

Appunti ed Esercizi di *Fisica Tecnica*

Cap. 4. Le equazioni di bilancio di massa, energia ed entropia

Paolo Di Marco

Versione 00.01 – 13.10.00.

La presente dispensa è redatta ad esclusivo uso didattico per gli allievi dei corsi di studi universitari dell'Università di Pisa. L'autore se ne riserva tutti i diritti. Essa può essere riprodotta solo totalmente ed al fine summenzionato, non può essere alterata in alcuna maniera o essere rivenduta ad un costo superiore a quello netto della riproduzione. Ogni altra forma di uso e riproduzione deve essere autorizzata per scritto dall'autore.

L'autore sarà grato a chiunque gli segnali errori, inesattezze o possibili miglioramenti.

Introduzione

Nel presente capitolo vengono introdotte le equazioni di bilancio della massa, dell'energia e dell'entropia nella forma più generale in cui vengono affrontate nel presente corso. Queste equazioni costituiscono la parte centrale del corso: nei capitoli seguenti, esse verranno opportunamente semplificate ed applicate allo studio dei sistemi aperti e delle macchine termiche, che rappresenta il nostro principale obiettivo. Risulta quindi evidente che è necessario comprenderle in maniera approfondita. La comprensione del concetto di "bilancio", unita naturalmente alla capacità di metterlo in pratica in varie situazioni, costituisce inoltre, a parere di chi scrive, una delle abilità fondamentali dell'Ingegnere.

E' bene ricordare che le equazioni di bilancio della termodinamica sono valide indipendentemente dal fluido considerato e dal tipo di trasformazione che avviene (reversibile o meno). Le ipotesi sul fluido e sul tipo di trasformazione vengono introdotte in una fase successiva dello studio.

GENERALITA' SUL BILANCIO DI UNA GRANDEZZA ESTENSIVA

Per una qualunque proprietà *estensiva*, *X*, è possibile scrivere un'equazione di bilancio che si esprime generalmente nella forma:

Variazione nel tempo Δt di $X =$ Quantità di X **generata** nel sistema nel tempo Δt

- Quantità di X **distrutta** nel sistema nel tempo Δt
- + Quantità di X **entrata** (per flusso o convezione) nel sistema nel tempo Δt
- Quantità di X **uscita** (per flusso o convezione) dal sistema nel tempo Δt

Per quanto riguarda gli ultimi due termini (entrata ed uscita) è possibile operare una ulteriore distinzione al loro interno: infatti la proprietà *X* può uscire dal sistema *fluendo* attraverso le pareti del sistema stesso oppure esserne *trasportata fuori* insieme alla massa uscente: nel primo caso si parla di *termine di flusso*, nel secondo di *termine di trasporto, o convettivo* (dal latino *conveho*, trasporto insieme). Ad esempio, l'energia può uscire dal sistema attraverso le pareti (sotto forma di calore o lavoro) od esserne trasportata fuori insieme alla massa uscente, che porta via con sé la propria energia cinetica, potenziale ed interna.

Non sempre tutti i termini suddetti sono presenti. In particolare, valgono le regole seguenti, che consentono spesso di semplificare notevolmente l'equazione di bilancio:

- Se un sistema è a *regime*, il termine di **variazione** è nullo.
- Se un sistema è *isolato*, tutti i termini di **entrata ed uscita** sono nulli.
- Se un sistema è *chiuso*, i termini **convettivi** sono nulli.
- Se una grandezza ammette un *principio di conservazione* (cioè non si crea né si distrugge) i termini di **generazione o distruzione** sono per definizione nulli.

Il concetto di bilancio è applicabile non solo alle grandezze che abbiamo incontrato in termodinamica, ma anche con modifiche non sostanziali a grandezze non proprie della fisica (ad es. al flusso di denaro, alla popolazione di un paese, alle diverse specie animali in un ecosistema ...).

Bilancio di massa

Il principio di conservazione della massa è uno dei cardini della fisica classica, quindi assumeremo nulli i termini di produzione e distruzione di tale grandezza.

$$\frac{dM}{dt} = \sum_i G_i - \sum_u G_u \tag{1}$$

L'equazione suddetta rappresenta in forma matematica un concetto abbastanza evidente intuitivamente: la variazione di massa per unità di tempo in un sistema è data dalla differenza tra le somme delle portate entranti meno quelle uscenti.

