u^2}{2} + gz_u\right) - T_a \dot{S}_{irr} \quad (1.50)$$

Invece, nel caso particolare di sistema in regime stazionario con una sola entrata ed una sola uscita, la (1.48) porge

$$P' = \dot{m} \left[\left(e_e + \frac{w_e^2}{2} + gz_e\right) - \left(e_u + \frac{w_u^2}{2} + gz_u\right) \right] + \sum q_j \left(1 - \frac{T_a}{T_j}\right) - T_a \dot{S}_{irr} \quad (1.51)$$

Dividendo entrambi i membri per la portata di massa, si ottiene la relazione, omologa della (1.51), riferita alla massa unitaria che si sposta dall'entrata all'uscita

$$L'_{eu} = \left[\left(e_e + \frac{w_e^2}{2} + gz_e\right) - \left(e_u + \frac{w_u^2}{2} + gz_u\right) \right] + \sum Q_j \left(1 - \frac{T_a}{T_j}\right) - T_a \Delta s_{irr} \quad (1.52)$$

A conclusione del paragrafo si può notare che

- le energie cinetiche e potenziali si collocano allo stesso livello delle exergie in tutte le relazioni ricavate poiché, come sottolineato più volte, si tratta di energie pienamente convertibili in lavoro,
- le quantità di calore \widehat{Q}_j non sono pienamente convertibili in lavoro ed, infatti, compaiono moltiplicate per il fattore di Carnot,
- le quantità $T_a \Delta S_{irr}$, $T_a \dot{S}_{irr}$ e $T_a \Delta s_{irr}$ non sono mai negative e, rappresentando distruzioni di exergia, provocano una diminuzione del lavoro tecnico ottenuto (positivo) od un aumento, in valore assoluto, del lavoro tecnico speso (negativo).

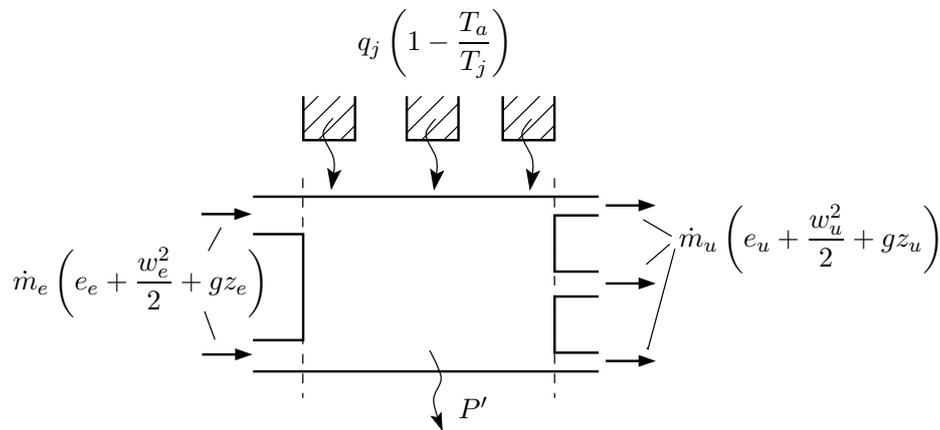


Figura 1.20: Bilancio di exergia per un sistema aperto in regime stazionario con più entrate e più uscite.

1.5.3 Distruzione di exergia negli scambi termici irreversibili

Nei paragrafi precedenti si è posto l'accento sulle distruzioni di exergia causate dalle generazioni interne di entropia attraverso i termini del tipo: $T_a \Delta S_{irr}$, $T_a \dot{S}_{irr}$ e $T_a \Delta s_{irr}$ che compaiono nei bilanci exergetici sia dei sistemi chiusi sia dei sistemi aperti. Purtroppo il calcolo diretto di tali termini non è sempre possibile e, di conseguenza, la distruzione d'exergia deve essere spesso dedotta "a posteriori" dalla presenza nei bilanci di variazioni d'entropia non associate a scambi termici attraverso zone di confine non adiabatiche. Vi sono, tuttavia, situazioni nelle quali il calcolo diretto delle distruzioni d'exergia è relativamente agevole e, tra queste, le più importanti e frequenti sono quelle in cui compaiono scambi termici irreversibili.

Sono certamente irreversibili gli scambi termici spontanei, che non comportano alcuna produzione di lavoro utile. Si faccia riferimento, ad esempio, ad una quantità di calore Q che, senza produrre lavoro utile, passi da una sorgente a temperatura T_1 ad un pozzo a temperatura T_2 , con $T_1 > T_2$. Si supponga, in un primo tempo, che si abbia $T_1 > T_2 > T_a$ e s'introduca il sistema chiuso ausiliario a massa unitaria schematizzato in Fig. 1.21. Poiché il processo di scambio termico non dà luogo ad alcun lavoro utile e non produce mutamenti nello stato del sistema ausiliario pensato come un sistema chiuso, posto $i = f$ nella (1.39), si ha

$$Q^+ \left(1 - \frac{T_a}{T_1}\right)^+ + Q^- \left(1 - \frac{T_a}{T_2}\right)^+ = T_a \Delta S_{irr} \quad (1.53)$$

Infatti, si fornisce calore al sistema ausiliario a temperatura T_1 , mentre si preleva calore dal sistema ausiliario a temperatura T_2 . Con riferimento alla differenza tra le quantità d'exergia fornita ed ottenuta, si ricava

$$\begin{aligned} e_Q^+ + e_Q^- &= Q^+ \left[\left(1 - \frac{T_a}{T_1}\right)^+ - \left(1 - \frac{T_a}{T_2}\right)^+ \right] \\ &= T_a Q^+ \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)^+ = T_a \Delta S_{irr} \end{aligned} \quad (1.54)$$

dal momento che le quantità di calore scambiate sono uguali in valore assoluto. Nella (1.54)

$$e_Q^+ = Q^+ \left(1 - \frac{T_a}{T_1}\right)^+ \quad (1.55)$$

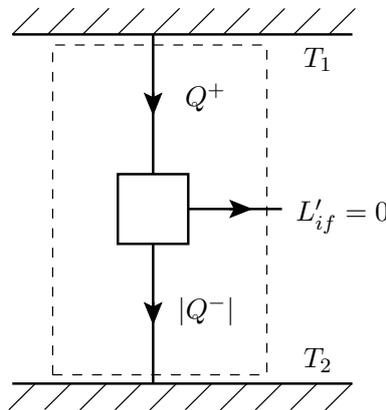


Figura 1.21: Scambio termico irreversibile.

è il valore dell'exergia fornita, a temperatura $T_1 > T_a$, al sistema ausiliario, mentre

$$e_Q^- = Q^- \left(1 - \frac{T_a}{T_1}\right)^+ \quad (1.56)$$

è il valore dell'exergia ottenuta, a temperatura $T_2 > T_a$, dal sistema ausiliario. Poiché si ha $T_1 > T_2 > T_a$, lo scambio termico irreversibile si traduce in una perdita d'energia utilizzabile che è quantificata dall'ultimo termine della (1.54) ed è chiaramente associata all'aumento d'entropia. Ovviamente, i risultati possono essere facilmente estesi al caso di uno scambio termico irreversibile tra una sorgente a temperatura T_1 ed un pozzo a temperatura T_2 , con $T_a > T_1 > T_2$. In tale situazione, si fornisce exergia al sistema ausiliario prelevando calore alla temperatura $T_2 < T_a$, mentre si ottiene exergia dal sistema ausiliario fornendogli calore alla temperatura $T_1 < T_a$. Pertanto, con riferimento alla differenza tra exergia fornita ed ottenuta, si ha

$$\begin{aligned} e_Q^+ + e_Q^- &= Q^- \left(1 - \frac{T_a}{T_2}\right)^- + Q^+ \left(1 - \frac{T_a}{T_1}\right)^- \\ &= T_a Q^+ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = T_a Q^+ \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)^+ = T_a \Delta S_{irr} \end{aligned} \quad (1.57)$$

La (1.57) si presta ad un'importante considerazione aggiuntiva in quanto indica che, per una differenza costante di temperatura ($T_1 - T_2$), le perdite exergetiche corrispondenti all'aumento d'entropia tendono ad aumentare man mano che diminuiscono le temperature assolute T_1 e T_2 .

1.6 RENDIMENTI DI SECONDO PRINCIPIO

I rendimenti di apparecchiature e cicli prendono il nome di rendimenti exergetici, o di secondo principio, quando sono riferiti ai bilanci d'exergia. Anche in questo caso, i rendimenti danno indicazioni sul rapporto tra benefici e costi e sono definiti da relazioni del tipo

$$\eta_{II} = \frac{\text{exergia ottenuta}}{\text{exergia fornita}} = 1 - \frac{\text{perdita di exergia}}{\text{exergia fornita}} \quad (1.58)$$

dove i termini sono presi in valore assoluto. Nella (1.58), per exergia fornita s'intendono

- le exergie positive associate alle quantità di calore scambiate,
- le quantità di lavoro negative, prese in valore assoluto, e

- le differenze positive, entranti meno uscenti, tra le quantità d'exergia, energia potenziale ed energia cinetica.

Simmetricamente, per exergia ottenuta s'intendono

- le exergie negative, prese in valore assoluto, associate alle quantità di calore scambiate,
- le quantità di lavoro positive, e
- le differenze positive, uscenti meno entranti, tra le quantità d'exergia, energia potenziale ed energia cinetica.

Le perdite sono pari, evidentemente, alla differenza tra quanto si fornisce e quanto si ottiene e s'identificano con la distruzione d'exergia dovuta alle irreversibilità. I rendimenti di secondo principio sono basati su una valutazione oggettiva dei diversi termini di bilancio, fondata sulla convertibilità in lavoro delle varie forme d'energia. Essi costituiscono, quindi, lo strumento adatto per localizzare la sede delle irreversibilità, ed identificare il tipo e la grandezza delle perdite nella capacità di produrre lavoro. Ovviamente considerazioni analoghe, non ripetute per brevità, possono essere riferite ai bilanci di exergia espressi in termini di potenze e flussi exergetici.

Nel seguito, alcuni esempi d'applicazione, riferiti a situazioni di grande interesse tecnico, illustrano la metodologia di analisi exergetica ed evidenziano la differenza di approccio e risultati rispetto all'analisi energetica.

1.6.1 Agitatore meccanico

Gli agitatori meccanici ad asta, del tipo schematizzato in Fig. 1.22, sono molto utilizzati nei laboratori chimici per le operazioni di mescolamento e omogeneizzazione dei liquidi. Dal punto di vista energetico, essi possono venir considerati adiabatici verso l'esterno e, di conseguenza, sono assimilabili al "mulinello di Joule", lo strumento con cui James Prescott Joule, nel 1850, determinò l'equivalente meccanico del calore. Il bilancio di primo principio, infatti, può essere espresso come

$$U_f - U_i = mc(T_f - T_i) = -\widehat{L}_{if} \quad (1.59)$$

dove \widehat{L}_{if} è riferito alla massa di liquido m contenuta nel recipiente mentre, per l'ipotesi di adiabaticità, non si hanno scambi termici con l'esterno. Il rendimento di primo principio

$$\eta_I = \frac{U_f - U_i}{\widehat{L}_{if}} \equiv 1 \quad (1.60)$$

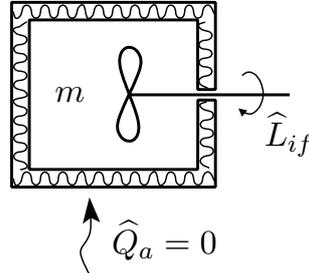


Figura 1.22: Schema d'appoggio per l'analisi exergetica di un agitatore ad asta.

è identicamente uguale ad uno poiché l'agitatore trasforma il lavoro meccanico in calore senza alcuna perdita verso l'ambiente.

Ovviamente, dal punto di vista exergetico la situazione è alquanto diversa, poiché la fornitura del lavoro meccanico produce, come unico effetto utile, un aumento di temperatura del liquido agitato. Come si è osservato più volte, la perdita di qualità dell'energia è correlata alla produzione di entropia, facilmente determinabile applicando il secondo principio

$$S_f - S_i = mc \ln \frac{T_f}{T_i} = \Delta S_{irr} \quad (1.61)$$

e può essere espressa come

$$T_a \Delta S_{irr} = T_a (S_f - S_i) = mc T_a \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (1.62)$$

L'exergia ottenuta è data dalla differenza, finale meno iniziale, nell'exergia del liquido che, in base alla (1.40), può essere scritta nella forma

$$A_f - A_i = (U_f - U_i) - T_a (S_f - S_i) \quad (1.63)$$

in quanto le variazioni di volume del liquido sono trascurabili. Di conseguenza, trascurando anche le variazioni di energia cinetica e potenziale, il rendimento di secondo principio, può venire espresso in una delle due forme

$$\eta_{II} = \frac{\text{exergia ottenuta}}{\text{exergia fornita}} = \frac{A_f - A_i}{|\widehat{L}'_{if}|} \quad (1.64)$$

o

$$\eta_{II} = 1 - \frac{\text{perdita di exergia}}{\text{exergia fornita}} = 1 - \frac{T_a \Delta S_{irr}}{|\widehat{L}'_{if}|} \quad (1.65)$$

Ovviamente le due espressioni del rendimento sono equivalenti poiché, in questo caso, la (1.39) può essere scritta nella forma

$$A_f - A_i = |\widehat{L}'_{if}| - T_a \Delta S_{irr} \quad (1.66)$$

ad indicare che la fornitura di exergia attraverso il lavoro meccanico di agitazione viene degradata in energia interna "termica" dagli attriti.

A conclusione del paragrafo, è interessante notare che l'analisi termodinamica del "mulinello di Joule" può essere facilmente estesa alle molte situazioni in cui, per semplicità o per esigenze tecnologiche, risulta conveniente fornire calore mediante resistenze elettriche. Come si è già osservato, infatti, l'energia elettrica è completamente convertibile in lavoro e, quindi, pienamente utilizzabile e, di conseguenza, può venir impiegata anche per fornire calore in qualunque situazione e, soprattutto, a qualunque temperatura. Alcune applicazioni molto diffuse del riscaldamento elettrico sono esaminate negli esempi che seguono.

Esempio 1.7 *Un agitatore meccanico con potenza utile all'asta $P = 100$ W, opera per un intervallo di tempo $\Delta\vartheta = 1000$ s in un recipiente adiabatico contenente una massa $m = 1$ kg d'acqua [$c = 4187$ J/(kg K)] che, inizialmente si trova alla temperatura ambiente $T_a = T_i = 300$ K. Pur tenendo presente che gli agitatori sono impiegati per mescolare ed omogeneizzare liquidi si determinino, dal punto di vista energetico, i rendimenti di primo e secondo principio dell'operazione in esame.*

Soluzione

Il lavoro fornito al bagno liquido è pari a:

$$-\widehat{L}_{if} = P\Delta\vartheta = -100 \cdot 1000 = -1 \cdot 10^5 \text{ J}$$

mentre la temperatura finale raggiunta dal bagno è

$$T_f = T_i - \frac{\widehat{L}_{if}}{mc} = 300 - \frac{-1 \cdot 10^5}{1 \cdot 4187} = 323,9 \text{ K}$$

Poiché il bagno è adiabatico il rendimento di primo principio dell'operazione è, necessariamente: $\eta \equiv 1$.

Dal punto di vista exergetico, invece, la fornitura del lavoro meccanico produce, come unico effetto utile, un aumento di temperatura del liquido agitato. Tale perdita di qualità dell'energia è correlata alla produzione di entropia determinabile come

$$\Delta S_{irr} = S_f - S_i = mc \ln \frac{T_f}{T_i} = 1 \cdot 4187 \ln \frac{323,9}{300} = 320,9 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Di conseguenza, il rendimento di secondo principio è pari a

$$\eta_{II} = 1 - \frac{T_a \Delta S_{irr}}{|\widehat{L}'_{if}|} = 1 - \frac{300 \cdot 320,9}{100000} = 0,037$$

ovvero ben inferiore a 1.

Esempio 1.8 *Si determini il rendimento di secondo principio di un bollitore elettrico istantaneo adiabatico verso l'esterno, della potenza di 10 kW, che riscalda una portata d'acqua \dot{m} da 10 a 40°C quando la temperatura ambiente è pari a 273 K.*

Soluzione

Dal bilancio di primo principio si ricava la portata d'acqua

$$\dot{m} = \frac{|P|}{h_u - h_e} = \frac{|P|}{c(t_u - t_e)} = \frac{10}{4,187(40 - 10)} = 0,0796 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

mentre si ha

$$\begin{aligned} \eta_{II} &= 1 - \frac{T_a(s_u - s_e)}{|P|} = 1 - \frac{\dot{m}cT_a \ln(T_u/T_e)}{|P|} \\ &= 1 - \frac{0,0796 \cdot 4,187 \cdot 273 \ln(313/283)}{10} = 0,083 \end{aligned}$$

Si osservi che, anche in questo caso, il rendimento “vero” di secondo principio è di poco superiore all' 8%, mentre il rendimento di primo principio è unitario in quanto il riscaldatore è adiabatico.

Esempio 1.9 *Si determinino i rendimenti di secondo principio relativi a due applicazioni tecnologiche del riscaldamento elettrico:*

- radiatore elettrico operante a $T = 333 \text{ K}$ ($\cong 60^\circ \text{C}$) e
- forno ad arco per fusione acciaio operante a $T = 1723 \text{ K}$ ($\cong 1450^\circ \text{C}$)

assumendo, in entrambi i casi, funzionamento adiabatico e $T_a = 293 \text{ K}$.

Soluzione

In entrambi i casi l'ipotesi di adiabaticità assicura che si abbia $\eta_I \equiv 1$ e, di conseguenza, che il flusso termico ottenuto q coincida numericamente con la potenza elettrica fornita P .