ESEMPIO 1 – Bilancio di massa

In una vasca, che inizialmente contiene 100 kg di acqua, entrano attraverso un rubinetto 5 kg/s di acqua, mentre dallo scarico ne escono 2 kg/s. Determinare la massa di acqua contenuta nella vasca dopo 4 minuti.

Abbiamo a che fare con un sistema (la massa di acqua contenuta nella vasca) *non a regime, aperto*, con un solo ingresso ed una sola uscita.

L'equazione di bilancio della massa può allora essere scritta nella forma

$$\frac{dM}{dt} = G_i - G_u \Rightarrow dM = (G_i - G_u) dt$$

essendo le portate costanti, l'equazione può essere facilmente integrata tra gli stati iniziale e finale

$$\int_{M_i}^{M_f} dM = \int_{t_i}^{t_f} (G_i - G_u) dt$$

da cui infine:

$$\int_{M_i}^{M_f} dM = (G_i - G_u) \int_{t_i}^{t_f} dt \Rightarrow M_f - M_i = (G_i - G_u)(t_f - t_i)$$

$$M_f = 100 + (5 - 2) \cdot (240 - 0) = 820 \text{ kg}$$

□

Per i sistemi chiusi, si ha per definizione che tutte le portate sono nulle (essendo la superficie del sistema impermeabile alla massa) e quindi la equazione precedente si riduce a

$$\begin{cases} G_u = G_i = 0 \\ M = \text{cost} \end{cases} \tag{2}$$

questa è la ragione per cui i sistemi chiusi vengono detti anche masse di controllo (in quanto si studia la evoluzione di una quantità di massa fissata).

Nel caso di sistemi aperti *a regime* la massa contenuta è ugualmente costante (in quanto, essendo il sistema a regime, nessuna proprietà dipende dal tempo) ma in questo caso, dato che le portate non sono nulle, la equazione di bilancio di massa si riduce a

$$\begin{cases} \sum_i G_i = \sum_u G_u = G \\ M = \text{cost} \end{cases} \tag{3}$$

ed in particolare, per sistemi con un solo ingresso ed una sola uscita

$$G_u = G_i = G \tag{4}$$

Bilancio di energia

Analogamente alla massa, la fisica classica assume anche che *l'energia si conserva*.

Nel corso di questo secolo, la fisica relativistica ha sostituito i due principi di conservazione della massa e dell'energia con un unico *principio di conservazione della massa-energia* (o più propriamente, principio di conservazione dell'energia relativistica): ovvero la *somma* delle due grandezze (che naturalmente in questo caso vanno espresse nelle stesse unità) si conserva. Tuttavia nella maggior parte delle applicazioni ingegneristiche le trasformazioni di massa in energia e viceversa sono trascurabili, per cui si può continuare a ipotizzare che le due grandezze si conservino separatamente.

Anche nel caso dell'energia dunque i termini di generazione e distruzione sono nulli. Nella sua forma più generale, il bilancio di energia si scrive quindi come

$$\frac{d(U + E_c + E_p)}{dt} = W_i - W_m + \sum_i G_i(u_i + e_{ci} + e_{pi}) - \sum_u G_u(u_u + e_{cu} + e_{pu}) \tag{5}$$

Dove W_i e W_m indicano rispettivamente la potenza termica e la potenza meccanica scambiate. Dal punto di vista ingegneristico, risulta utile suddividere la potenza meccanica scambiata in due termini: la prima rappresenta la potenza scambiata attraverso la parte di superficie del sistema non attraversata dalla massa, la seconda quella scambiata in corrispondenza delle aperture del sistema

$$W_m = W'_m + W_p \tag{6}$$

la differenza consiste nel fatto che, mentre la prima aliquota è *utilizzabile dal punto di vista tecnico* (ed è pertanto detta *potenza utile*) la seconda, pur dovendo essere computata tra i contributi di scambio meccanico, rappresenta la potenza scambiata nella introduzione od estrazione di fluido dal sistema: pertanto essa costituisce un *contributo intrinseco* al funzionamento di un sistema aperto e *non è utilizzabile tecnicamente*.

Ovviamente, tale distinzione non ha significato per un sistema chiuso.