Il rendimento di secondo principio è dato dal rapporto tra valore exergetico del flusso termico ottenuto e potenza elettrica fornita

$$\eta_{II} = \frac{q}{P} \left(1 - \frac{T_a}{T} \right) = 1 - \frac{T_a}{T}$$

Pertanto risulta

$$\eta_{II} = 1 - \frac{293}{333} = 0,12$$

per il radiatore elettrico, e

$$\eta_{II} = 1 - \frac{293}{1723} = 0,83$$

per il forno ad arco. I due valori numerici indicano chiaramente che il riscaldamento elettrico non è tecnologia da scartare a priori quando si tratti di fornire calore a temperature molto elevate.

1.6.2 Mescolamento adiabatico

Con riferimento alla situazione iniziale schematizzata in Fig. 1.23, si consideri il sollevamento del setto di separazione tra due masse diverse dello stesso liquido ed il mescolamento adiabatico che ne segue. Per fissare le idee, si assuma che lo scopo del processo sia il riscaldamento della massa di liquido freddo m_1 che si trova alla temperatura iniziale T_1 mediante l'utilizzo di parte dell'energia interna della massa liquido caldo m_2 che si trova alla temperatura iniziale T_2 (con $T_2 > T_1$). Dal bilancio energetico del processo si può ricavare l'energia interna della miscela, indicata con il pedice m

$$U_{mf} = c m_m T_m = U_{1i} + U_{2i} = c(m_1 T_1 + m_2 T_2) \quad (1.67)$$

e, quindi, la temperatura finale della miscela è pari a

$$T_m = T_{1f} = T_{2f} = \frac{c(m_1 T_1 + m_2 T_2)}{c(m_1 + m_2)} = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} \quad (1.68)$$

mentre, evidentemente, risulta

$$c(m_1 T_1 + m_2 T_2) = c(m_1 + m_2) T_m \Rightarrow c m_1 (T_m - T_1) = c m_2 (T_2 - T_m) \quad (1.69)$$

Atteso lo scopo del processo, il rendimento di primo principio può venire espresso scrivendo l'equazione (1.1) come rapporto tra l'energia ottenuta dal fluido freddo 1 e l'energia fornita, presa in valore assoluto, dal fluido caldo 2

$$\eta_I = \frac{c m_1 (T_m - T_1)}{c m_2 (T_2 - T_m)} = \frac{m_1 (T_m - T_1)}{m_2 (T_2 - T_m)} \equiv 1 \quad (1.70)$$

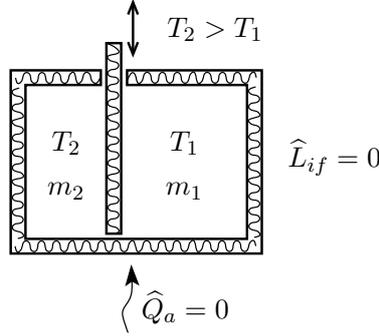


Figura 1.23: Schema d'appoggio per l'analisi exergetica del mescolamento adiabatico.

In base alla (1.69), il rendimento di primo principio è unitario come era da attendersi per un processo adiabatico.

Ovviamente, dal punto di vista exergetico la situazione è alquanto diversa, poiché il mescolamento produce una perdita di qualità dell'energia correlata alla produzione globale di entropia e, quindi, facilmente determinabile applicando il secondo principio. Risulta, infatti

$$\Delta S_{irr} = S_{mf} - S_{mi} = (S_{1f} - S_{1i}) + (S_{2f} - S_{2i}) = m_1 c \ln \frac{T_m}{T_1} + m_2 c \ln \frac{T_m}{T_2} \quad (1.71)$$

dove è sempre $\Delta S_{irr} > 0$ in quanto si ha $T_1 < T_2$. Di conseguenza, nel processo diminuisce la quantità di energia utilizzabile essendo

$$\begin{aligned} A_{mf} - A_{mi} &= (U_{mf} - U_{mi}) - T_a(S_{mf} - S_{mi}) \\ &= 0 - T_a(S_{mf} - S_{mi}) = -T_a \Delta S_{irr} < 0 \end{aligned} \quad (1.72)$$

Il rendimento di secondo principio può essere espresso nelle due forme

$$\eta_{II} = \frac{A_{1f} - A_{1i}}{A_{2i} - A_{2f}} = 1 - \frac{T_a \Delta S_{irr}}{A_{2i} - A_{2f}} \quad (1.73)$$

che sono equivalenti. Infatti, la (1.72) può essere scritta nella forma

$$-T_a \Delta S_{irr} = A_{mf} - A_{mi} = (A_{1f} - A_{1i}) - (A_{2i} - A_{1f}) \quad (1.74)$$

che, tra l'altro, esplicita come la generazione di entropia sia pari anche alla differenza tra l'exergia fornita dal liquido caldo e l'exergia acquistata dal liquido freddo.

A conclusione del paragrafo, è interessante notare che l'analisi termodinamica del mescolamento adiabatico di due masse di liquido può essere facilmente estesa all'analisi degli scambiatori di calore a miscela, illustrata nell'Esempio 1.11.

Esempio 1.10 Con riferimento allo schema di Fig. 1.23, si determini il rendimento di secondo principio per il processo di mescolamento adiabatico di una massa d'acqua calda $m_1 = 1$ kg che, inizialmente, si trova alla temperatura $T_1 = 350$ K, con una massa d'acqua più fredda $m_2 = 2$ kg che, inizialmente, si trova alla temperatura $T_2 = 310$ K. Si assuma $T_a = 290$ K.

Soluzione

Poiché il processo è adiabatico, il rendimento di primo principio è unitario. Per la determinazione del rendimento di secondo principio si può procedere come delineato in precedenza.

La temperatura finale della miscela è pari a

$$T_m = T_{1f} = T_{2f} = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = \frac{2 \cdot 310 + 1 \cdot 350}{2 + 1} = 323,3 \text{ K}$$

e, di conseguenza, la produzione di entropia è pari a

$$\begin{aligned} \Delta S_{irr} &= S_{mf} - S_{mi} = (S_{1f} - S_{1i}) + (S_{2f} - S_{2i}) = m_1 c \ln \frac{T_m}{T_1} + m_2 c \ln \frac{T_m}{T_2} \\ &= 2 \cdot 4187 \ln \frac{323,3}{310} + 1 \cdot 4187 \ln \frac{323,3}{350} = 19,5 \frac{\text{J}}{\text{K}} \end{aligned}$$

La fornitura di energia utilizzabile, in valore assoluto, è pari a

$$\begin{aligned} A_{2i} - A_{2f} &= m_2 c (T_2 - T_m) - T_a m_2 c \ln \frac{T_2}{T_m} \\ &= 1 \cdot 4187 (350 - 323,3) - 290 \cdot 1 \cdot 4187 \ln \frac{350}{323,3} = 15440,8 \text{ J} \end{aligned}$$

ed il rendimento di secondo principio è determinabile come

$$\eta_{II} = 1 - \frac{T_a \Delta S_{irr}}{A_{2i} - A_{2f}} = 1 - \frac{290 \cdot 19,5}{15440,8} = 0,63$$

Ovviamente, il valore ottenuto è inferiore a 1 in quanto la miscelazione comporta un aumento di entropia, ma non è troppo inferiore a 1 in quanto l'energia termica fornita non è particolarmente pregiata.

Esempio 1.11 Si determini il rendimento di secondo principio per il processo di mescolamento tra due portate dello stesso liquido che ha luogo negli scambiatori di calore a miscela. Con riferimento allo schema di Fig. 1.24, si consideri la miscelazione tra una portata d'acqua calda $\dot{m}_2 = 1 \text{ kg/s}$ che si trova alla temperatura $T_{2e} = 350 \text{ K}$, con una portata d'acqua più fredda $\dot{m}_1 = 2 \text{ kg/s}$ che si trova alla temperatura $T_{1e} = 310 \text{ K}$. Si assuma $T_a = 290 \text{ K}$.

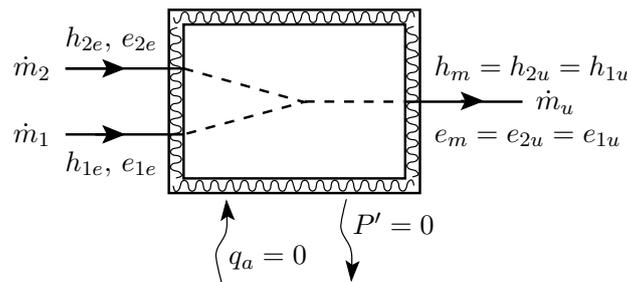


Figura 1.24: Schema d'appoggio per l'analisi exergetica del mescolamento adiabatico.

Soluzione

Poiché il processo è adiabatico, il rendimento di primo principio è unitario. Per la determinazione del rendimento di secondo principio si può procedere, con ovvie modifiche formali, come nell'Esempio 1.10.

La temperatura finale della miscela è pari a

$$T_m = \frac{\dot{m}_1 T_{1e} + \dot{m}_2 T_{2e}}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} = \frac{2 \cdot 310 + 1 \cdot 350}{2 + 1} = 323,3 \text{ K}$$

e, di conseguenza, la produzione di entropia è pari a

$$\begin{aligned} \dot{S}_{irr} &= \dot{m}_1 (s_{1u} - s_{1e}) + \dot{m}_2 (s_{2u} - s_{2e}) = \dot{m}_1 c \ln \frac{T_m}{T_{1e}} + \dot{m}_2 c \ln \frac{T_m}{T_{2e}} \\ &= 2 \cdot 4187 \ln \frac{323,3}{310} + 1 \cdot 4187 \ln \frac{323,3}{350} = 19,5 \frac{\text{W}}{\text{K}} \end{aligned}$$

La fornitura di energia utilizzabile, in valore assoluto, è pari a

$$\begin{aligned} \dot{m}_2 [(e_{2e} - e_{2u}) - T_a (s_{2e} - s_{2u})] &= \dot{m}_2 c \left[(T_{2e} - T_m) - T_a \ln \frac{T_{2e}}{T_m} \right] \\ &= 1 \cdot 4187 \left[(350 - 323,3) - 290 \ln \frac{350}{323,3} \right] = 15440,8 \text{ W} \end{aligned}$$

ed il rendimento di secondo principio è determinabile come

$$\eta_{II} = 1 - \frac{T_a \Delta S_{irr}}{A_{2e} - A_{2u}} = 1 - \frac{290 \cdot 19,5}{15440,8} = 0,63$$

Il valore, ovviamente, è inferiore a 1 in quanto la miscelazione comporta un aumento di entropia, ma non è troppo inferiore a 1 in quanto l'energia termica fornita non è particolarmente pregiata.

1.6.3 Scambiatori a superficie

Nelle ipotesi in cui ci si pone in questo paragrafo, gli scambiatori di calore a superficie operano in regime stazionario, presentano variazioni trascurabili d'energia cinetica e potenziale tra entrata ed uscita, sono adiabatici verso l'esterno e sono privi di organi in grado di scambiare lavoro. In tali ipotesi, i rendimenti di primo principio degli scambiatori sono unitari, e non forniscono alcuna informazione significativa. Per ottenere informazioni di una certa utilità pratica, occorre quindi far riferimento ai rendimenti exergetici partendo, ad esempio, dallo schema di Fig. 1.25 dove è rappresentato uno scambiatore a superficie in controcorrente.

Nella situazione considerata, l'equazione di bilancio (1.48) porge

$$\begin{aligned} & (\dot{m}_c e_{ce} + \dot{m}_f e_{fe}) - (\dot{m}_c e_{cu} + \dot{m}_f e_{fu}) \\ &= \dot{m}_c (e_{ce} - e_{cu}) + \dot{m}_f (e_{fe} - e_{fu}) = T_a \dot{S}_{irr} \end{aligned} \quad (1.75)$$

mentre, per la definizione di rendimento exergetico (1.58), occorre distinguere tra exergia ottenuta ed exergia fornita.

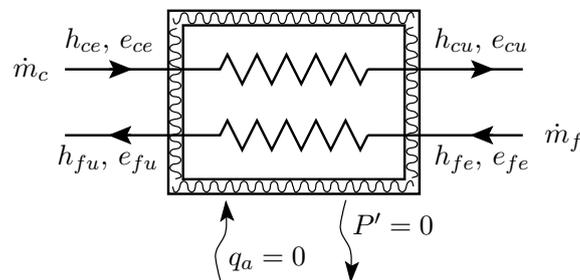


Figura 1.25: Schema d'appoggio per l'analisi exergetica del mescolamento adiabatico.

Se si riscalda una corrente fredda, il fluido caldo fornisce exergia a quello freddo e, quindi, la (1.58) e la (1.75) porgono

$$\begin{aligned}\eta_{II} &= \frac{\dot{m}_f(e_{fu} - e_{fe})}{\dot{m}_c(e_{ce} - e_{cu})} \\ &= \frac{\dot{m}_c(e_{ce} - e_{cu}) - T_a \dot{S}_{irr}}{\dot{m}_c(e_{ce} - e_{cu})} = 1 - \frac{T_a \dot{S}_{irr}}{\dot{m}_c(e_{ce} - e_{cu})}\end{aligned}\quad (1.76)$$

mentre, se si raffredda una corrente calda, il fluido freddo fornisce exergia a quello caldo e, quindi, la (1.58) e la (1.75) porgono

$$\begin{aligned}\eta_{II} &= \frac{\dot{m}_c(e_{cu} - e_{ce})}{\dot{m}_f(e_{fe} - e_{fu})} \\ &= \frac{\dot{m}_f(e_{fe} - e_{fu}) - T_a \dot{S}_{irr}}{\dot{m}_c(e_{fe} - e_{fu})} = 1 - \frac{T_a \dot{S}_{irr}}{\dot{m}_f(e_{fe} - e_{fu})}\end{aligned}\quad (1.77)$$

In entrambi i casi, le perdite d'energia utilizzabile sono collegate alla produzione d'entropia e quindi alle irreversibilità che, inevitabilmente, si accompagnano agli scambi termici con differenze di temperatura finite.

Esempio 1.12 *Si consideri uno scambiatore di calore acqua-acqua in controcorrente, operante in regime stazionario con variazioni trascurabili d'energia cinetica e potenziale tra entrata ed uscita, adiabatico verso l'esterno e privo di organi in grado di scambiare lavoro. Nello scambiatore una portata d'acqua calda $\dot{m}_c = 1$ kg/s alla temperatura $t_{ce} = 80^\circ\text{C}$ viene raffreddata fino a $t_{cu} = 50^\circ\text{C}$ scambiando calore con una portata d'acqua fredda $\dot{m}_f = 2$ kg/s che entra alla temperatura $t_{fe} = 40^\circ\text{C}$. Nell'ipotesi che il calore specifico dell'acqua sia pari a $c = 4,187$ kJ/(kg K) e che la temperatura ambiente sia pari a $T_a = 273$ K, si calcoli il rendimento exergetico dello scambiatore.*

Soluzione

Dal bilancio termico dello scambiatore, in assenza di perdite verso l'esterno e di scambi di lavoro, si ricava

$$\dot{m}_c(h_{ce} - h_{cu}) - \dot{m}_f(h_{fu} - h_{fe}) = \dot{m}_c c(t_{ce} - t_{cu}) - \dot{m}_f c(t_{fu} - t_{fe}) = 0$$

e tale relazione consente il calcolo della temperatura dell'acqua fredda all'uscita

$$t_{fu} = t_{fe} + \frac{\dot{m}_c(t_{ce} - t_{cu})}{\dot{m}_f} = 40 + \frac{1(80 - 50)}{2} = 55^\circ\text{C}$$

Per le variazioni d'entropia dei due fluidi tra entrata ed uscita si ottiene, quindi

$$s_{fu} - s_{fe} = c \ln \frac{T_{fu}}{T_{fe}} = 4,187 \ln \frac{328,15}{313,15} = 0,196 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

e

$$s_{ce} - s_{cu} = c \ln \frac{T_{ce}}{T_{cu}} = 4,187 \ln \frac{353,15}{323,15} = 0,371 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

Pertanto, dalla definizione di rendimento exergetico (1.76), si ha

$$\begin{aligned} \eta_{II} &= \frac{\dot{m}_f(e_{fu} - e_{fe})}{\dot{m}_c(e_{ce} - e_{cu})} = \frac{\dot{m}_f[(h_{fu} - h_{fe}) - T_a(s_{fu} - s_{fe})]}{\dot{m}_c[(h_{ce} - h_{cu}) - T_a(s_{ce} - s_{cu})]} \\ &= \frac{1 [4,187(55 - 40) - 273 \cdot 0,196]}{2 [4,187(80 - 50) - 273 \cdot 0,371]} = \frac{9,297}{48,65} = 0,19 \end{aligned}$$

Le perdite sono pari a

$$T_a \dot{S}_{irr} = \dot{m}_c(e_{ce} - e_{cu}) - \dot{m}_f(e_{fu} - e_{fe}) = 48,65 - 9,297 = 39,35 \text{ kW}$$

ed, ovviamente, coincidono con la differenza tra exergia fornita ed exergia ottenuta.

1.6.4 Cicli diretti bitermici

Per un ciclo diretto bitermico tra la temperatura T e la temperatura ambiente $T_a < T$, il rendimento di conversione, o di primo principio, è dato dal rapporto tra l'energia ottenuta, sotto forma di lavoro netto, e l'energia spesa sotto forma di calore fornito alla temperatura T . Esso può quindi venire espresso nelle forme

$$\eta_I = \frac{L_n^+}{Q^+} = \frac{Q^+ + Q_a^-}{Q^+} = 1 - \frac{|Q_a^-|}{Q^+} \leq 1 - \frac{T_a}{T} = \eta_{Carnot} \quad (1.78)$$

dove è evidenziata come perdita la quantità di calore $|Q_a^-|$, obbligatoriamente scaricata all'esterno alla temperatura T_a .

La definizione del rendimento exergetico, o di secondo principio si fonda, oltre che sulla definizione (1.58), anche sul bilancio di exergia. Per un ciclo bitermico diretto percorso da una massa unitaria di fluido, con riferimento allo schema di Fig. 1.26, sia la (1.39) sia la (1.52) porgono

$$L_n^+ = Q^+ \left(1 - \frac{T_a}{T}\right)^+ - T_a \Delta S_{irr} = e_Q^+ - T_a \Delta S_{irr} \quad (1.79)$$

Pertanto, combinando la (1.58) con il primo e terzo membro della (1.79), si ha

$$\eta_{II} = \frac{L_n^+}{e_Q^+} = 1 - \frac{T_a \Delta S_{irr}}{e_Q^+} \quad (1.80)$$

dove, rispetto alla (1.78) si tiene conto, più correttamente, dell'exergia e_Q^+ associata alla quantità di calore Q^+ , fornita alla temperatura $T > T_a$, e si evidenzia come perdita la sola generazione d'entropia moltiplicata per T_a . Infatti, il valore exergetico e_{Q_a} della quantità di calore Q_a^- , scaricata nell'ambiente a temperatura T_a è nullo e, quindi, non rappresenta una perdita.

Invece, combinando la (1.80) con la (1.12), si ha

$$\eta_{II} = \frac{L_n^+}{e_Q^+} = \frac{L_n^+}{Q^+(1 - T_a/T)^+} = \frac{L_n^+}{Q^+} \frac{1}{\eta_{Carnot}} = \frac{\eta_I}{\eta_{Carnot}} \quad (1.81)$$

dove η_I è tanto minore di η_{Carnot} quanto maggiori sono le irreversibilità. E' importante notare, inoltre, che il rendimento di secondo principio è sempre maggiore, od uguale, al rendimento di primo principio, in quanto il rendimento del ciclo di Carnot è sempre minore od uguale ad uno.

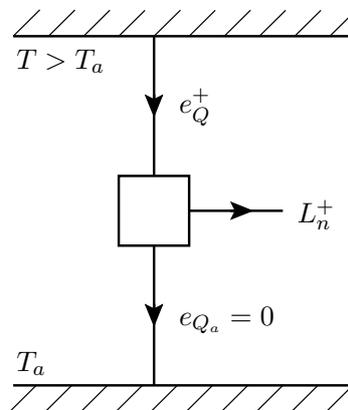


Figura 1.26: Schema d'appoggio per l'analisi exergetica di un ciclo diretto bitermico.

Esempio 1.13 In un ciclo diretto bitermico che si svolge tra la temperatura $T = 600 \text{ K}$ e la temperatura ambiente $T_a = 300 \text{ K}$, sono forniti $Q^+ = 600 \text{ kJ/kg}$ di calore mentre sono ottenuti $L_n^+ = 250 \text{ kJ/kg}$ di lavoro. Si determini il rendimento di secondo principio.

Soluzione

In base alle definizioni si ha

$$\eta_I = \frac{L_n^+}{Q^+} = \frac{250}{600} = 0,417$$

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_a}{T} = 1 - \frac{300}{600} = 0,5$$

e

$$\eta_{II} = \frac{\eta_I}{\eta_{Carnot}} = \frac{0,417}{0,5} = 0,834$$

Le perdite specifiche d'energia utilizzabile sono dovute unicamente alle irreversibilità presenti nel ciclo. Esse ammontano a

$$T_a \Delta s_{irr} = Q^+ \left(1 - \frac{T_a}{T}\right)^+ - L_n^+ = 600 \cdot 0,5 - 250 = 50 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

e non sono legate alla quantità di calore scaricata in ambiente

$$|Q_a^-| = Q^+ - L_n^+ = 600 - 250 = 350 \text{ kJ/kg}$$

che ha valore exergetico nullo.

1.6.5 Cicli inversi bitermici

Come si è ripetutamente osservato, per i cicli inversi non è possibile definire rendimenti di primo principio ed, in sostituzione, si utilizzano i coefficienti d'effetto utile. Così per un ciclo frigorifero bitermico, che si svolge tra la temperatura T e la temperatura ambiente $T_a > T$, si ha

$$\epsilon = \frac{Q^+}{|L_n^-|} \leq \frac{T}{T_a - T} = \epsilon_{Carnot} \quad (1.82)$$

mentre per un ciclo a pompa di calore bitermico, che si svolge tra la temperatura T e la temperatura ambiente $T_a < T$, si ha

$$\epsilon' = \frac{|Q^-|}{|L_n^-|} \leq \frac{T}{T - T_a} = \epsilon'_{Carnot} \quad (1.83)$$

I coefficienti ϵ variano tra 0 ed infinito, mentre i coefficienti ϵ' variano tra 1 ed infinito. Pertanto, se si vuole avere un parametro di giudizio compreso tra 0 ed 1 ed indipendente dalle temperature di esercizio, è necessario ricorrere ai rendimenti exergetici, o di secondo principio.

Con riferimento allo schema di Fig. 1.27 (a), per un ciclo frigorifero bitermico percorso da una massa unitaria di fluido, i bilanci di exergia (1.39) e (1.52) porgono

$$L_n^- = Q^+ \left(1 - \frac{T_a}{T}\right)^- - T_a \Delta s_{irr} = e_Q^- - T_a \Delta s_{irr} \quad (1.84)$$

Pertanto, combinando la (1.58) con il primo e terzo membro della (1.84) e facendo riferimento ai valori assoluti, si ha

$$\eta_{II} = \frac{|e_Q^-|}{|L_n^-|} = 1 - \frac{T_a \Delta s_{irr}}{|L_n^-|} \quad (1.85)$$

Nella (1.85) si tiene conto dell'exergia fornita alla cella frigorifera assorbendo la quantità di calore Q^+ alla temperatura $T < T_a$, e si evidenzia come perdita la generazione d'entropia moltiplicata per T_a .

Combinando la (1.85) con la (1.14), si ha

$$\eta_{II} = \frac{|e_Q^-|}{|L_n^-|} = \frac{Q^+}{|L_n^-|} \frac{T_a - T}{T} = \frac{\epsilon}{\epsilon_{Carnot}} \leq 1 \quad (1.86)$$

dove ϵ è tanto minore di ϵ_{Carnot} quanto maggiori sono le irreversibilità.

Con riferimento allo schema di Fig. 1.27 (b), per un ciclo a pompa di calore bitermico percorso da una massa unitaria di fluido, i bilanci di exergia (1.39) e (1.52) porgono

$$L_n^- = Q^- \left(1 - \frac{T_a}{T}\right)^+ - T_a \Delta s_{irr} = e_Q^- - T_a \Delta s_{irr} \quad (1.87)$$

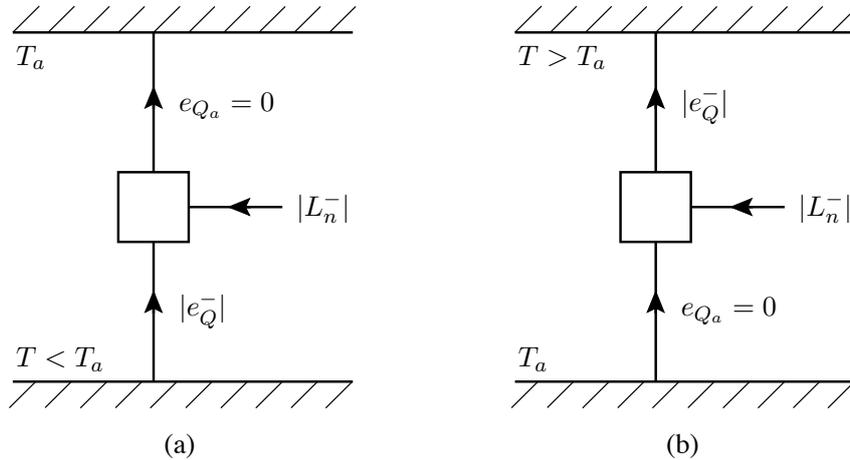


Figura 1.27: Schema d'appoggio per l'analisi exergetica di un ciclo inverso bitermico: (a) frigorifero; (b) a pompa di calore.

Pertanto, combinando la (1.58) con il primo e terzo membro della (1.87) ed applicando la (1.15), si ha

$$\eta_{II} = \frac{|e_Q^-|}{|L_n^-|} = 1 - \frac{T_a \Delta s_{irr}}{|L_n^-|} = \frac{|Q^-|}{|L_n^-|} \frac{T - T_a}{T} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'_{Carnot}} \leq 1 \quad (1.88)$$

Nella (1.88) si tiene conto dell'exergia fornita al locale riscaldato cedendo la quantità di calore Q^- alla temperatura $T > T_a$, si evidenzia come perdita la generazione d'entropia moltiplicata per T_a e si constata che ϵ' è tanto minore di ϵ'_{Carnot} quanto maggiori sono le irreversibilità.

Esempio 1.14 *Ad un ciclo frigorifero bitermico, che si svolge tra la temperatura $T = 250 \text{ K}$ e la temperatura ambiente $T_a = 300 \text{ K}$, sono forniti a bassa temperatura $Q^+ = 120 \text{ kJ/kg}$ di calore mentre, per l'azionamento, sono spesi $|L_n^-| = 40 \text{ kJ/kg}$ di lavoro. Si determini il rendimento di secondo principio.*

Soluzione

In base alle definizioni si ha

$$\epsilon = \frac{Q^+}{|L_n^-|} = \frac{120}{40} = 3$$

$$\epsilon_{Carnot} = \frac{T}{T_a - T} = \frac{250}{300 - 250} = 5$$

e

$$\eta_{II} = \frac{\epsilon}{\epsilon_{Carnot}} = \frac{3}{5} = 0,6$$

Le perdite specifiche d'energia utilizzabile ammontano a

$$T_a \Delta s_{irr} = |L_n^-| - Q^+ \left| \left(1 - \frac{T_a}{T} \right)^- \right| = 40 - 120 \left| 1 - \frac{300}{250} \right| = 16 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

e sono dovute unicamente alle irreversibilità presenti nel ciclo.

Esempio 1.15 *Da un ciclo frigorifero a pompa di calore bitermico, che si svolge tra la temperatura $T = 320 \text{ K}$ e la temperatura ambiente $T_a = 280 \text{ K}$, sono ceduti ad alta temperatura $|Q^-| = 160 \text{ kJ/kg}$ di calore mentre, per l'azionamento, sono spesi $|L_n^-| = 40 \text{ kJ/kg}$ di lavoro. Si determini il rendimento di secondo principio.*

Soluzione

In base alle definizioni si ha

$$\epsilon' = \frac{|Q^-|}{|L_n^-|} = \frac{160}{40} = 4$$

$$\epsilon'_{Carnot} = \frac{T}{T - T_a} = \frac{320}{320 - 280} = 8$$

e

$$\eta_{II} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'_{Carnot}} = \frac{4}{8} = 0,5$$

Le perdite specifiche d'energia utilizzabile ammontano a

$$T_a \Delta s_{irr} = |L_n^-| - |Q^-| \left(1 - \frac{T_a}{T}\right)^+ = 40 - 160 \left(1 - \frac{280}{320}\right) = 20 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

e sono dovute unicamente alle irreversibilità presenti nel ciclo.

1.6.6 Organi di laminazione

Gli organi di laminazione sono utilizzati per ridurre la pressione di una corrente fluida. Essi sono apparecchiature a funzionamento stazionario con una sola entrata ed una sola uscita, prive di parti mobili capaci di scambiare lavoro tecnico. Di solito, il fluido operativo attraversa gli organi di laminazione in tempi molto brevi e quindi il flusso termico scambiato con l'esterno è trascurabile. Se poi, come accade quasi sempre, sono trascurabili anche le variazioni d'energia cinetica e potenziale, l'equazione di bilancio (1.41) conduce all'espressione

$$h_e = h_u \tag{1.89}$$

dove si fa riferimento allo schema di Fig. 1.28. Nel deflusso di un fluido attraverso un organo di laminazione sono, quindi, uguali le entalpie in corrispondenza all'entrata ed all'uscita. Quindi, il rendimento di primo principio è definito dal rapporto tra due quantità che, in questo caso, risultano identicamente uguali a zero

$$\eta_I = \frac{L'_{eu}}{h_e - h_u} = \frac{0}{0} \tag{1.90}$$

e, di conseguenza, è indeterminato.

In base alla definizione, il rendimento isoentropico degli organi di laminazione è facilmente calcolabile

$$\eta_{ie} = \frac{L'_{eu}}{L'_{is}} = \frac{h_e - h_u}{L'_{is}} \equiv 0 \tag{1.91}$$

e risulta identicamente uguale a zero. L'espansione adiabatica, infatti, non è accompagnata dalla produzione di alcun lavoro utile, mentre il lavoro isoentropico è diverso da zero essendo, come si è già osservato, un valore caratteristico di una trasformazione di riferimento fittizia, indipendente dalle condizioni di entrata e di uscita.

Per l'analisi exergetica conviene partire dalla equazione di bilancio (1.52) che, in questo caso, fornisce

$$L'_{eu} = (e_e - e_u) - T_a \Delta s_{irr} = 0 \quad (1.92)$$

ovvero

$$e_e - e_u = T_a \Delta s_{irr} \quad (1.93)$$

Di conseguenza, per il rendimento di secondo principio si ottiene

$$\eta_{II} = \frac{L'_{eu}}{e_e - e_u} = 1 - \frac{T_a \Delta S_{irr}}{e_e - e_u} = 0 \quad (1.94)$$

cioè lo stesso valore numerico del rendimento isoentropico ma, questa volta, su basi fisiche ben chiare in quanto il risultato è giustificato dal fatto che tutta l'exergia fornita al fluido viene distrutta dagli attriti.

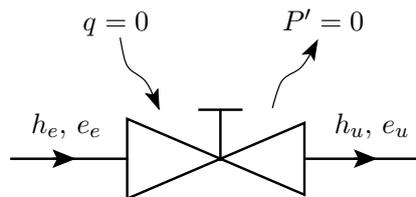


Figura 1.28: Schema d'appoggio per l'analisi di un organo di laminazione.

1.6.7 Espansori e compressori

Nelle ipotesi in cui ci si pone in questo paragrafo, i processi d'espansione e compressione hanno luogo adiabaticamente ed in regime stazionario, con variazioni trascurabili d'energia cinetica e potenziale. In tali ipotesi, i rendimenti di primo principio sono unitari, poiché espansori e compressori adiabatici non danno luogo a perdite verso l'ambiente. Di conseguenza, i rendimenti di primo principio non forniscono alcuna informazione significativa per queste apparecchiature e, come si è già osservato, per ottenere informazioni di una certa utilità pratica si devono introdurre i

rendimenti isoentropici di espansione [Eq. (1.11)]

$$\eta_{ie} = \frac{L'_{eu}}{L'_{is}} = \frac{h_e - h_u}{h_e - h_{u'}}$$

qui ripetuta per comodità, e di compressione

$$\eta_{ic} = \frac{|L'_{is}|}{|L'_{eu}|} = \frac{h_{u'} - h_e}{h_u - h_e} \quad (1.95)$$

Come si vede dagli schemi di Fig. 1.29, nelle definizioni dei rendimenti isoentropici e rappresenta le condizioni di entrata, u le condizioni di uscita ed u' si trova alla stessa pressione di u ma all'entropia di e .