La potenza di estrazione/introduzione è detta anche *potenza di pulsione* e per una apertura di superficie A su cui agisce la pressione p , attraversata dal fluido con velocità w , è esprimibile come

$$|W_{pi}| = F_i w_i = p_i A_i w_i = \rho_i v_i p_i A_i w_i = p_i v_i G_i \tag{7}$$

dove si è sfruttata la identità $\rho v = 1$. Il segno deve considerarsi *negativo* per le aperture di ingresso (lavoro fatto sul sistema) e *positivo* per le bocche di uscita.

Si ha pertanto

$$W_p = - \sum_i p_i v_i G_i + \sum_u p_u v_u G_u \tag{8}$$

e sostituendo nella equazione di bilancio

$$\frac{d(U + E_c + E_p)}{dt} = W_t - W'_m + \sum_i p_i v_i G_i - \sum_u p_u v_u G_u + \sum_i G_i (u_i + e_{ci} + e_{pi}) - \sum_u G_u (u_u + e_{cu} + e_{pu}) \quad (9)$$

le sommatorie al secondo membro possono essere raggruppate come segue

$$\frac{d(U + E_c + E_p)}{dt} = W_t - W'_m + \sum_i G_i (u_i + p_i v_i + e_{ci} + e_{pi}) - \sum_u G_u (u_u + p_u v_u + e_{cu} + e_{pu}) \quad (10)$$

ed infine si può introdurre l'entalpia ($h=u+pv$) al posto della energia interna

$$\frac{d(U + E_c + E_p)}{dt} = W_t - W'_m + \sum_i G_i (h_i + e_{ci} + e_{pi}) - \sum_u G_u (h_u + e_{cu} + e_{pu}) \quad (11)$$

Questo vuol dire che la variazione nella unità di tempo della energia totale (cinetica più potenziale più interna) del sistema è pari alla potenza termica entrante, meno la potenza *utile* (ovvero quella utilizzabile dal punto di vista tecnico, che per convenzione si considera positiva se uscente), più l'energia introdotta nel sistema dal flusso di massa entrante, meno l'energia estratta dal sistema dal flusso di massa uscente. Questi ultimi due termini sono appunto termini di *trasporto*, dato che rappresentano il flusso di energia trasportato dal flusso di massa, ed includono il lavoro necessario per la introduzione/estrazione del flusso stesso.

A questo punto dovrebbe essere chiaro perché nei termini convettivi compaia l'entalpia al posto della energia interna. La ragione è che alla introduzione (o alla estrazione) di una quantità di massa dal sistema è associato un lavoro per unità di tempo, pari a $G_i p_i v_i$. Tale termine, pur dovendo figurare tra i contributi meccanici al bilancio di energia, non è utilizzabile tecnicamente e viene pertanto conglobato tra i contributi all'energia del sistema dovuti allo scambio di massa.

Le tabelle seguenti riassumono le forme più comuni in cui il bilancio di energia viene espresso per i sistemi chiusi e per quelli aperti a regime. Altre forme verranno considerate nei casi esposti nel seguito.

$\frac{d(U + E_c + E_p)}{dt} = W_t - W'_m$	[W]	Bilanci di energia riferiti a tutto il sistema, per unità di tempo.
$\frac{dU}{dt} = W_t - W'_m$	[W]	Come sopra, ma con energia potenziale e cinetica trascurabili.
$\frac{du}{dt} = \frac{W_t}{M} - \frac{W'_m}{M}$	[W/kg]	Ottenuta dalla precedente dividendo per M (riferita ad 1 kg di fluido)
$du = dq - dl$	[J/kg]	Ottenuta dalla precedente moltiplicando per dt (trasf. infinitesima)
$(u_2 - u_1) = q_{12} - l_{12}$	[J/kg]	Ottenuta per integrazione dalla precedente

Tabella 1: Forme del bilancio di energia (I principio) per sistemi chiusi.

$0 = W_t - W'_m + G[(h_i + e_{ci} + e_{pi}) - (h_u + e_{cu} + e_{pu})]$	[W]	Bilancio di energia riferiti a tutto il sistema, per unità di tempo.
$W_t - W'_m + G(h_i - h_u) = 0$	[W]	Come sopra, ma con energia potenziale e cinetica trascurabili.
$h_u - h_i = q_{iu} - l'_{iu}$	[J/kg]	Ottenuta dalla precedente dividendo per G (riferita ad 1 kg di fluido che attraversa il sistema)
$dh = dq - dl'$	[J/kg]	Riferita ad una "trasformazione infinitesima" (per un sistema con ingresso e uscita distanti un infinitesimo).