In FTE si era, però, osservato che i rendimenti isoentropici confrontano processi reali con ipotetici processi ideali e, per ovviare a questo inconveniente, erano stati introdotti i rendimenti politropici. Tuttavia, come si era già notato, esiste un'alternativa molto più elegante dal punto di vista termodinamico, ed è quella di fare riferimento ai rendimenti exergetici. Per un processo monodimensionale stazionario adiabatico, e con variazioni trascurabili di energia cinetica e potenziale, dal bilancio di energia utilizzabile (1.52) si ricava

$$\begin{aligned} L'_{eu} &= (e_e - e_u) - T_a \Delta s_{irr} \\ &= [(h_e - h_u) - T_a(s_e - s_u)] - T_a(s_u - s_e) = h_e - h_u \end{aligned} \quad (1.96)$$

per le trasformazioni irreversibili e

$$(L'_{eu})_{rev} = (e_e - e_u) \quad (1.97)$$

per le trasformazioni reversibili. Di conseguenza le (1.96) e (1.97), insieme con la definizione di rendimento exergetico (1.58), porgono

$$\begin{aligned} (\eta_{II})_e &= \frac{L'_{eu}}{(L'_{eu})_{rev}} = \frac{h_e - h_u}{e_e - e_u} \\ &= \frac{(e_e - e_u) - T_a \Delta s_{irr}}{e_e - e_u} = 1 - \frac{T_a \Delta s_{irr}}{e_e - e_u} \end{aligned} \quad (1.98)$$

per le espansioni e

$$\begin{aligned} (\eta_{II})_c &= \frac{|L'_{eu}|_{rev}}{|L'_{eu}|} = \frac{e_u - e_e}{h_u - h_e} \\ &= \frac{(h_u - h_e) - T_a(s_u - s_e)}{h_u - h_e} = 1 - \frac{T_a \Delta s_{irr}}{h_u - h_e} \end{aligned} \quad (1.99)$$

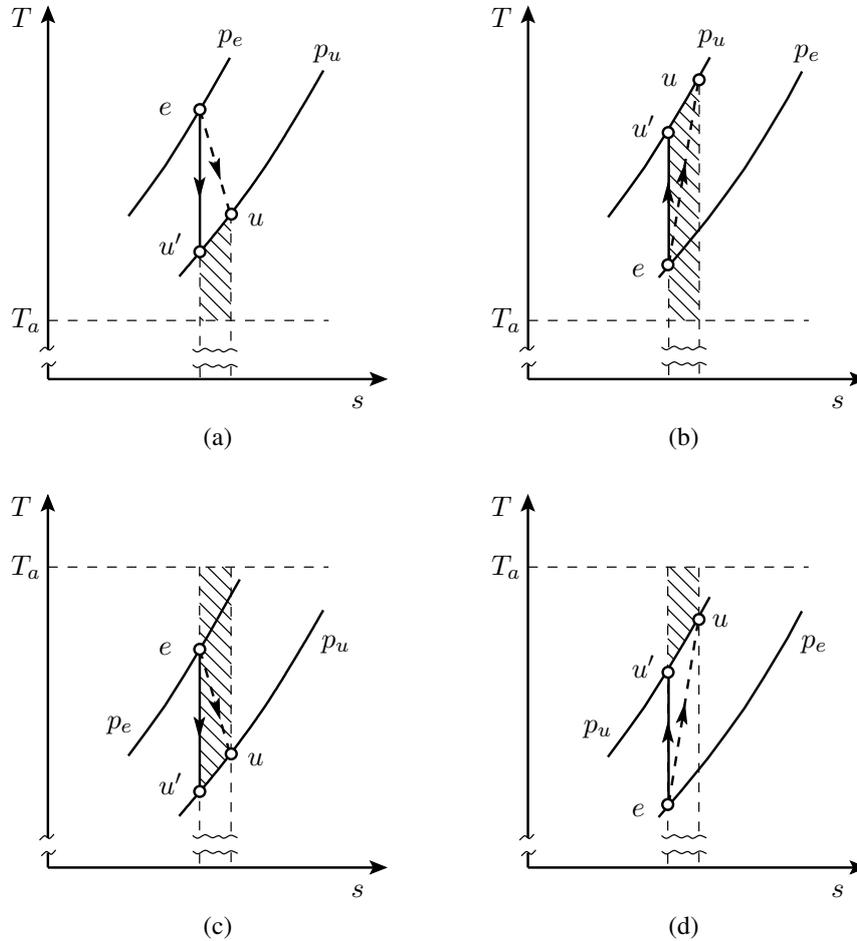


Figura 1.29: Schemi d'appoggio per l'analisi exergetica di processi adiabatici: (a) espansione con $T > T_a$, (b) compressione con $T > T_a$, (c) espansione con $T < T_a$ e (d) compressione con $T < T_a$.

per le compressioni. Come si vede, in entrambe le espressioni (1.98) e (1.99) compaiono l'exergia ottenuta al numeratore e l'exergia fornita (in valore assoluto) al denominatore, mentre le perdite sono collegate alle irreversibilità che, inevitabilmente, si verificano durante i processi reali.

Tra le irreversibilità, quelle associate agli attriti convertono energia meccanica in energia termica e, quindi, fanno sì che nelle espansioni e compressioni adiabatiche reali i fluidi escano a temperatura più alta che nelle corrispondenti trasformazioni ideali. Ciò implica che, quando si opera al di sopra della temperatura ambiente, i

rendimenti exergetici di compressione ed espansione siano più elevati dei rendimenti isoentropici corrispondenti. Infatti, come evidenziato nelle Fig. 1.29 (a) e 1.29 (b), le aree sottostanti ai tratti d'isobara $\overline{uu'}$, rappresentative delle perdite entalpiche nelle trasformazioni reali rispetto alle trasformazioni isoentropiche, sono maggiori delle aree dei rettangoli di altezza T_a e base $(s_u - s_e)$, rappresentative delle perdite d'energia utilizzabile. Viceversa, quando si opera al di sotto della temperatura ambiente, gli aumenti di temperatura associati agli attriti distruggono exergia e, quindi, i rendimenti exergetici sono più bassi dei rendimenti isoentropici corrispondenti. Infatti, come evidenziato nelle Fig. 1.29 (c) e 1.29 (d), le aree sottostanti ai tratti d'isobara $\overline{uu'}$, rappresentative delle perdite entalpiche nelle trasformazioni reali rispetto alle trasformazioni isoentropiche, sono minori delle aree dei rettangoli di altezza T_a e base $(s_u - s_e)$, rappresentative delle perdite di energia utilizzabile.

Esempio 1.16 *Nell'ipotesi di variazioni trascurabili d'energia cinetica e potenziale, si proceda all'analisi termodinamica di una compressione adiabatica monodimensionale stazionaria caratterizzata da $\eta_{ic} = 0,86$. Nella trasformazione l'azoto, assimilabile ad un gas ideale a calore specifico costante $c_p = 1,039 \text{ kJ}/(\text{kg K})$, entra alla temperatura di 300 K ed aumenta la sua pressione in modo che si abbia $p_u/p_e = 5$, mentre la temperatura ambiente è pari a $T_a = 273 \text{ K}$.*

Soluzione

L'azoto è un gas biatomico per il quale si ha: $R = 0,2968 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ e $k = 1,4$. Dall'equazione di stato si ottiene: $p_e v_e = RT_e$ e, quindi,

$$L'_{is} = \frac{k}{k-1} RT_e \left[1 - \left(\frac{p_u}{p_e} \right)^{(k-1)/k} \right]$$

$$= \frac{1,4}{0,4} \cdot 0,2968 \cdot 300 (1 - 5^{0,4/1,4}) = -182 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Pertanto, dalla definizione di rendimento isoentropico di compressione si ha

$$|L'_{eu}| = \frac{|L'_{is}|}{\eta_{ic}} = \frac{182}{0,86} = 212 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

mentre, dalla relazione tra pressioni e temperature nelle isoentropiche, si ricava

$$T_{u'} = T_e \left(\frac{p_e}{p_u} \right)^{(1-k)/k} = T_e \left(\frac{p_u}{p_e} \right)^{(k-1)/k} = 300 \cdot 5^{0,4/1,4} = 475 \text{ K}$$

1.6. RENDIMENTI DI SECONDO PRINCIPIO

e, quindi, dall'espressione del rendimento isoentropico in termini di temperature (valida per un gas a calore specifico costante) si ottiene

$$T_u = T_e + \frac{1}{\eta_{ic}}(T_{u'} - T_e) = 300 + \frac{1}{0,86}(475 - 300) = 503,5 \text{ K}$$

Ancora, dall'espressione delle entropie in funzione della temperatura, per i punti u ed u' che stanno sulla stessa isobara si ha

$$s_u - s_e = s_u - s_{u'} = c_p \ln \frac{T_u}{T_{u'}} = 1,039 \cdot \ln \frac{503,5}{475} = 0,0605 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

mentre, attesa l'ipotesi di adiabaticità, dal bilancio d'entropia per il sistema aperto considerato si ha

$$s_u - s_e = (\Delta s_{irr})_{eu}$$

Rispetto al caso ideale, il lavoro tecnico speso nella compressione aumenta della quantità

$$\begin{aligned} |L'_{eu}| - |L'_{is}| &= h_u - h_{u'} = c_p(T_u - T_{u'}) \\ &= 1,039(503,5 - 475) = 29,6 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

corrispondente al 16,2% del lavoro isoentropico.

Pertanto, dalla definizione di rendimento exergetico di compressione (1.99), si ricava

$$\begin{aligned} (\eta_{II})_c &= \frac{|L'_{eu}|_{rev}}{|L'_{eu}|} = \frac{(h_u - h_e) - T_a(s_u - s_e)}{h_u - h_e} \\ &= \frac{212 - 273 \cdot 0,0605}{212} = 0,922 \end{aligned}$$

verificando così che il rendimento exergetico è superiore al rendimento isoentropico in quanto si opera a temperature maggiori della temperatura ambiente.

Per quanto riguarda le perdite d'energia utilizzabile, si ha

$$T_a \Delta s_{irr} = T_a(s_u - s_e) = 273 \cdot 0,0605 = 16,5 \text{ kJ/kg}$$

e quindi le perdite exergetiche sono inferiori alle perdite entalpiche $h_u - h_{u'} = 29,6$ kJ/kg, calcolate in precedenza.

1.7 CONCLUSIONI

In questo capitolo si sono reintrodotti, da un punto di vista ingegneristico, i concetti di exergia e di rendimento exergetico dimostrando, nel contempo, come tali concetti scaturiscano da situazioni operative, e non richiedano di addentrarsi “a priori” in derivazioni termodinamiche troppo dettagliate. In armonia con tale approccio

- Si sono messi in evidenza i limiti delle analisi di primo principio nella scelta tra diverse possibili tecnologie impiantistiche, ed il limite concettuale legato alla impossibilità di misurare la qualità delle energie impiegate nei processi.
- Una importante conseguenza del limite concettuale è, ad esempio, l'impiego generalizzato del termine “consumo” applicato all'utilizzo dei combustibili fossili negli impianti per la produzione di calore o lavoro. Infatti, è evidente che la disponibilità dell'energia contenuta nei combustibili ha un valore, anche economico, molto diverso della disponibilità dell'energia termica dei fumi ma è anche vero che il primo principio della termodinamica stabilisce che la quantità totale di energia non si “consuma” ma si conserva.
- In effetti, l'energia si trasforma da una tipologia ad un'altra e, in base al secondo principio della termodinamica, tende a perdere in qualità nelle trasformazioni. Tuttavia, per operare una distinzione qualitativa è necessario disporre di un “metro” comune impiegabile nel confronto, e tale metro non può che essere la “exergia” o “energia utilizzabile” di una risorsa energetica, ovvero il suo equivalente in lavoro meccanico.
- In quest'ambito si sono definite le exergie di tipo termomeccanico nei sistemi chiusi e nei sistemi aperti distinguendo tra exergia del calore, exergia associata ad una massa in un sistema chiuso ed exergia di una corrente fluida in un sistema aperto.
- Si sono poi illustrati i bilanci di exergia per i sistemi chiusi ed i sistemi aperti, ponendo l'accento sulle distruzioni di exergia causate dalle generazioni interne di entropia e dagli scambi termici irreversibili.
- Su queste basi si sono definiti i rendimenti exergetici, o di secondo principio, per apparecchiature e cicli termodinamici bitermici facendo riferimento a esempi di applicazione di grande interesse tecnico.
- Si è così evidenziato come i rendimenti di secondo principio siano lo strumento adatto per localizzare la sede delle irreversibilità nei componenti di un impianto ed identificare, nel contempo, il tipo e la grandezza delle perdite nella capacità di produrre lavoro.

Capitolo 2

Exergia dei combustibili

2.1 INTRODUZIONE

Come si è già osservato, le principali tipologie sotto le quali l'energia si presenta sono: la meccanica, l'elettrica (che è assimilabile alla meccanica), la termica e la chimica. Nel Capitolo 1 si sono illustrate le procedure seguite per valutare le energie utilizzabili di tipo termomeccanico e, di conseguenza, si è fatto riferimento a processi nei quali le composizioni chimiche dei fluidi di lavoro non cambiavano. In questo capitolo ci si occuperà dell'energia utilizzabile dei combustibili che, evidentemente, è di tipo chimico in quanto deriva dalla distruzione dei legami atomici in essere tra i reagenti (combustibili e comburenti) accompagnata dalla formazione dei nuovi legami che contraddistinguono i prodotti della combustione (fumi).

Dal punto di vista del primo principio, le variazioni di composizione chimica tra entrata e uscita rendono praticamente impossibile la determinazione del calore generato dalle reazioni attraverso una semplice differenza tra le entalpie di combustibile e comburente e le entalpie dei fumi. Ciò richiederebbe, infatti, la disponibilità generalizzata di dati entalpici valutati a partire da un riferimento assoluto (come, ad esempio, la temperatura $T = 0$ K utilizzata nella scritture $u = c_v T$ ed $h = c_p T$ per definire i valori assoluti di energia interna ed entalpia di un gas ideale a calori specifici costanti). In carenza di dati di questo tipo per reagenti e prodotti, nel Capitolo 8 del testo "Fondamenti Termodinamici dell'Energetica (FTE)" si era stimato il calore prodotto dalle combustioni attraverso la definizione di "poteri calorifici" dei combustibili determinati sperimentalmente. In pratica, questa procedura, semplice e intuitiva, aveva consentito la "chiusura" dei bilanci di primo principio e, di conseguenza, l'analisi energetica dei processi di combustione.

L'obiettivo di questo capitolo è la determinazione dell'energia utilizzabile dei combustibili (nel seguito definita "potere exergetico"), intesa come massimo lavoro meccanico che si può ottenere da una combustione interagendo solo con l'ambiente fino

al raggiungimento dell'equilibrio con l'ambiente stesso. In armonia con quanto visto nel capitolo precedente, ci si può aspettare che il lavoro ottenuto sia massimo quando le trasformazioni che portano all'equilibrio sono tutte reversibili.

Inoltre, per definire l'exergia dei combustibili ci si può attendere che, in aggiunta al bilancio di primo principio, occorra considerare il bilancio di secondo principio e, di conseguenza, stimare le differenze di entropia tra combustibile, comburente e fumi. Quest'ultima stima comporta una difficoltà operativa ancora più importante di quella incontrata nelle analisi di primo principio in quanto non esiste alcuna procedura sperimentale che consenta di determinare le differenze di entropia tra reagenti e prodotti. In pratica, quindi, tali differenze devono essere calcolate a partire da valori (tabulati) delle entropie assolute (ovvero riferite, come vedremo, alla temperatura $T = 0$ K) di tutti i partecipanti alla reazione. Ciò presuppone, evidentemente, la conoscenza delle composizioni chimiche di reagenti e prodotti e, di conseguenza, limita la possibilità di valutare il "potere exergetico" dei combustibili alle sole situazioni in cui la composizione chimica del combustibile di partenza è nota.

D'altra parte, se la composizione chimica di un combustibile è nota, anche il suo potere calorifico può, come vedremo, essere stimato per via teorica sulla base dei calori di formazione (tabulati) delle sostanze che partecipano alla combustione. La determinazione sperimentale dei poteri calorifici rimane, comunque, la procedura di elezione in tutte le situazioni con risvolti economici e giuridici come, ad esempio, la fatturazione del gas naturale sulla base del suo potere calorifico superiore contrattuale. Tuttavia, nel contesto delle procedure di calcolo adottate in questo capitolo, è parso opportuno procedere per via teorica anche alla stima dei poteri calorifici.

2.2 RICHIAMI DI TERMODINAMICA CHIMICA

Dalla Chimica Generale è noto che tutte le reazioni sono accompagnate da effetti termici. Nelle combustioni, in particolare, i reagenti possiedono più energia dei prodotti e, di conseguenza, generano ben definite quantità di calore che, in assenza di organi capaci di scambiare lavoro, devono essere totalmente cedute all'esterno per far avvenire isotermicamente i processi.

Come già osservato, considerazioni di questo tipo hanno portato a valutare sperimentalmente il potere calorifico dei combustibili e, successivamente, ad utilizzare tale parametro nella chiusura dei bilanci di primo principio per i processi di combustione. Se tuttavia, come in questo paragrafo, si ipotizza che la composizione chimica dei combustibili sia nota, i poteri calorifici possono agevolmente essere calcolati seguendo una ben collaudata metodologia di Chimica Generale che, per convenienza, viene richiamata nel seguito.

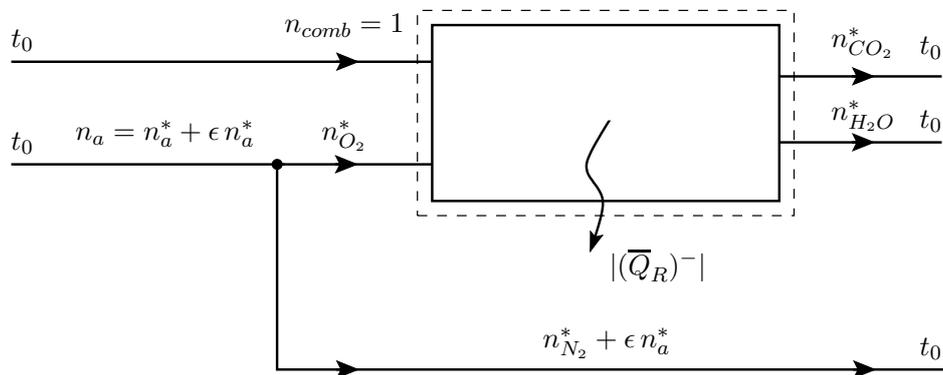


Figura 2.1: Rappresentazione completa del processo di combustione di un idrocarburo con reagenti e prodotti alla stessa temperatura t_0 .

I processi di combustione che qui interessano hanno luogo in sistemi aperti per i quali si ipotizza che

- non si abbiano scambi di lavoro tecnico con l'esterno;
- le variazioni d'energia cinetica e potenziale siano di entità trascurabile;
- il combustibile (che per semplicità consideriamo composto di soli idrogeno e carbonio: HC) e il comburente entrino come tali ed escano come prodotti sempre alle stesse condizioni di riferimento, di solito assunte pari a $t_0 = 25\text{ °C}$ e $p_0 = 1\text{ atm}$ ($= 101,325\text{ kPa}$).

In tali condizioni operative, temperature e pressioni sono molto inferiori a quelle critiche e, di conseguenza, i reagenti ed i prodotti allo stato gassoso hanno un comportamento prossimo a quello di gas ideale con entalpie dipendenti solo dalla temperatura, e non anche dalla pressione. (Ovviamente, dalla sola temperatura dipendono anche le entalpie dei combustibili allo stato liquido o solido tra i reagenti, e l'entalpia dell'acqua allo stato liquido tra i prodotti).

Il processo di combustione può essere rappresentato come in Fig. 2.1, dove, per semplificare la gestione dei coefficienti numerici, si è considerata una sola chilomole di combustibile all'ingresso. Di conseguenza, gli n^* sono i numeri di chilomoli delle sostanze per chilomole di combustibile ed $n_{comb}^* = n_{comb} = 1$ è sottinteso.

Dal punto di vista fisico, si può osservare che l'aria in eccesso e l'azoto che accompagnano l'ossigeno stechiometrico, unico vero comburente, non si combinano

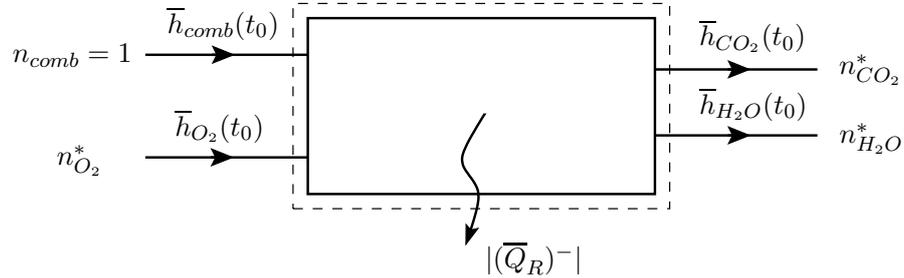


Figura 2.2: Schematizzazione del solo reattore nel processo di combustione di un idrocarburo, con scambio termico e stessa temperatura t_0 per reagenti e prodotti.

con il combustibile ed, entrando e uscendo alla stessa temperatura, non contribuiscono ai bilanci energetici in alcun modo. Pertanto, nelle analisi energetiche basta considerare il solo reattore (identificato dalla linea a tratto) e fare riferimento alla schematizzazione di Fig. 2.2, nella quale il comburente è solo l'ossigeno stechiometrico e, naturalmente, si ipotizza che i reagenti entrino ed i prodotti escano alla temperatura di riferimento t_0 .

Nelle ipotesi poste, il bilancio di primo principio riferito alla chilomole di un idrocarburo, può essere scritto come

$$(\overline{Q}_R)^- + \overline{h}_{HC}^0 + n_{O_2}^* \overline{h}_{O_2}^0 = +n_{CO_2}^* \overline{h}_{CO_2}^0 + n_{H_2O}^* \overline{h}_{H_2O}^0 \quad (2.1)$$

dove la dipendenza delle entalpie dalle condizioni di riferimento è sinteticamente indicata con gli apici 0 mentre, come si è detto, gli n^* sono i numeri di chilomoli delle sostanze per chilomole di combustibile ed $n_{HC}^* = n_{comb} = 1$ è sottinteso. Chiaramente le reazioni di combustione sono esotermiche, ed il calore di reazione Q_R è negativo in quanto deve essere asportato perché la reazione avvenga isotermicamente.

D'altra parte, l'asportazione del calore di reazione è anche l'effetto utile in quanto rappresenta la "fornitura" di calore alle apparecchiature tecnologiche in cui le combustioni sono sfruttate. Nell'ingegneria, infatti, si preferisce parlare di potere calorifico H^0 (positivo) e scrivere l'Eq. (2.1) nella forma

$$H^0 = |(\overline{Q}_R)^-| = \left| (n_{CO_2}^* \overline{h}_{CO_2}^0 + n_{H_2O}^* \overline{h}_{H_2O}^0) - (\overline{h}_{HC}^0 + n_{O_2}^* \overline{h}_{O_2}^0) \right| \quad (2.2)$$

dove la dipendenza dalle condizioni di riferimento è sinteticamente indicata con gli apici 0.

Nell'ingegneria, il potere calorifico viene misurato sperimentalmente e si usa distinguere tra potere calorifico superiore H_S^0 , quando l'acqua esce allo stato liquido, e

potere calorifico inferiore H_i^0 , quando l'acqua esce allo stato di vapore. Dal punto di vista operativo

- si può far uscire l'acqua generata dalla combustione sotto forma di liquido utilizzando aria comburente già satura di vapore, mentre
- si può fare uscire l'acqua generata dalla combustione sotto forma di vapore utilizzando aria comburente secca ed in forte eccesso.

Come vedremo nel Paragrafo 2.2.3, oltre che misurati sperimentalmente i poteri calorifici possono essere calcolati purché si conosca la composizione esatta del combustibile. Il primo passo di questo percorso di calcolo è la valutazione delle entalpie di formazione.

2.2.1 Entalpia di formazione

In Chimica, per "entalpia di formazione" di una sostanza \bar{h}_F^0 si intende la differenza di entalpia $\Delta\bar{h}_F^0$ tra prodotti e reagenti in una reazione che abbia luogo in condizioni di riferimento ($t_0 = 25^\circ\text{C}$ e $p_0 = 1\text{ atm}$), e porti alla formazione della sostanza in oggetto come prodotto, utilizzando come reagenti solo gli elementi che compongono la sostanza stessa.

In base a tale definizione, è evidente che l'entalpia degli elementi stabili è pari a zero, poiché gli elementi stabili si possono pensare "formati" a partire dagli elementi stessi (e, quindi, con differenza di entalpia tra "prodotti" e "reagenti" identicamente uguale a zero). Ciò rende possibile l'identificazione: $\bar{h}_F^0 \equiv \Delta\bar{h}_F^0$ che è ampiamente sfruttata nel seguito.

In base a tale identificazione, infatti, le entalpie di formazione di un numero molto grande di sostanze sono state valutate "una tantum", sia teoricamente a partire dalle energie di legame tra gli atomi, sia sperimentalmente, attraverso bilanci di primo principio. I valori così trovati sono stati poi riportati in tabelle, del tipo della Tabella 2.1, che sono a libera disposizione nella letteratura tecnica.

Le valutazioni teoriche delle entalpie di formazione non sono discusse in quanto vanno oltre gli scopi che qui ci si propone, ma le valutazioni sperimentali sono sempre abbastanza intuitive. Nei casi più semplici, infatti, le valutazioni comportano unicamente l'applicazione del concetto di entalpia di formazione a bilanci di primo principio mentre, quasi sempre, i casi complessi possono essere ricondotti a casi semplici attraverso regole elementari di combinazione.

Per l'anidride carbonica e l'acqua, ad esempio, il riferimento alla (2.2) accompagnato da misure sperimentali di \bar{Q}_R , già consente di determinare le entalpie di

formazione. In particolare, per produrre una mole di anidride carbonica, gli elementi stabili di partenza sono una mole di carbonio ed una mole di ossigeno, in armonia con la relazione stechiometrica



ed al relativo bilancio di primo principio nella forma di somma dei prodotti e somma dei reagenti

$$\bar{h}_{\text{CO}_2}^0 - (\bar{h}_{\text{C}}^0 + \bar{h}_{\text{O}_2}^0) = \bar{Q}_R \quad (2.4)$$

La reazione (2.4) è esotermica e, per farla avvenire a temperatura costante, occorre asportare una quantità di calore che, secondo le misure più accurate a disposizione, è pari a $\bar{Q}_R = -393.486 \text{ kJ/kmol}$ (dove il riferimento può essere fatto indifferentemente alla chilomole di sostanza o di combustibile). Di conseguenza, in base alla definizione di entalpia nulla per i reagenti stabili di partenza e alla definizione: $\bar{h}_F^0 = \Delta \bar{h}_F^0$, si ottiene

$$\bar{h}_{\text{CO}_2}^0 = \bar{Q}_R(\text{CO}_2) = \bar{h}_F^0(\text{CO}_2) = -393.486 \text{ kJ/kmol} \quad (2.5)$$

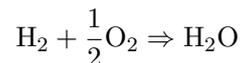
L'entalpia di formazione, quindi, può essere interpretata come l'entalpia della sostanza misurata a $t_0 = 25 \text{ °C}$ e $p_0 = 1 \text{ atm}$ e riferita all'entalpia (assunta uguale a zero) degli elementi stabili che compongono la sostanza stessa. Ciò avrà importanti conseguenze nel seguito, in quanto consentirà di usare direttamente i valori delle entalpie di formazione nel calcolo delle differenze di entalpia tra prodotti e reagenti nelle reazioni di combustione.

Come illustrato nell'esempio che segue, per determinare l'entalpia di formazione dell'acqua si può procedere in perfetta analogia a quanto appena visto per l'anidride carbonica. Nei casi più complessi invece, conviene operare come illustrato nel Paragrafo 2.2.2.

Esempio 2.1 *Si determinino le entalpie di formazione di una chilomole di acqua a partire dagli elementi stabili idrogeno e ossigeno, facendo riferimento ai due possibili stati di liquido e di vapore saturo.*

Soluzione

La relazione stechiometrica è



ed il relativo bilancio di primo principio può venir scritto nella forma

$$\bar{h}_{\text{H}_2\text{O}}^0 - (\bar{h}_{\text{H}_2}^0 + \frac{1}{2}\bar{h}_{\text{O}_2}^0) = \bar{Q}_R$$

La reazione è esotermica e, per farla avvenire a temperatura costante, occorre asportare una quantità di calore che, nel caso di acqua allo stato liquido, risulta pari a $\bar{Q}_R = -285.813$ kJ/kmol (dove il riferimento è sia alla chilomole di sostanza prodotta sia alla chilomole di combustibile). Di conseguenza, in base alla definizione di \bar{h}_F^0 ed al fatto che l'entalpia degli elementi stabili di partenza è nulla, si ottiene

$$\bar{h}^0(H_2O_{liq}) = \bar{Q}_R(H_2O_{liq}) = \bar{h}_F^0(H_2O_{liq}) = -285.813 \text{ kJ/kmol}$$

Nel caso di acqua allo stato di vapore saturo si ha, evidentemente,

$$\bar{h}_F^0(H_2O_{vap}) = \bar{h}^0(H_2O_{liq}) + r_0 = -285813 + 44002 = -241.811 \text{ kJ/kmol}$$

essendo $r_0 = 44.002$ kJ/kmol il calore di vaporizzazione molare dell'acqua a 25°C.

A questo proposito va osservato che il vapor d'acqua non può esistere alla temperatura di 25°C e alla pressione di 1 atm. In casi come questo, infatti, le tabelle fanno riferimento ad un vapore "virtuale" che si comporta come un gas ideale (con entalpia dipendente dalla sola temperatura) tra la pressione di saturazione a 25°C e la pressione di 1 atm.

2.2.2 Legge di Hess

Come si era anticipato, molte reazioni di formazione non sono facilmente realizzabili nella pratica. In questi casi, conviene fare ricorso a quella che, in letteratura, è nota come Legge di Hess (dal nome del chimico svizzero Germain Henri Hess che, su basi empiriche, la enunciò per la prima volta nel 1840):

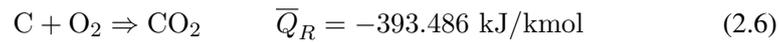
- Le equazioni chimiche possono essere combinate tra loro per addizione e sottrazione, e i relativi calori di reazione possono venir combinati allo stesso modo per ottenere il calore di reazione della equazione risultante.

Evidentemente, tali possibilità di combinazione si fondano sul fatto che le entalpie sono potenziali termodinamici e, quindi, le loro differenze dipendono solo dagli stati iniziale e finale e non dal cammino percorso per passare da uno stato all'altro.

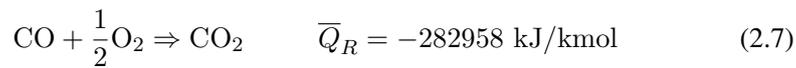
A questo punto si può osservare che le reazioni di combustione sono molto semplici da realizzare in pratica, ed i calori di reazione associati ad esse sono determinabili sperimentalmente con relativa facilità. Pertanto, quando le reazioni di formazione di una sostanza a partire dai suoi componenti stabili non sono facili da realizzare, si tende a determinare le entalpie di formazione della sostanza considerata combinando i calori di reazione per una serie di combustioni scelte opportunamente.

2. EXERGIA DEI COMBUSTIBILI

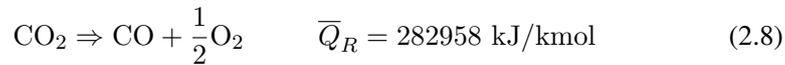
Ad esempio, la formazione di ossido di carbonio a partire da carbonio e ossigeno non è facile da realizzare. L'ossido di carbonio, infatti, viene prodotto in modo incontrollato nelle reazioni di combustione in difetto di aria e, nell'atmosfera, tende a reagire con l'ossigeno formando anidride carbonica. Per determinare l'entalpia di formazione dell'ossido di carbonio conviene, allora, far riferimento alle reazioni di combustione del carbonio e dell'ossido di carbonio stesso riportando, con ovvio significato, i calori di reazione a fianco delle equazioni stechiometriche di combustione:



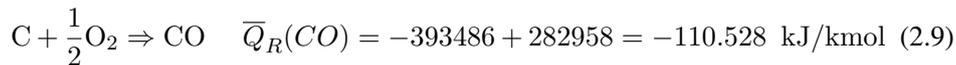
e



Attesa la reversibilità delle reazioni chimiche, si può successivamente scrivere l'Eq. (2.7) nella forma



Infine, si possono sommare membro a membro le Eq. (2.6) e (2.8) per avere



e la relativa entalpia di formazione

$$\bar{h}_{\text{CO}}^0 = \bar{Q}_R(\text{CO}) = \bar{h}_F^0(\text{CO}) = -110.528 \text{ kJ/kmol} \quad (2.10)$$

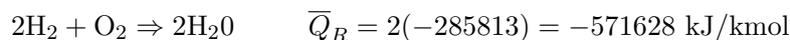
per il prodotto ossido di carbonio, ottenuto utilizzando come reagenti solo carbonio e ossigeno.

Nell'esempio che segue, relativo alla formazione del metano, e per tutti gli idrocarburi si può procedere in perfetta analogia a quanto appena visto per l'ossido di carbonio. Successivamente, come già osservato, i valori dell'entalpia di formazione possono essere riportati in tabelle, del tipo della Tabella 2.1, che sono liberamente disponibili in letteratura.

Esempio 2.2 *Si determini l'entalpia di formazione di una chilomole di metano a partire dagli elementi stabili carbonio e idrogeno.*

Soluzione

Si faccia riferimento, nell'ordine, alle reazioni di combustione dell'idrogeno con formazione di acqua liquida



2.2. RICHIAMI DI TERMODINAMICA CHIMICA

del carbonio con formazione di anidride carbonica



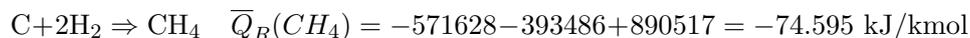
e del metano



Attesa la reversibilità delle reazioni chimiche si scriva quest'ultima equazione nella forma



e la si sommi membro a membro alle equazioni di combustione dell'idrogeno e del carbonio per avere



e la relativa entalpia di formazione

$$\bar{h}_{\text{CH}_4}^0 = \bar{Q}_R(\text{CH}_4) = \bar{h}_F^0(\text{CH}_4) = -74.595 \text{ kJ/kmol}$$

per il prodotto metano, ottenuto utilizzando come reagenti solo carbonio e idrogeno.

Esempio 2.3 *Si esprima il significato fisico dell'entalpia di formazione.*

Soluzione

In assenza di reazioni chimiche, l'entalpia di una sostanza può essere misurata a partire da un qualunque stato poiché, in genere, le equazioni prendono in considerazione le differenze e non i valori assoluti delle entalpie. (L'analogia è con le differenze di temperatura: tra 100 e 120°C e tra 373,15 e 393,15 K la differenza di temperatura è sempre pari a 20 K).

Nel caso delle reazioni chimiche, invece, le differenze di entalpia vengono calcolate tra reagenti e prodotti, ovvero tra sostanze con diversa composizione e, quindi, è necessario adottare per tutte le sostanze un criterio comune che consenta valutazioni coerenti delle differenze di entalpia. A tal fine è stato scelto il riferimento caratterizzato dalla temperatura di 25°C e dalla pressione di 1 atmosfera, e le entalpie misurate a partire da quello stato sono caratterizzate dall'apice 0. Per quanto riguarda i valori numerici si è deciso di assegnare il valore zero all'entalpia dei soli elementi stabili che si trovano nello stato di riferimento (ad esempio: $\bar{h}_{\text{O}_2}^0 = \bar{h}_{\text{C}}^0 = 0$).

Con tale criterio, soltanto gli elementi stabili hanno entalpia nulla nello stato di riferimento, mentre tutti i composti hanno entalpie diverse da zero. Infatti, per ottenere

2. EXERGIA DEI COMBUSTIBILI

un composto si deve passare attraverso una reazione chimica che richiede fornitura o asportazione di energia per aver luogo isotermicamente (ad esempio, in una reazione a temperatura costante bisogna sottrarre: $\bar{h}_{CO_2}^0 = -393.486$ kJ/kmol per ottenere anidride carbonica a partire da carbonio e ossigeno).

D'altra parte l'entalpia di formazione di un composto è, per definizione, l'entalpia della sostanza legata alla sua composizione chimica in quanto è data dalla differenza tra l'entalpia del composto e l'entalpia, pari a zero, degli elementi stabili che lo compongono. Pertanto, non vi è differenza concettuale o numerica tra entalpia nello stato standard ed entalpia di formazione [ad esempio: $\bar{h}_{CO_2}^0 = \bar{h}_F^0(CO_2)$].