Tabella 2: Forme del bilancio di energia (I principio) per sistemi aperti a regime con un solo ingresso ed una sola uscita.

Termine di produzione dell'energia

Dato che l'energia si conserva, il termine di produzione dell'energia dovrebbe sempre essere identicamente nullo. Tuttavia, in alcuni casi complessi, si può considerare solo *un bilancio parziale* di energia. Ad es. quando nel nostro sistema sono presenti reazioni chimiche, si può pensare che l'energia chimica di combustione, anziché essere introdotta con i reagenti, sia

“prodotta” all’interno del sistema; diversamente, dovremmo aggiungere un termine di natura chimica all’entalpia dei prodotti entranti. Analogamente, nel caso di reazioni nucleari, bisognerebbe considerare il bilancio massa-energia ed è più semplice pensare che l’energia venga “creata” dentro il sistema stesso anziché essere dovuta alla distruzione di massa (di entità comunque trascurabile) derivante dalle trasmutazioni atomiche. In tutti questi casi, si aggiunge un termine W_c , ovviamente *fittizio*, di *creazione di energia* alla equazione di bilancio, che diviene:

$$\frac{d(U + E_c + E_p)}{dt} = W_c + W_t - W_m' + \sum_i G_i (h_i + e_{ci} + e_{pi}) - \sum_u G_u (h_u + e_{cu} + e_{pu}) \quad (12)$$

È bene ribadire ancora una volta la natura *fittizia* di tale termine: esso deriva dal fatto che alcune forme di energia sono state *escluse* dal bilancio.

Nel successivo capitolo 5, l’equazione di bilancio dell’energia verrà estesamente applicata ai sistemi aperti a regime, che sono quelli di maggiore interesse tecnico. Per adesso vediamo due applicazioni a *sistemi aperti non a regime*.

ESEMPIO 2 – Riempimento di una bombola con gas perfetto.

Si vuole riempire una bombola di volume $V = 5$ L, che contiene inizialmente azoto alla pressione $p_i = 2$ bar ed alla temperatura $T_i = 20$ °C, prelevando azoto da una linea di alimentazione alla pressione $p_a = 200$ bar ed alla temperatura $T_a = 15$ °C. Determinare la massa di azoto contenuta nella bombola e la sua temperatura al termine del riempimento, quando la pressione nella bombola raggiunge i 200 bar. L’azoto può essere considerato un gas perfetto con calori specifici costanti e il sistema può essere considerato adiabatico.

📄 La soluzione è riportata nel file C4RIEMP-GP.XLS

Abbiamo a che fare con un sistema (la quantità di azoto contenuta nella bombola) *non a regime, aperto*, con un solo ingresso. La superficie del sistema è *rigida* ed *adiabatica*, quindi gli scambi di lavoro utile e di calore con l’esterno sono nulli ed il volume V del sistema è costante. Definiamo G_a la portata entrante (incognita e variabile nel tempo).

Le equazioni di bilancio della massa e dell’energia possono allora essere scritte (trascurando i termini cinetico e potenziale) nella forma

$$\begin{cases} \frac{dM}{dt} = G_a \\ \frac{dU}{dt} = G_a h_a \end{cases}$$

combinando le quali si ottiene

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dM}{dt} h_a \Rightarrow dU = dM h_a$$

e integrando tra la condizione iniziale e finale

$$U_2 - U_1 = (M_2 - M_1) h_a$$

Nel caso di un gas perfetto si possono usare le relative equazioni di stato, assumendo entalpia ed energia interna nulle a 0 K e calori specifici costanti:

$$u = c_v T, \quad U = M c_v T, \quad h_a = c_p T_a$$

sostituendo nella equazione precedente si ha

$$c_v M_2 T_2 - c_v M_1 T_1 = (M_2 - M_1) c_p T_a$$

tenuto conto che dall’equazione di stato (v. Cap.3)

$$MT = \frac{pV}{R}$$

si ottiene

$$\frac{c_v}{R} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = (M_2 - M_1) c_p T_a$$

ed essendo $V_2 = V_1 = V$

$$\frac{c_v V}{R} (p_2 - p_1) = (M_2 - M_1) c_p T_a$$

Dalla equazione precedente si ricava M_2 , ricordando che $M_1 = \frac{p_1 V}{R T_1}$ e $k = \frac{c_p}{c_v}$

$$\begin{aligned} M_2 &= \frac{p_1 V}{R T_1} + \frac{V}{k R T_a} (p_2 - p_1) = \\ &= \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 0.005}{296.91 \cdot 293.15} + \frac{0.005}{1.4 \cdot 296.91 \cdot 288.15} (2 \cdot 10^7 - 2 \cdot 10^5) = 0.838 \text{ kg} \end{aligned}$$

e si ricava infine T_2 dall’equazione di stato

$$T_2 = \frac{p_2 V}{R M_2} = \frac{2 \cdot 10^7 \cdot 0.005}{296.91 \cdot 0.838} = 401.9 \text{ K} = 128.7 \text{ °C}$$

La bombola quindi si riscalda; infatti, è pericoloso toccare le bombole appena sono state riempite: talvolta il riempimento si esegue in un bagno d’acqua per smaltire il calore, ed in questo modo si aumenta anche la quantità di gas introdotta. Ma perché accade questo? Il gas che viene introdotto successivamente comprime il gas già presente nella bombola, riscaldandolo. Da un punto di vista energetico, il lavoro meccanico fatto per introdurre il gas si traduce in incremento di energia interna del sistema.

Nel caso che non sia accettabile considerare il fluido nella bombola un gas ideale, ci saremmo dovuti fermare alla equazione $dU = dM h_a$ e fare uso delle tabelle termodinamiche. La equazione differenziale suddetta dovrebbe allora essere *integrata numericamente*, calcolando l’incremento di energia conseguente ad un piccolo incremento di massa e quindi determinando le rimanenti variabili di stato dal valore del volume specifico $v = V/M$ e dell’energia interna, che determinano lo stato del sistema in ogni istante. Detto procedimento andrebbe ripetuto fino a determinare l’incremento di massa che provoca il raggiungimento della pressione finale desiderata.

□

ESEMPIO 3 – Svuotamento di una bombola.

Da una bombola di volume $V = 15$ L, che contiene inizialmente isobutano saturo alla temperatura $T_1 = 20$ °C, viene prelevata una portata costante $G_a = 0.02$ kg/s di vapore (di isobutano) saturo secco. Determinare la potenza termica scambiata tra la bombola e l’ambiente nell’ipotesi che la temperatura del sistema si mantenga costante.

Abbiamo a che fare con un sistema (la quantità di isobutano contenuta nella bombola) *non a regime, aperto*, con una sola uscita. La superficie del sistema è *rigida* ma non *adiabatica*, quindi lo scambio di lavoro utile con l’esterno è nullo. Il volume totale V è costante. Dato che

la temperatura è costante, anche la pressione e le varie grandezze di saturazione (v_f etc.), tra cui quindi anche h_g , si mantengono costanti.

Le equazioni di bilancio della massa e dell'energia possono allora essere scritte (trascurando i termini cinetico e potenziale) nella forma

$$\begin{cases} \frac{dM}{dt} = -G_u \\ \frac{dU}{dt} = W_T - G_u h_g \end{cases}$$

Procedendo come nell'esempio precedente, otteniamo integrando le due equazioni

$$\begin{cases} M_2 - M_1 = -G_u \Delta t \\ U_2 - U_1 = W_T \Delta t - G_u h_g \Delta t \end{cases}$$

Dove Δt è l'intervallo di tempo considerato (vedremo che il risultato non dipende da esso).

Bisogna notare che abbiamo anche implicitamente ammesso che W_T sia costante, come sarebbe dimostrabile e come sarà verificato a posteriori.