2.2.3 Calcolo dei poteri calorifici

Per calcolare i poteri calorifici molari di un idrocarburo a $t_0 = 25$ °C e $p_0 = 1$ atm, basta scrivere l'Eq. (2.2) nella forma

$$\begin{aligned} H^0 &= \left| (n_{CO_2}^* \bar{h}_{CO_2}^0 + n_{H_2O}^* \bar{h}_{H_2O}^0) - (\bar{h}_{HC}^0 + n_{O_2}^* \bar{h}_{O_2}^0) \right| \\ &= \left| [n_{CO_2}^* \bar{h}_F^0(CO_2) + n_{H_2O}^* \bar{h}_F^0(H_2O)] - [\bar{h}_F^0(HC) + n_{O_2}^* \bar{h}_F^0(O_2)] \right| \quad (2.11) \end{aligned}$$

ed utilizzare le entalpie di formazione nella valutazione della differenza di entalpia tra prodotti e reagenti. La relazione (2.11) fornisce poi direttamente il valore del potere calorifico superiore, se si utilizza l'entalpia di formazione dell'acqua liquida, o il valore del potere calorifico inferiore, se si utilizza l'entalpia di formazione dell'acqua allo stato di vapore.

Nel caso del metano, ad esempio, il valore del potere calorifico superiore si ricava dall'equazione stechiometrica di combustione



e dai valori forniti dalla Tabella 2.1:

- $\bar{h}_F^0(CH_4) = -74.595$ kJ/kmol;
- $\bar{h}_F^0(O_2) = 0$;
- $\bar{h}_F^0(CO_2) = -393.486$ kJ/kmol e
- $\bar{h}_F^0(H_2O_{liq}) = -285.813$ kJ/kmol.

Attesi i dati di partenza, dalle Eq. (2.11) e (2.12) si ottiene il potere calorifico superiore del metano

$$\overline{H}_s^0 = |(-393.486 - 2 \cdot 285.813) - (-74.595 + 0)| = 890.517 \text{ kJ/kmol}$$

Se si fosse utilizzata, invece, l'entalpia di formazione del vapor d'acqua,

- $\overline{h}_F^0(\text{H}_2\text{O}_{vap}) = -241.811 \text{ kJ/kmol}$

si sarebbe ottenuto il potere calorifico inferiore del metano

$$\overline{H}_i^0 = |(-393.486 - 2 \cdot 241.811) - (-74.595 + 0)| = 802.513 \text{ kJ/kmol}$$

A questo punto, è opportuno osservare che, nella procedura di calcolo appena descritta, si è fatto implicitamente riferimento ai poteri calorifici a pressione costante. Va ricordato, tuttavia, che in FET si era dimostrato che i poteri calorifici a volume costante non differiscono di molto da quelli a pressione costante.

A conclusione va detto ancora che la procedura appena seguita per il metano è ripetibile, con ovvie modifiche, per tutti gli idrocarburi. Nell'esempio che segue la procedura è applicata al solo caso del propano, ma ulteriori applicazioni consentirebbero di arrivare alla compilazione di una tabella dei poteri calorifici del tipo della Tabella 2.2.

Esempio 2.4 *Si determinino i poteri calorifici superiore ed inferiore del propano allo stato gassoso.*

Soluzione

Procedendo in analogia con quanto visto in precedenza per il metano, il valore del potere calorifico superiore del propano si ricava dall'equazione stechiometrica di combustione



e dai valori forniti dalla Tabella 2.1:

- $\overline{h}_F^0(\text{C}_3\text{H}_8) = -104.674 \text{ kJ/kmol}$;
- $\overline{h}_F^0(\text{O}_2) = 0$;
- $\overline{h}_F^0(\text{CO}_2) = -393.486 \text{ kJ/kmol}$

2. EXERGIA DEI COMBUSTIBILI

- $\bar{h}_F^0(\text{H}_2\text{O}_{liq}) = -285.813 \text{ kJ/kmol}$
- $\bar{h}_F^0(\text{H}_2\text{O}_{vap}) = -241.811 \text{ kJ/kmol}$

Attesi i dati di partenza, utilizzando il valore dell'entalpia di formazione dell'acqua liquida si ricava il potere calorifico superiore del propano

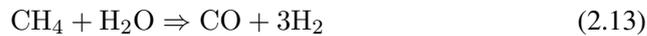
$$\bar{H}_s^0 = |(-3 \cdot 393486 - 4 \cdot 285813) - (-104674 + 0)| = 2.219.037 \text{ kJ/kmol}$$

mentre utilizzando il valore dell'entalpia di formazione del vapor d'acqua si sarebbe ottenuto il potere calorifico inferiore del propano:

$$\bar{H}_i^0 = |(-3 \cdot 393486 - 4 \cdot 241.811) - (-104674 + 0)| = 2.043.029 \text{ kJ/kmol}$$

2.2.4 Calcolo dei calori di reazione

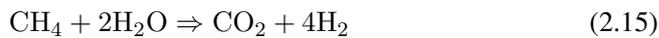
Diverse reazioni chimiche di interesse energetico non si identificano con le combustioni. Si pensi, ad esempio, alle reazioni di "steam reforming"



di "shift"



e della loro somma (reazione di decarbonizzazione)



che si incontrano nella produzione di idrogeno a partire dal metano. Per la corretta conduzione dei processi, è importante sapere se le reazioni sono endotermiche o esotermiche, ovvero se richiedono, rispettivamente, fornitura o asportazione di calore. Per rispondere a questa domanda occorre conoscere il calore di reazione che si ottiene da una relazione, concettualmente simile alla (2.2), ma scritta nella forma più generale

$$\bar{Q}_R = \sum n_p \bar{h}_p^0 - \sum n_r \bar{h}_r^0 = \sum n_p \bar{h}_F^0(p) - \sum n_r \bar{h}_F^0(r) \quad (2.16)$$

e, come nell'esempio che segue, utilizzare le entalpie di formazione nella valutazione della differenza di entalpia tra prodotti e reagenti.

Esempio 2.5 Si determinino i calori di reazione per le relazioni stechiometriche (2.13)-(2.15) utilizzando l'Eq. (2.16) ed i valori forniti dalla Tabella 2.1.

Soluzione

Dalla reazione di steam reforming (2.13) si ha: $n_{CO} = 1; n_{H_2} = 3; n_{CH_4} = 1$ e $n_{H_2O} = 1$, mentre dalla Tabella 2.1 si ottiene:

- $\bar{h}_F^0(CH_4) = -74.595$ kJ/kmol;
- $\bar{h}_F^0(H_2O_{vap}) = -241.811$ kJ/kmol;
- $\bar{h}_F^0(CO) = -110.528$ kJ/kmol e
- $\bar{h}_F^0(H_2) = 0$.

Di conseguenza, la (2.16) fornisce:

$$\begin{aligned}\bar{Q}_R &= [n_{CO}\bar{h}_F^0(CO) + n_{H_2}\bar{h}_F^0(H_2)] - [n_{CH_4}\bar{h}_F^0(CH_4) + n_{H_2O}\bar{h}_F^0(H_2O_{vap})] \\ &= [1 \cdot (-110528) + 3 \cdot 0] - [1 \cdot (-74595) + 1 \cdot (-241811)] = 205.878 \text{ kJ/kmol}\end{aligned}$$

e si conclude che la reazione di steam reforming è endotermica in quanto i prodotti possiedono più energia dei reagenti.

Per la reazione di shift (2.13) dalla Tabella 2.1 si ha in aggiunta:

- $\bar{h}_F^0(CO_2) = -393.486$ kJ/kmol.

Di conseguenza, la (2.16) fornisce:

$$\begin{aligned}\bar{Q}_R &= [n_{H_2}\bar{h}_F^0(H_2) + n_{CO_2}\bar{h}_F^0(CO_2)] - [n_{CO}\bar{h}_F^0(CO) + n_{H_2O}\bar{h}_F^0(H_2O_{vap})] = \\ &= [1 \cdot 0 + 1 \cdot (-393486)] - [1 \cdot (-110528) + 1 \cdot (-241811)] = -41.147 \text{ kJ/kmol}\end{aligned}$$

e si conclude che la reazione è esotermica in quanto i prodotti hanno meno energia dei reagenti.

La reazione di decarbonizzazione (2.15) si ottiene sommando membro la membro le due reazioni precedenti. Pertanto, l'applicazione delle legge di Hess fornisce

$$\bar{Q}_R = 205878 + (-41147) = 164.731 \text{ kJ/kmol}$$

e si conclude che la reazione complessiva è endotermica in quanto i prodotti possiedono più energia dei reagenti.

A conclusione è appena il caso di ricordare che le reazioni qui illustrate hanno luogo ad alta temperatura e ciò ha giustificato l'utilizzo dell'entalpia di formazione del vapore acqueo.

2.2.5 Entropia assoluta

Oltre al bilancio di primo principio, nella determinazione del potere exergetico dei combustibili occorre considerare il bilancio di secondo principio e, di conseguenza, è necessario stimare le differenze di entropia tra reagenti e prodotti di una combustione. Come si è già osservato, in presenza di variazioni della composizione chimica non esiste alcuna procedura sperimentale che consenta la determinazione diretta delle differenze di questo tipo. Nei calcoli, quindi, bisogna partire da un riferimento comune per le entropie di tutti i partecipanti alla reazione, e tale riferimento è fornito dal terzo principio della termodinamica (più raramente chiamato “teorema di Nerst” dal nome del chimico tedesco Walther Nerst che, per primo, lo enunciò intorno al 1906).

Il terzo principio della termodinamica è basato, come i primi due, su un numero molto grande di evidenze sperimentali e viene generalmente formulato affermando che

- alla temperatura di 0 K, l'entropia di tutte le sostanze allo stato cristallino puro è uguale a zero.

Le entropie misurate a partire da 0 K vengono dette “entropie assolute”, e le loro variazioni da 0 K a qualsivoglia altro stato termodinamico sono valutate secondo ben collaudate procedure teorico-sperimentali di termodinamica chimica. In particolare, per un gran numero di sostanze di interesse tecnico sono liberamente disponibili i valori delle entropie assolute nelle condizioni di riferimento: $t_0 = 25\text{ °C}$ e $p_0 = 1\text{ atm}$. Tali valori, sono riportati in tabelle del tipo della Tabella 2.1, dove sono indicati con il simbolo \bar{s}^0 in quanto riferiti alla chilomole di sostanza e misurati in kilojoule per chilomole e grado kelvin [kJ/(kmol K)].

I valori tabulati costituiscono degli ottimi punti di partenza per la valutazione delle entropie di reagenti e prodotti della combustione che si trovano allo stato gassoso ed a pressioni parziali diverse dalla pressione atmosferica. Infatti, se la pressione parziale è diversa da quella atmosferica, ma la temperatura è pari a $t_0 = 25\text{ °C}$, si può far riferimento alla relazione termodinamica valida per i gas ideali

$$\bar{s}(t_0, p) = \bar{s}^0(t_0, p_0) - \bar{R} \ln \frac{p}{p_0} \quad (2.17)$$

Se poi il gas considerato si trova nell'atmosfera, a pressione totale pari a $p_0 = 1\text{ atm}$, vale la relazione

$$\frac{p}{p_0} = \frac{V}{V_0} = \frac{n}{n_0} = y \quad (2.18)$$

ed il rapporto delle pressioni (p/p_0) coincide sia con la frazione volumetrica (V/V_0), sia con la frazione molare ($n/n_0 = y$) valutate nell'aria esterna alle condizioni di riferimento: $t_0 = 25^\circ\text{C}$ e $p_0 = 1$ atm. Evidentemente, la necessità di una correzione dei valori tabulati per tener conto delle variazioni di pressione non sussiste se reagenti e prodotti si trovano allo stato liquido od allo stato solido perché, in tali casi, l'entropia non dipende dalla pressione ma solo dalla temperatura.

Come illustrato nell'Esempio 2.6, con queste semplici regole, e con l'eventuale riferimento a tabelle del tipo della Tabella 2.1, estese a un gran numero di sostanze, è possibile valutare le entropie assolute dei reagenti e dei prodotti per un gran numero di reazioni di interesse tecnico. Giunti a questo punto sarebbe possibile, in particolare, procedere al calcolo del potere exergetico dei combustibili citati in Tabella 2.1. Tuttavia, data l'importanza e la centralità dell'argomento, si è preferito rimandare al paragrafo che segue l'illustrazione della procedura di calcolo, al fine di poter discutere in dettaglio le ipotesi fisiche e le considerazioni termodinamiche che stanno alla base del calcolo del potere exergetico.

Esempio 2.6 *Con riferimento alla Tabella 2.1, si determinino le entropie assolute, a $t_0 = 25^\circ\text{C}$, dell'acqua liquida e dei gas atmosferici: ossigeno e anidride carbonica, presenti nelle frazioni molari di 0,21 e 0,0003, rispettivamente.*

Soluzione

Per l'acqua liquida, dalla Tabella 2.1 si ha direttamente:

$$\bar{s}_{H_2O}(t_0, p) = \bar{s}_{H_2O}^0(t_0, p_0) = 69,938 \text{ kJ/kmol K}$$

in quanto l'entropia dei liquidi (come quella dei solidi) non dipende dalla pressione.

Per l'ossigeno e l'anidride carbonica i valori di Tabella 2.1 vanno corretti e si ha, rispettivamente

$$\begin{aligned} \bar{s}_{O_2}(t_0, p) &= \bar{s}_{O_2}^0(t_0, p_0) - \bar{R} \ln \frac{p}{p_0} \\ &= 205,137 - 8,314 \ln 0,21 = 218,1 \text{ kJ/kmol K} \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \bar{s}_{CO_2}(t_0, p) &= \bar{s}_{CO_2}^0(t_0, p_0) - \bar{R} \ln \frac{p}{p_0} \\ &= 213,774 - 8,314 \ln 0,0003 = 281,2 \text{ kJ/kmol K} \end{aligned}$$

in quanto l'entropia dei gas varia con la pressione.

2. EXERGIA DEI COMBUSTIBILI

Tabella 2.1: Entalpia di formazione, entropia assoluta ed entalpia libera di formazione molari, valutate a 25 °C ed a 1 atm (= 101,325 kPa), per reagenti e prodotti dei più diffusi processi di combustione. Stati di aggregazione: (S) solido, (L) liquido, (G) gas e (V) vapore.

Sostanza	Formula	h_F^0 [kJ/kmol]	s^0 [kJ/(kmol K)]	g_F^0 [kJ/kmol]
Carbonio (S)	C	0	5,734 C	0
Idrogeno (G)	H ₂	0	130,673	0
Ossigeno (G)	O ₂	0	205,137	0
Oss. carb. (G)	CO	-110.528	197,648	-137.166
Anid. carb. (G)	CO ₂	-393.486	213,774	-394.352
Acqua (L)	H ₂ O	-285.813	69,938	-237.124
Acqua (V)	H ₂ O	-241.811	188,818	-228.566
Metano (G)	CH ₄	-74.595	186,360	-50.528
Propano (G)	C ₃ H ₈	-104.674	270,298	-24.294
Butano (G)	C ₄ H ₁₀	-126.150	310,030	-16.528
Ottano (L)	C ₈ H ₁₈	-250.302	360,833	6.434
Dodecene (L)	C ₁₂ H ₂₄	-226.200	484,800	117.294
Cetano (L)	C ₁₆ H ₃₄	-456.300	586,180	58.607

2.3 POTERE EXERGETICO DEI COMBUSTIBILI

Per valutare il potere exergetico dei combustibili possiamo, ancora una volta, rifarci alla definizione generale di contenuto exergetico. In particolare, vogliamo definire il massimo lavoro meccanico che si può estrarre dal processo di combustione in un sistema aperto che interagisce solo con l'ambiente. Coerentemente all'approccio generale, i reagenti entrano in condizioni di equilibrio con l'ambiente, e le variazioni di energia cinetica e potenziale tra ingresso e uscita sono trascurabili in quanto interessa valutare il massimo lavoro estraibile dalla reazione chimica e non quello reso disponibile dal contenuto exergetico delle correnti all'ingresso (già valutato nel capitolo precedente). Inoltre, come usuale, anche i prodotti escono in condizioni di equilibrio con l'ambiente poiché solo quando si raggiunge tale equilibrio si esauriscono le possibilità di estrarre lavoro tecnico utile.

Infine, tutte le sorgenti di irreversibilità devono essere contenute all'interno dei confini del sistema. Questo comporta che lo scambio termico con l'ambiente, unica sorgente esterna considerata, avvenga alla temperatura T_a , ma anche che i processi irreversibili di miscelazione tra i fumi e l'aria esterna avvengano all'interno del sistema. La condizione di equilibrio con l'ambiente dei prodotti della combustione,

2.3. POTERE EXERGETICO DEI COMBUSTIBILI

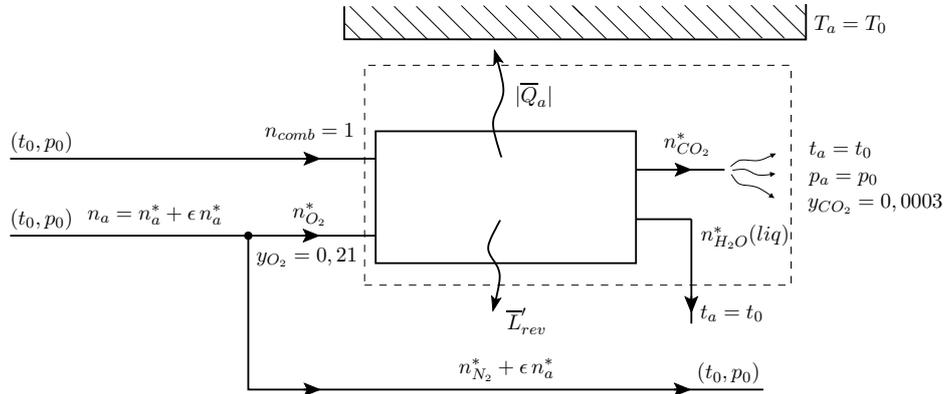


Figura 2.3: Rappresentazione completa del processo di combustione per la valutazione del potere exergetico degli idrocarburi.

infatti, comprende non solo l'equilibrio meccanico (pressione pari alla pressione ambiente p_a) e termico (temperatura pari alla temperatura ambiente T_a), ma anche l'equilibrio chimico. Pertanto, le concentrazioni di tutte le specie chimiche presenti nei fumi devono portarsi concentrazioni nell'aria standard prima di uscire dal sistema.