Per completare il calcolo sono necessari alcuni laboriosi passaggi matematici. La seconda equazione può essere rielaborata come segue

$$M_2 u_2 - M_1 u_1 = (W_T - G_u h_g) \Delta t$$

Dalla definizione di titolo risulta

$$v = v_f + x (v_g - v_f) = v_f + x v_{fg}$$

$$u = u_f + x (u_g - u_f) = u_f + x u_{fg}$$

ricavando x dalla prima equazione e sostituendo nella seconda si ha

$$u_1 = u_f + \frac{v_1 - v_f}{v_{fg}} u_{fg}$$

$$u_2 = u_f + \frac{v_2 - v_f}{v_{fg}} u_{fg}$$

Le ultime due relazioni possono essere sostituite nella equazione di bilancio dell'energia per ottenere

$$M_2 \left(u_f + \frac{v_2 - v_f}{v_{fg}} u_{fg} \right) - M_1 \left(u_f + \frac{v_1 - v_f}{v_{fg}} u_{fg} \right) = (W_T - G_u h_g) \Delta t$$

Con alcuni passaggi algebrici si ottiene

$$(M_2 - M_1) \left(u_f - \frac{v_f}{v_{fg}} u_{fg} \right) + \frac{u_{fg}}{v_{fg}} (M_2 v_2 - M_1 v_1) = (W_T - G_u h_g) \Delta t$$

Tenendo infine conto che dal fatto che il volume è costante si ha

$$M_2 v_2 = M_1 v_1 = V$$

e che quindi il secondo termine del primo membro si annulla, e dal bilancio di massa risulta

$$M_2 - M_1 = -G_u \Delta t$$

il bilancio di energia si semplifica (finalmente!) in

$$-G_u \Delta t \left(u_f - \frac{v_f}{v_{fg}} u_{fg} \right) = (W_T - G_u h_g) \Delta t$$

$$W_T = G_u \left(h_g - u_f + \frac{v_f}{v_{fg}} u_{fg} \right)$$

Sfruttando infine le relazioni tra energia ed entalpia

$$u_{fg} = h_{fg} - p v_{fg}$$

$$u_f = h_f - p v_f$$

la relazione precedente si semplifica, con alcuni passaggi algebrici, in

$$W_T = G_u \left(1 + \frac{v_f}{v_{fg}} \right) h_{fg}$$

Nelle ipotesi fatte la potenza è quindi proporzionale alla portata spillata ed indipendente dal tempo e dal volume del recipiente.

Dal programma CATT si ottengono i dati per l'isobutano saturo alla temperatura di 20 °C:

$$p = 0.3018 \text{ MPa}, \quad v_f = 0.001796 \text{ m}^3/\text{kg}, \quad v_{fg} = 0.1248 \text{ m}^3/\text{kg}, \quad h_{fg} = 335 \text{ kJ/kg},$$

e sostituendo si ottiene infine

$$W_T = 0.002 \left(1 + \frac{0.001796}{0.1248} \right) \cdot 335 = 680 \text{ W}$$

Da notare che, dato che v_f/v_{fg} è generalmente molto minore di 1, la relazione ottenuta può essere approssimata come

$$W_T \cong G_u h_{fg} = 0.002 \cdot 335 = 670 \text{ W}$$

Quindi, come era logico aspettarsi, è necessario fornire calore dall'esterno principalmente per "produrre" il vapore che viene estratto dalla bombola.

Per quello che abbiamo appreso sulla trasmissione del calore, la bombola si deve trovare ad una temperatura inferiore a quella ambiente per potere ricevere calore da esso. Questo spiega la formazione di condensa o addirittura di ghiaccio su recipienti dai quali viene estratta una elevata quantità di vapore.

Con questo metodo è anche possibile mantenere refrigerati grossi recipienti contenenti gas liquefatti (es. azoto liquido) spillando continuamente una piccola portata di vapore da essi.

□

Bilancio di entropia

Il secondo principio della termodinamica ammette in generale l'esistenza di un termine di produzione dell'entropia, quindi scriveremo l'equazione di bilancio nella forma:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_k \frac{W_{tk}}{T_k} + \sum_i G_i s_i - \sum_u G_u s_u + \dot{S}_{irr} \quad (13)$$

Dove il termine W_{tk}/T_k rappresenta il flusso di entropia associato al flusso termico totale W_{tk} . E' bene ricordare che la temperatura T_k rappresenta la temperatura della superficie del sistema

nel punto in cui è attraversata dal flusso termico. La sommatoria è introdotta per tenere conto che parti diverse della superficie di contorno possono trovarsi a diverse temperature.

Il termine \dot{S}_{irr} viene detto *termine di irreversibilità* e rappresenta l'incremento di entropia per unità di tempo dovuto alla irreversibilità delle trasformazioni che avvengono nel sistema. Come già esposto nelle note introduttive del corso, tale termine è *nullo* se le trasformazioni sono *reversibili*, *positivo* se le trasformazioni sono *irreversibili*, mentre è *impossibile* che tale termine assuma un valore *negativo*. L'equazione ci dice quindi che la variazione di entropia per unità di tempo è pari al flusso di entropia attraverso le pareti del sistema, più l'entropia introdotta dal flusso di massa entrante, meno l'entropia estratta dal sistema dal flusso di massa uscente, più l'eventuale contributo \dot{S}_{irr} (da alcuni definito anche *sorgente entropica*) dovuto alle irreversibilità.

I fenomeni naturali che causano irreversibilità possono essere classificati in due gruppi. Il primo comprende i *fenomeni dissipativi*, ovvero le conversioni di energia nella forma di lavoro in energia interna (fenomeni di attrito, resistenza ohmica). Il secondo comprende fenomeni che hanno una *tendenza spontanea* ad evolvere verso l'equilibrio (reazioni chimiche, equalizzazione delle temperature in un corpo, fenomeni di mescolamento, espansione libera di un gas nel vuoto, passaggio di calore da corpi più caldi a corpi più freddi).

Per un sistema isolato (ovvero che non ha alcuna interazione con l'esterno) il bilancio entropico si riduce alla forma

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S}_{irr} \geq 0 \quad (14)$$

che esprime matematicamente il fatto che l'entropia di un sistema *isolato* è *costante* se le trasformazioni sono reversibili e *strettamente crescente* se le trasformazioni sono irreversibili.

Per un sistema *chiuso* il bilancio entropico è dato da

$$\frac{dS}{dt} = \sum_k \frac{W_{ik}}{T_k} + \dot{S}_{irr} \quad (15)$$

moltiplicando entrambi i termini per dt si ottiene l'espressione già enunciata nel Cap.1 (generalizzata allo scambio con più sorgenti a temperatura diversa)

$$dS = \sum_k \frac{dQ_k}{T_k} + dS_{irr} \quad (16)$$

Infine per un sistema *aperto a regime* con un solo ingresso ed una sola uscita si ha

$$G(s_u - s_i) = \sum_k \frac{W_{ik}}{T_k} + \dot{S}_{irr} \quad (17)$$

e in particolare, se il sistema, oltre ad essere a regime, è *adiabatico*

$$G(s_u - s_i) = \dot{S}_{irr} \quad (18)$$

il che vuol dire che per un sistema aperto a regime *adiabatico* l'entropia specifica del fluido all'uscita deve essere maggiore (per trasformazioni *irreversibili*) od uguale (per trasformazioni reversibili) a quella in ingresso.

Una importante conseguenza dell'analisi precedente è che una trasformazione *adiabatica reversibile* è comunque *isoentropica*, indipendentemente dal tipo di sistema e dal fluido considerato.

ESEMPIO 4 – Riempimento di una bombola con gas perfetto.

Valutare se il processo di riempimento adiabatico di una bombola di azoto illustrato nell'esempio 2 è reversibile o meno.

La soluzione è riportata nel file C4RIEMP-GP.XLS

Le equazioni di bilancio della massa e dell'entropia possono essere nella forma

$$\begin{cases} \frac{dM}{dt} = G_a \\ \frac{dS}{dt} = G_a s_a + \dot{S}_{irr} \end{cases}$$

combinando le quali si ottiene

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dM}{dt} s_a + \dot{S}_{irr} \Rightarrow \dot{S}_{irr} dt = dS - dM s_a$$

e integrando tra la condizione iniziale e finale

$$S_{irr} = S_2 - S_1 - (M_2 - M_1) s_a = M_2 (s_2 - s_a) - M_1 (s_1 - s_a)$$

Nel caso di un gas perfetto con calori specifici costanti (v Cap.3):

$$S_{irr} = M_2 \left(c_p \ln \frac{T_2}{T_a} - R \ln \frac{p_2}{p_a} \right) - M_1 \left(c_p \ln \frac{T_1}{T_a} - R \ln \frac{p_1}{p_a} \right)$$

dove è necessario esprimere le temperature in kelvin. Sostituendo i valori trovati nell'esempio 2 si ottiene

$$\begin{aligned} S_{irr} &= 0.838 \left(1039 \ln \frac{401.9}{288.15} - 296.91 \ln \frac{200}{200} \right) - 0.0115 \left(1039 \ln \frac{293.15}{288.15} - 296.91 \ln \frac{2}{200} \right) \\ &= 274 \text{ J/K} \end{aligned}$$

il che conferma (con alcune cautele aggiuntive che sono illustrate nel seguito) che il processo non è reversibile: infatti è impossibile "riestrarre" dalla bombola tutto l'azoto alla pressione costante di 200 bar in assenza di altre azioni esterne.