In questo quadro, il processo di combustione di un idrocarburo può essere rappresentato come in Fig. 2.3 dove, per semplificare la gestione dei coefficienti numerici si è considerata una sola chilomole di combustibile all'ingresso mentre, per evitare le inutili difficoltà concettuali discusse nel seguito, si è ipotizzato che l'acqua eventualmente presente nei fumi esca sotto forma di liquido.

Dal punto di vista fisico, si può osservare che l'aria in eccesso e l'azoto che accompagnano l'ossigeno stechiometrico, unico vero comburente, non si combinano con il combustibile ed, entrando e uscendo alle stesse condizioni di pressione, temperatura, e concentrazione non contribuiscono, in alcun modo, ai bilanci termodinamici. Invece, dal punto di vista dell'equilibrio chimico, è necessario che le concentrazioni dei prodotti gassosi della combustione (solo anidride carbonica in questo caso) si portino in equilibrio con le concentrazioni atmosferiche ovvero che

- i fumi si miscelino con l'aria esterna prima di uscire dal volume di controllo identificato dalla linea a tratto..

Per quanto detto, nell'analisi exergetica basta considerare il solo volume di controllo e fare riferimento alla schematizzazione di Fig. 2.4 nella quale l'ossigeno atmosferico è il solo comburente e l'anidride carbonica è il solo prodotto gassoso della

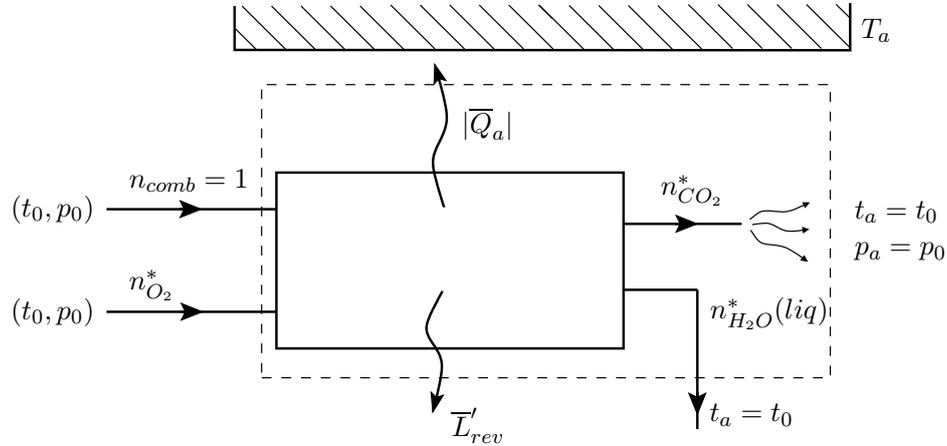


Figura 2.4: Schematizzazione del solo volume di controllo in un processo di combustione per la valutazione del potere exergetico degli idrocarburi.

combustione. In questo caso, il primo problema che si presenta è la valutazione delle entropie dell'ossigeno atmosferico all'entrata e dell'anidride carbonica all'uscita del volume di controllo tenendo conto delle loro concentrazioni nell'aria standard.

Le variazioni di concentrazione, infatti, sono legate alle pressioni parziali dalla relazione (2.18), qui ripetuta per comodità

$$\frac{p}{p_0} = \frac{V}{V_0} = \frac{n}{n_0} = y$$

e, quindi, il rapporto delle pressioni coincide sia con la frazione volumetrica, sia con la frazione molare valutate nell'aria esterna alle condizioni di riferimento. Nel caso in esame, ad esempio, si avrà

$$\frac{p_{O_2}}{p_0} = \frac{V_{O_2}}{V_0} = \frac{n_{O_2}}{n_0} = y_{O_2} = 0,21 \quad (2.19)$$

essendo pari a 0,21 la frazione molare del comburente ossigeno nell'aria standard, e

$$\frac{p_{CO_2}}{p_0} = \frac{V_{CO_2}}{V_0} = \frac{n_{CO_2}}{n_0} = y_{CO_2} = 0,0003 \quad (2.20)$$

essendo pari a 0,0003 la frazione molare media dell'anidride carbonica nell'atmosfera.

Le pressioni parziali, a loro volta, intervengono nella valutazione delle entropie e, quindi, sui bilanci di secondo principio e la determinazione dei poteri exergetici.

2.3. POTERE EXERGETICO DEI COMBUSTIBILI

Tuttavia, anche se la pressione parziale è diversa da quella atmosferica ma, come in questo caso, la temperatura è pari a $t_0 = 25^\circ\text{C}$, basta far riferimento alla relazione termodinamica semplificata (2.17) valida per i gas ideali e ripetuta ancora per comodità

$$\bar{s}(t_0, p) = \bar{s}^0(t_0, p_0) - \bar{R} \ln \frac{p}{p_0}$$

In tale relazione, le entropie assolute $\bar{s}^0(t_0, p_0)$ sono ovviamente note, in quanto valutabili in base alla Tabella 2.1. Di conseguenza, come si è visto nell'Esempio 2.6, si ottiene

$$\bar{s}_{O_2} = 218,1 \text{ kJ/kmol K}$$

e

$$\bar{s}_{CO_2} = 281,2 \text{ kJ/kmol K}$$

Nel caso generale di fumi umidi, sussisterebbe una difficoltà aggiuntiva poiché la concentrazione del vapore acqueo nell'aria atmosferica è soggetta ad ampie variazioni ed è pressoché impossibile definire un valore medio "standard" soddisfacente (come, invece, si è fatto per l'anidride carbonica). D'altra parte, la necessità di una correzione dei valori tabulati per tener conto delle variazioni di pressione scompare se reagenti e prodotti si trovano allo stato liquido od allo stato solido perché, in tali casi, l'entropia non dipende dalla pressione ma solo dalla temperatura. Di qui la convenienza ad ipotizzare, come in Fig. 2.4 che

- l'acqua proveniente dalla combustione dell'idrogeno esca tutta condensata.

Come vedremo, tale ipotesi comoda per i calcoli, non limita la generalità dei risultati raggiunti in quanto i poteri exergetici superiore ed inferiore coincidono. Procedendo in questo modo, dalla Tabella 2.1 e dall'Esempio 2.6, si ottiene

$$\bar{s}_{H_2O}^0(liq) = 69,938 \text{ kJ/kmol K}$$

Nelle ipotesi in cui ci si è posti, il bilancio di primo principio applicato allo schema di Fig. 2.4, viene scritto nella forma

$$\bar{L}'_{rev} = \bar{Q}_a + \bar{H}_s^0 \quad (2.21)$$

utilizzando il concetto di potere calorifico ed impiegando il valore \bar{H}_s^0 in quanto l'acqua nei fumi si trova allo stato liquido. Il bilancio di entropia, nell'ipotesi di un processo reversibile, viene scritto nella forma

$$\frac{\bar{Q}_a}{T_a} = [n_{CO_2}^* \bar{s}_{CO_2} + n_{H_2O}^* \bar{s}_{H_2O}^0(liq) - \bar{s}_{HC}^0 - n_{O_2}^* \bar{s}_{O_2}] \quad (2.22)$$

2. EXERGIA DEI COMBUSTIBILI

tenendo presente che O_2 e CO_2 non si trovano a pressione standard. Moltiplicando entrambi i membri della (2.22) per T_a e sommando membro a membro il risultato alla (2.21), si ricava l'espressione del potere exergetico del combustibile riferito ad una mole del combustibile stesso

$$\bar{e}_c^0 = \bar{L}'_{rev} = \bar{H}_s^0 - T_a[\bar{s}_{HC}^0 + n_{O_2}^* \bar{s}_{O_2} - n_{CO_2}^* \bar{s}_{CO_2} - n_{H_2O}^* \bar{s}_{H_2O}^0(liq)] \quad (2.23)$$

Come era da aspettarsi, il potere exergetico coincide con il lavoro tecnico utile massimo (pari al lavoro reversibile) che, nel caso in esame, è misurato in chilojoule per chilomole [kJ/kmol].

Nell'Esempio 2.7, la procedura appena descritta sarà applicata al calcolo dei poteri exergetici del metano e del propano ma, ovviamente, si può procedere in perfetta analogia per tutti i combustibili composti da soli carbonio e idrogeno. In questo modo, si arriva alla compilazione di tabelle dei poteri exergetici simili alla Tabella 2.2. Come si può vedere, i poteri exergetici sono compresi, di solito, tra i poteri calorifici superiori ed i poteri calorifici inferiori e, di conseguenza, nei calcoli tecnici è prassi comune assumere, prudenzialmente, poteri exergetici uguali ai poteri calorifici inferiori.

Tabella 2.2: Poteri calorifici molari inferiore \bar{H}_i^0 e superiore \bar{H}_s^0 , e potere exergetico molare \bar{e}_c^0 , valutati a 25 °C ed a 1 atm (= 101,325 kPa), per alcuni combustibili di larga diffusione. Stati di aggregazione: (S) solido, (L) liquido e (G) gas.

Sostanza	Formula	\bar{H}_i^0 [kJ/kmol]	\bar{H}_s^0 [kJ/kmol]	\bar{e}_c^0 [kJ/kmol]
Carbonio (S)	C	393.486	393.486	410.590
Idrogeno (G)	H ₂	241.811	285.813	235.192
Metano (G)	CH ₄	802.513	890.517	830.444
Propano (G)	C ₃ H ₈	2.043.029	2.219.037	2.148.242
Butano (G)	C ₄ H ₁₀	2.657.217	2.877.227	2.801.788
Ottano (L)	C ₈ H ₁₈	5.073.885	5.469.903	5.407.876
Dodecene (L)	C ₁₂ H ₂₄	7.397.364	7.925.388	7.868.816
Cetano (L)	C ₁₆ H ₃₄	9.950.263	10.698.297	10.626.299

A questo punto, conviene notare che, in via teorica, sarebbe stato possibile distinguere tra potere exergetico superiore e potere exergetico inferiore di un combustibile ma, nelle normali condizioni operative, i due valori non sono mai molto diversi tra loro. In particolare, potere exergetico superiore e potere exergetico inferiore coincidono esattamente tutte le volte che la temperatura ambiente T_a , utilizzata nelle analisi

2.3. POTERE EXERGETICO DEI COMBUSTIBILI

exergetiche, non differisce dalla temperatura di riferimento T_0 . Per dimostrare tale asserzione si può osservare, innanzi tutto, che lo stato dell'acqua dopo la combustione influenza solamente i termini della (2.23) relativi alle valutazioni del potere calorifico e dell'entropia del liquido. Ai fini che qui interessano, tali termini possono essere scritti nella forma

$$\begin{aligned}\bar{H}_s^0 + T_a n_{H_2O}^* \bar{s}_{H_2O}^0(liq) &= (\bar{H}_s^0 - n_{H_2O}^* \bar{r}_0) + n_{H_2O}^* [\bar{r}_0 + T_a \bar{s}_{H_2O}^0(liq)] \\ &= \bar{H}_i^0 + T_a n_{H_2O}^* \bar{s}_{H_2O}^0(vap)\end{aligned}\quad (2.24)$$

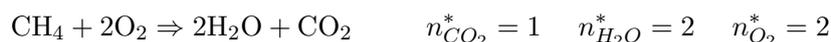
dimostrando così che, per $T_a \approx T_0$, il valore dell'exergia non dipende dallo stato dell'acqua nei prodotti della combustione. Con ragionamenti analoghi si potrebbe dimostrare che il potere exergetico dei combustibili non varia con lo stato, liquido o gassoso, del combustibile, almeno per temperature ambiente non troppo diverse dalla temperatura di riferimento.

Infine, si può osservare che numerose valutazioni sperimentali, e considerazioni teoriche simili a quelle illustrate in precedenza, evidenziano come i poteri exergetici, analogamente ai poteri calorifici, risultino praticamente indipendenti dalla temperatura e dal tipo di combustione (a pressione od a volume costante).

Esempio 2.7 *Si valutino i poteri exergetici del metano e del propano allo stato gassoso, con riferimento alla temperatura di 25°C ed alla pressione di 101,325 kPa.*

Soluzione

Nel caso del **metano**, si può fare riferimento al valore: $\bar{H}_s^0 = 890.517$ kJ/kmol del potere calorifico superiore determinato nel Paragrafo 2.2.3, ed al valore dell'entropia assoluta riportato nella Tabella 2.1: $\bar{s}_{CH_4}^0 = 186,360$ kJ/(kmol K) in quanto il metano arriva al bruciatore a pressione atmosferica. Per le entropie assolute dell'acqua liquida, dell'ossigeno comburente atmosferico e dell'anidride carbonica in equilibrio con l'atmosfera si possono utilizzare i valori determinati in precedenza: $\bar{s}_{H_2O}^0(liq) = 69,938$ kJ/(kmol K); $\bar{s}_{O_2} = 218,1$ kJ/(kmol K) e $\bar{s}_{CO_2} = 281,2$ kJ/(kmol K). Per la combustione stechiometrica, invece, si può fare riferimento alla relazione (2.12)



Di conseguenza, la (2.23) fornisce

$$\begin{aligned}\bar{e}_{CH_4}^0 &= \bar{H}_s^0 - T_a [\bar{s}_{CH_4}^0 + 2 \cdot \bar{s}_{O_2} - 1 \cdot \bar{s}_{CO_2} - 2 \cdot \bar{s}_{H_2O}^0(liq)] \\ &= 890.517 - 298,15(186,360 + 2 \cdot 218,1 - 281,2 - 2 \cdot 69,938) \\ &= 830.444 \text{ kJ/kmol}\end{aligned}$$

2. EXERGIA DEI COMBUSTIBILI

Per il **propano** si può fare riferimento al valore: $\bar{H}_s^0 = 2.219.037$ kJ/kmol del potere calorifico superiore ed all'equazione stechiometrica di combustione



entrambi riportati nell'Esempio 2.4. Per l'entropia assoluta si può utilizzare direttamente il valore: $\bar{s}_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 270,298$ kJ/(kmol K) della Tabella 2.1, in quanto il propano arriva al bruciatore a pressione atmosferica. Per le entropie assolute dell'acqua liquida, dell'ossigeno comburente atmosferico e dell'anidride carbonica in equilibrio con l'atmosfera si possono utilizzare gli stessi valori impiegati per il metano. Di conseguenza, la (2.23) fornisce

$$\begin{aligned} \bar{e}_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 &= \bar{H}_s^0 - T_a [\bar{s}_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 + 5 \cdot \bar{s}_{\text{O}_2} - 3 \cdot \bar{s}_{\text{CO}_2} - 4 \cdot \bar{s}_{\text{H}_2\text{O}}^0(\text{liq})] \\ &= 2.219.037 - 298,15(270,298 + 5 \cdot 218,1 - 3 \cdot 281,2 - 4 \cdot 69,938) \\ &= 2.148.242 \text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

Come si è già osservato, i calcoli relativi al metano ed al propano possono essere ripetuti per altri combustibili d'interesse tecnico per i quali sia nota la composizione, determinandone così i rispettivi poteri exergetici.

2.4 ENTALPIA LIBERA DI GIBBS

In Termodinamica, l'energia libera molare di Gibbs è definita dalla relazione

$$\bar{g} = \bar{h} - T\bar{s} \quad (2.25)$$

che, evidentemente, non può non richiamare la definizione dell'energia utilizzabile per una corrente fluida.

Anche il significato fisico è analogo, e può essere facilmente illustrato nel caso di processi reversibili che abbiano luogo a temperature superiori a T_a : è questo il caso, ad esempio, delle celle a combustibile a media ed alta temperatura nelle quali si ha $T > T_a$. In tali situazioni, il lavoro tecnico reversibile, ovvero il lavoro massimo ottenibile, può essere ricavato facendo riferimento allo schema illustrato nella Fig. 2.5 e ipotizzando che

- i reagenti (r) entrino ed i prodotti (p) escano alla temperatura T ;
- le trasformazioni siano tutte reversibili ($\Delta S_{irr} = 0$);
- gli scambi termici abbiano luogo soltanto con l'ambiente a temperatura T .

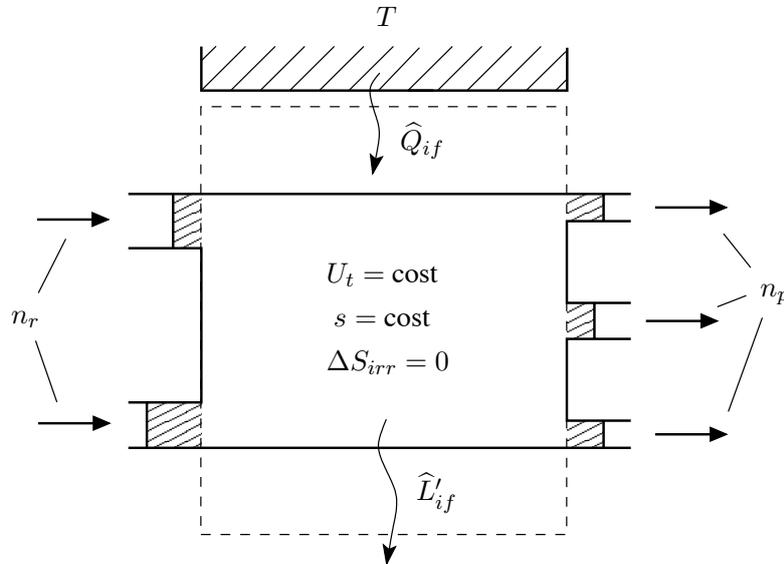


Figura 2.5: Schematizzazione di un processo reversibile che ha luogo in un ambiente a temperatura T medio-alta.