Ripetendo il calcolo con una pressione di alimentazione dell'azoto $p_a = 50$ bar si troverebbe $S_{irr} = -66$ J/K, ovvero un processo impossibile (la verifica è lasciata per esercizio all'allievo: ricordarsi di ricalcolare anche M_2 e T_2); infatti, abbastanza ovviamente, è impossibile riempire una bombola a 200 bar avendo a disposizione azoto alla pressione di 50 bar e senza nessun'altra azione esterna!

Si può anche verificare che per $p_a = 100$ bar si ottiene $S_{irr} = 103.7$ J/K: allora questo processo è possibile ed irreversibile? In realtà bisogna essere cauti: procedendo come abbiamo fatto otteniamo un valore "integrale" della produzione di entropia: se tale risultato è negativo vuol dire che sicuramente *almeno una parte* del processo è impossibile, ma se S_{irr} è positivo bisogna ulteriormente verificare che il termine di irreversibilità *rimanga positivo*

durante tutto il processo, ovvero che $\dot{S}_{irr}(t) > 0 \quad \forall t$; nel caso considerato si può verificare che per pressioni della bombola crescenti da 2 a 100 bar si ha $S_{irr} = 130 \text{ J/K} > 0$ mentre da 100 a 200 bar si ha $S_{irr} = -26.5 \text{ J/K} < 0$, quindi una parte del processo è (come ovvio) impossibile.

Più in generale, rielaborando le equazioni di bilancio

$$\begin{aligned} \dot{S}_{irr} dt &= dS - dM s_a = d(Ms) - dM s_a = Mds + s dM - dM s_a = \\ &= Mds + dM (s - s_a) = M \left(\frac{c_p}{T} dT - \frac{R}{p} dp \right) - (s - s_a) dM \end{aligned}$$

questa quantità deve sempre mantenersi non negativa e la verifica è piuttosto complessa ma fattibile sostituendo ad M la sua espressione in funzione di p e T .



ESERCIZI

ESERCIZIO 4.1

La bombola di cui all'esempio 1, dopo avere ultimato il riempimento, viene lasciata raffreddare fino alla temperatura di 20 °C e successivamente riconnessa alla linea di alimentazione e riempita nuovamente (sempre in condizioni adiabatiche) fino a riportarla alla pressione di 200 bar. Determinare la massa di azoto che è possibile introdurre e la nuova temperatura finale della bombola.

$$[T_3 = 45 \text{ °C}, M_3 - M_2 = 0.226 \text{ kg}]$$

ESERCIZIO 4.2

Un serbatoio di azoto liquido contiene il fluido in condizioni di saturazione alla pressione di 6 bar. Il serbatoio ha una superficie $A = 4 \text{ m}^2$ e la sua parete ha un coefficiente globale di scambio $u = 0.03 \text{ W/m}^2 \text{ K}$. L'ambiente esterno si trova ad una temperatura $T_a = 25 \text{ °C}$. Determinare la portata di azoto che è necessario spillare per mantenere il serbatoio a detta pressione, assumendo che l'azoto spillato abbia l'entalpia del vapore saturo secco.

$$[G = 0.14 \text{ g/s}]$$

ESERCIZIO 4.3

Ripetere il calcolo dell'esempio 1 considerando il riempimento di una bombola di volume $V = 5 \text{ L}$, inizialmente a $p_1 = 2 \text{ bar}$, $T_1 = 20 \text{ °C}$, fino alla pressione $p_2 = 10 \text{ bar}$ con ammoniacca prelevata da una linea in condizioni di vapore saturo secco alla pressione $p_a = 50 \text{ bar}$. (in questo caso, il modello di gas ideale è inapplicabile).

$[T_2 = 406 \text{ °C}, M_2 = 0.1515 \text{ kg}; \text{ la soluzione si trova per tentativi e mostra la necessità di raffreddare la bombola durante il riempimento}]$