Per semplicità, e senza perdere in generalità nelle conclusioni, si può anche assumere che:

- il regime sia stazionario ($S = \text{cost}$ e $U_t = \text{cost}$) e
- i contributi delle energie cinetiche e potenziali siano trascurabili

(Per i lettori più attenti è opportuno notare che non è necessario ipotizzare che le trasformazioni abbiano luogo a $T = \text{cost}$. Infatti, eventuali scambi termici tra il processo e l'ambiente possono avvenire con l'interposizione di cicli termodinamici reversibili come, ad esempio, il ciclo di Carnot.)

A questo punto si può procedere come nel Paragrafo 1.5.2 e, con ovvie modifiche, scrivere i bilanci di primo principio

$$\hat{L}'_{if} = \hat{Q}_{if} + \sum n_r \bar{h}_r - \sum n_p \bar{h}_p \quad (2.26)$$

e di secondo principio per trasformazioni reversibili

$$\frac{\hat{Q}_{if}}{T} + \sum n_r \bar{s}_r - \sum n_p \bar{s}_p = 0 \quad (2.27)$$

2. EXERGIA DEI COMBUSTIBILI

dove n indica il numero di moli, mentre le quantità soprastegnate indicano valori specifici molari. Se si moltiplicano i due membri della (2.27) per T , è possibile evidenziare al primo membro il solo termine \widehat{Q}_{if} scrivendo

$$\widehat{Q}_{if} = -T \left(\sum n_r \bar{s}_r - \sum n_p \bar{s}_p \right) \quad (2.28)$$

Sostituendo il valore così trovato nella (2.26), si determina il lavoro tecnico reversibile

$$\begin{aligned} (\widehat{L}'_{if})_{rev} &= \sum n_r (\bar{h}_r - T\bar{s}_r) - \sum n_p (\bar{h}_p - T\bar{s}_p) = \sum n_r \bar{g}_r - \sum n_p \bar{g}_p \\ &= \left(\sum n_r \bar{h}_r - \sum n_p \bar{h}_p \right) - T \left(\sum n_r \bar{s}_r - \sum n_p \bar{s}_p \right) \end{aligned} \quad (2.29)$$

e, allo stesso tempo, si esprime il significato fisico dell'entalpia libera di Gibbs.

Prendendo in considerazione il primo, il terzo e il quarto membro della Eq. (2.29) nell'ordine, e moltiplicandoli per (-1) si ottiene una nuova relazione di lavoro

$$-\widehat{L}'_{rev} = \Delta \bar{g} = \Delta \bar{h} - T \Delta \bar{s} \quad (2.30)$$

nella quale, per alleggerire le notazioni, si è ommesso il pedice (if) e si è utilizzato per l'operatore Δ per indicare

$$\Delta = \sum \text{prodotti} - \sum \text{reagenti}$$

Di conseguenza, si ha

$$\begin{aligned} \Delta \bar{g} &= \sum n_p \bar{g}_p - \sum n_r \bar{g}_r \\ \Delta \bar{h} &= \sum n_p \bar{h}_p - \sum n_r \bar{h}_r \\ \Delta \bar{s} &= \sum n_p \bar{s}_p - \sum n_r \bar{s}_r \end{aligned} \quad (2.31)$$

Infine, dalla Eq. (2.30) si possono estrarre due relazioni molto utili nella pratica: la espressione sintetica del lavoro reversibile

$$\widehat{L}'_{rev} = -\Delta \bar{g} \quad (2.32)$$

e la definizione operativa di $\Delta \bar{g}$

$$\Delta \bar{g} = \Delta \bar{h} - T \Delta \bar{s} \quad (2.33)$$

entrambe utilizzate nel seguito.

2.4.1 Entalpia libera di formazione

In Chimica, per entalpia libera di formazione di una sostanza \bar{g}_F^0 si intende la differenza di entalpia libera $\Delta\bar{g}_F^0$ tra prodotti e reagenti in una reazione che abbia luogo in condizioni di riferimento ($t_0 = 25\text{ °C}$ e $p_0 = 1\text{ atm}$), e porti alla formazione della sostanza in oggetto come prodotto, utilizzando come reagenti solo gli elementi compongono la sostanza stessa. (Per una migliore comprensione del seguito, poi, si tenga presente anche quanto visto nell'Esempio 2.3, ovvero che non vi è differenza concettuale o numerica tra entalpia nello stato standard ed entalpia di formazione: $\bar{h}^0 \equiv \bar{h}_F^0$).

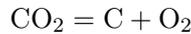
In base tali premesse, è evidente che l'entalpia libera degli elementi stabili è pari a zero poiché gli elementi stabili si possono pensare "formati" a partire dagli elementi stessi (e, quindi, con differenza di entalpia libera tra "prodotti" e "reagenti" identicamente uguale a zero). Ciò rende possibile l'identificazione: $\bar{g}_F^0 \equiv \Delta\bar{g}_F^0$ che è ampiamente sfruttata nel seguito.

In questo modo, ad esempio, le entalpie libere di formazione di carbonio, idrogeno e degli idrocarburi citati nella Tabella 2.1, possono essere facilmente calcolate a partire dai valori delle entalpie di formazione \bar{h}_F^0 e delle entropie assolute \bar{s}^0 dei combustibili stessi e dei loro componenti semplici riportati nella terza e quarta colonna della Tabella 2.1. La relazione di partenza, basata sulla definizione, è

$$\begin{aligned}\bar{g}_F^0 &= (\bar{h}_F^0 - T_0\bar{s}^0)_{HC} - n_C^*(\bar{h}_F^0 - T_0\bar{s}^0)_C - n_{H_2}^*(\bar{h}_F^0 - T_0\bar{s}^0)_{H_2} \\ &= \bar{h}_F^0(HC) - T_0(\bar{s}_{HC}^0 - n_C^*\bar{s}_C^0 - n_{H_2}^*\bar{s}_{H_2}^0)\end{aligned}\quad (2.34)$$

in quanto, per definizione, risulta: $\bar{h}_F^0(C) = \bar{h}_F^0(H_2) = 0$.

Ad esempio, gli elementi stabili che compongono una mole di anidride carbonica sono una mole di carbonio ed una mole di ossigeno



Pertanto, l'entalpia libera di formazione di una mole di anidride carbonica può essere stimata in base alla relazione

$$\bar{g}_F^0(CO_2) = \bar{h}_F^0(CO_2) - T_0(\bar{s}_{CO_2}^0 - \bar{s}_C^0 - \bar{s}_{O_2}^0)\quad (2.35)$$

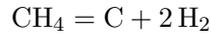
nella quale, per definizione, risulta: $\bar{h}_F^0(C) = \bar{h}_F^0(O_2) = 0$.

Con riferimento, quindi, ai dati numerici riportati nella terza e quarta colonna della Tabella 2.1 si ottiene:

$$\bar{g}_F^0(CO_2) = -393,486 - 298,15(213,774 - 5,734 - 205,137) = -394,352\text{ kJ/kmol}$$

2. EXERGIA DEI COMBUSTIBILI

Nel caso del metano, invece, gli elementi stabili che compongono una mole del prodotto sono una mole di carbonio e due moli di idrogeno



Pertanto, l'entalpia libera di formazione di una mole di metano può essere stimata in base alla relazione

$$\bar{g}_F^0(\text{CH}_4) = \bar{h}_F^0(\text{CH}_4) - T_0(\bar{s}_{\text{CH}_4}^0 - \bar{s}_C^0 - 2\bar{s}_{\text{H}_2}^0)$$

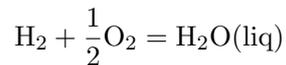
nella quale, per definizione, risulta: $\bar{h}_F^0(\text{C}) = \bar{h}_F^0(\text{H}_2) = 0$.

Con riferimento, quindi, ai dati numerici riportati nella terza e quarta colonna della Tabella 2.1 si ottiene:

$$\bar{g}_F^0(\text{CO}_2) = -74.595 - 298,15 (186,360 - 5,734 - 2 \cdot 130,673) = -50.528 \text{ kJ/kmol}$$

In questo modo si arriva facilmente alla compilazione della quinta colonna della Tabella 2.1 che riporta i valori molari delle entalpie libere di formazione.

Esempio 2.8 *Con riferimento alla reazione chimica*



ed alle condizioni standard ($t = 25^\circ\text{C}$ e $p = 1 \text{ atm}$) si confrontino le due possibili metodologie di calcolo del lavoro tecnico reversibile basate, rispettivamente, sulla stima del potere exergetico e sull'impiego delle entalpie libere di formazione.

Soluzione

Nel caso di combustione in atmosfera di una mole di idrogeno, si utilizza come comburente l'ossigeno presente nell'aria in frazione molare del 21% e, quindi, con pressione parziale $p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$. In tal caso, ci si pone nella situazione contemplata per la definizione del potere exergetico, e si può scrivere direttamente

$$\bar{L}'_{rev} = \bar{e}_c^0(\text{H}_2) = 235.192 \text{ kJ/kmol}$$

Se invece la reazione ha luogo in una cella a combustibile alcalina come quella schematizzata nella Fig. 2.6, i reagenti idrogeno ed ossigeno possono entrambi entrare in condizioni standard. In tal caso, la metodologia di elezione dovrebbe essere quella basata sulle entalpie libere di formazione.

$$\begin{aligned} \bar{L}'_{rev} &= \sum n_r \bar{g}_r - \sum n_p \bar{g}_p = \Delta \bar{g} = \bar{g}_F^0(\text{H}_2) + \frac{1}{2} \bar{g}_F^0(\text{O}_2) - \bar{g}_F^0[\text{H}_2\text{O}(\text{liq})] \\ &= 0 + 0 - (-237.124) = 237.124 \text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

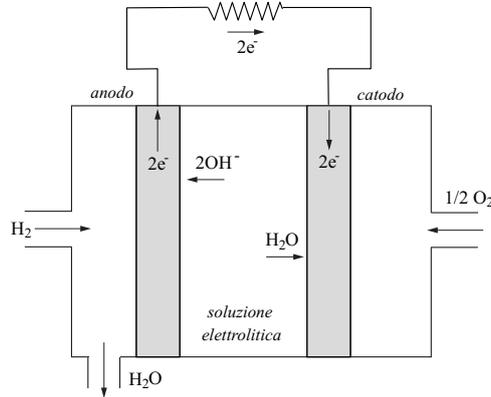


Figura 2.6: Schema funzionale di una cella a combustibile alcalina.

La lieve differenza tra le due stime viene messa chiaramente in rilievo dal confronto degli sviluppi analitici intermedi per i quali si può facilmente verificare che si avrebbe

$$\bar{e}_c^0(H_2) = \bar{H}_s^0 - T_0[\bar{s}_{h_2}^0 + \frac{1}{2}\bar{s}_{O_2}^0 - \bar{s}_{H_2O}^0(liq)]$$

con $\bar{s}_{O_2}^0 = 218,1 \text{ kJ}/(\text{kmol K})$, e

$$\Delta\bar{g}_F^0 = \bar{H}_s^0 - T_0[\bar{s}_{h_2}^0 + \frac{1}{2}\bar{s}_{O_2}^0 - \bar{s}_{H_2O}^0(liq)]$$

con $\bar{s}_{O_2}^0 = 205,1 \text{ kJ}/(\text{kmol K})$.

2.4.2 Spontaneità delle reazioni chimiche

Una conseguenza importante della (2.30) è che sono spontanee, tutte le reazioni per le quali il lavoro è positivo (ovvero viene ottenuto dalla reazione stessa) mentre, viceversa, risultano non spontanee tutte le reazioni per le quali il lavoro è negativo (ovvero va fornito alla reazione per farla avvenire). L'assunzione che comunemente si fa definendo spontanee le reazioni esotermiche e non spontanee quelle endotermiche non è quindi corretta (anche se è verificata dalla quasi totalità delle reazioni chimiche di interesse pratico).

In base alla (2.32), per avere $\hat{L}'_{rev} > 0$ occorre che sia $\Delta\bar{g} < 0$. Attesa la relazione (2.33), ripetuta per comodità

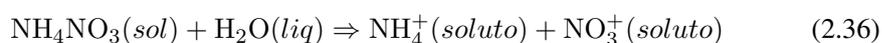
$$\Delta\bar{g} = \Delta\bar{h} - T\Delta\bar{s}$$

si possono fare le considerazioni seguenti:

2. EXERGIA DEI COMBUSTIBILI

- Una reazione è esotermica quando i reagenti hanno più energia dei prodotti e, in tal caso, risulta $\Delta\bar{h} < 0$. Poiché si ha certamente $\Delta\bar{s} > 0$, si può affermare con certezza che l'esotermicità di una reazione implica $\Delta\bar{g} < 0$ e, di conseguenza, che una reazione esotermica sia sempre spontanea.
- Una reazione è endotermica quando i prodotti hanno più energia dei reagenti e, in tal caso, risulta $\Delta\bar{h} > 0$. Ovviamente, si ha sempre $\Delta\bar{s} > 0$, ma "a priori" non si può affermare che il termine solitamente dominante $\Delta\bar{h}$ prevalga e, perciò, si abbia $\Delta\bar{g} = \Delta\bar{h} - T\Delta\bar{s} > 0$. Di conseguenza, vi è la possibilità che una reazione endotermica sia spontanea.

A conferma di quanto detto, infatti, si conoscono diverse reazioni endotermiche che hanno luogo spontaneamente. Una di queste è sfruttata nei così detti "ice packs"



Tale reazione è endotermica, in quanto caratterizzata da $\bar{Q}_R = 25,7 \text{ kJ/kmol}$ o, se si vuole da $\Delta\bar{h} = \bar{Q}_R > 0$, ma anche da una produzione molto elevata di entropia e, quindi, da un termine negativo $-T\Delta\bar{s}$ che risulta prevalente a temperature prossime a quella dell'ambiente. (Infatti, gli "ice packs" sono dei sacchetti in plastica riempiti con acqua, nei quali è possibile rompere la bustina contenente il nitrato di ammonio, in modo da produrre "freddo" senza bisogno di un frigorifero).

2.4.3 Variazione di $\Delta\bar{g}$ con la temperatura

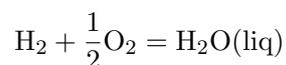
Come si è detto più volte, qualunque differenza tra entalpie libere può essere scritta nella forma

$$\Delta\bar{g} = \Delta\bar{h} - T\Delta\bar{s}$$

ma non si è ancora accennato a come si possano stimare le variazioni di $\Delta\bar{g}$ con la temperatura.

In realtà, si tratta di un problema complesso che non è possibile affrontare in una trattazione elementare come questa. Tuttavia si può ugualmente illustrare una procedura approssimata che conduce a risultati accettabili per temperature e pressioni non troppo distanti da quelle standard (25°C e 1 atm).

Nell'Esempio 2.8 si era visto come, in condizioni standard, per la reazione chimica



si avesse $\Delta\bar{h}^0 = 285.813 \text{ kJ/kmol}$ e $\Delta\bar{s}^0 = 163,3 \text{ kJ/(kmol K)}$ e, quindi, si potesse scrivere

$$\Delta\bar{g}^0 = \Delta\bar{h}^0 - T_0\Delta\bar{s}^0 = 285.813 - 298,15 \cdot 163,3 = 237.124 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}}$$

La procedura approssimata di stima delle variazioni di $\Delta\bar{g}$ con la temperatura, prevede di assumere: $\Delta\bar{h} \approx \Delta\bar{h}^0$ e $\Delta\bar{s} \approx \Delta\bar{s}^0$ e, di conseguenza, scrivere

$$\Delta\bar{g}(T) = \Delta\bar{h}^0 - T\Delta\bar{s}^0 \quad (2.37)$$

Pertanto, nel caso di combinazione dell'idrogeno con l'ossigeno ad una temperatura pari, ad esempio, a $T = 473,15 \text{ K}$, ovvero 200°C che è la temperatura rappresentativa delle condizioni operative di una cella ad acido fosforico (PAFC), si avrebbe

$$\Delta\bar{g}(473,15) = 285.813 - 473,15 \cdot 163,3 = 208.548 \text{ kJ/kmol}$$

contro i 237.124 kJ/kmol calcolati per la stessa reazione in condizioni standard.

2.5 CONCLUSIONI

In questo capitolo sono state prese in esame le reazioni chimiche di combustione, considerate come possibili sorgenti di calore e di lavoro per i processi tecnologici. In via preliminare, si sono richiamati alcuni concetti di termodinamica chimica concernenti

- la definizione delle entalpie di formazione;
- il calcolo dei poteri calorifici e dei calori di reazione a partire dalle entalpie di formazione;
- la definizione delle entropie assolute.

Dal punto di vista delle applicazioni

- la conoscenza dei poteri calorifici ha consentito la "chiusura" dei bilanci di primo principio e, di conseguenza, l'analisi energetica dei processi di combustione mentre
- la conoscenza dei calori di reazione ha consentito di determinare i gradi di esotermicità od endotermicità dei processi chimici;

2. EXERGIA DEI COMBUSTIBILI

- la conoscenza dei poteri calorifici e delle entropie assolute ha consentito il calcolo dei poteri exergetici e, quindi, la "chiusura" dei bilanci di secondo principio e la conseguente analisi exergetica dei processi di combustione.

Sul piano concettuale

- la conoscenza delle entalpie di formazione e delle entropie assolute ha consentito la definizione delle entalpie libere di formazione Gibbs, la possibilità di determinare la spontaneità o meno delle reazioni chimiche e la stima del lavoro tecnico reversibile in condizioni operative diverse da quelle delle combustioni in atmosfera.