

# Appunti di "FISICA TECNICA"

## Capitolo 3 - Vapori e liquidi

<b>Vapori</b> .....	<b>1</b>
Introduzione .....	1
Liquidi.....	2
<i>Costanza del calore specifico</i> .....	5
Vapori saturi.....	5
<i>Trasformazioni a titolo costante</i> .....	6
Entalpia .....	7
Energia interna.....	8
Entropia .....	8
Vapori surriscaldati .....	9
Diagramma entropico .....	12
Diagramma di Mollier.....	14
Solidi.....	15
Esempi numerici.....	16

## Vapori

### INTRODUZIONE

Abbiamo in precedenza definito come **vapore** la fase aeriforme di una sostanza pura nel campo di temperature inferiori alla *temperatura critica* (che ricordiamo essere la massima temperatura alla quale può esistere la fase liquida della sostanza in esame). Un vapore può essere di due tipi: si parlerà di **vapore saturo** se esso si trova in equilibrio termodinamico con la corrispondente fase liquida o solida, altrimenti si parlerà di **vapore surriscaldato**.

Dato che lo studio dei vapori saturi richiede il contemporaneo esame delle fasi solide e/o di quelle liquide, intendiamo qui affrontare, sia pure con minore dettaglio, anche lo studio di tali fasi.

Osserviamo inoltre che, nella trattazione che stiamo per fare, saranno ripetuti alcuni concetti già visti in precedenza, in quanto la distinzione tra un "vapore surriscaldato" ed un "gas" è puramente formale.

## LIQUIDI

Le equazioni di stato<sup>1</sup> per le sostanze in fase liquida sono generalmente molto complesse. Di conseguenza, nel campo dell'ingegneria, si preferisce studiare le proprietà dei liquidi secondo metodi il più possibile semplificati.

Il modo più semplice consiste nel porre le equazioni di stato sotto forma di tabelle, mentre, se si ha necessità di usare delle equazioni, si cerca di adottare, nei limiti del possibile, delle ipotesi semplificative.

Ad esempio, un metodo analitico per il calcolo delle proprietà dei liquidi si basa sull'ipotesi di **incomprimibilità** del liquidi. Anzi, per essere più precisi, dato che nella realtà non esiste alcuna sostanza completamente incomprimibile, si assume un comportamento di sostanza incomprimibile: ammettere per un liquido un **comportamento di sostanza incomprimibile** equivale ad ammettere che, per qualunque trasformazione, risulti  $v = \text{costante}$  ossia quindi  $dv = 0$ .

Si verifica che l'assunzione di un comportamento di sostanza incomprimibile è lecita, per tutte le sostanze, in corrispondenza di stati termodinamici non troppo vicini allo stato critico<sup>2</sup>. Cerchiamo allora di capire cosa comporti l'ipotesi di comportamento incomprimibile in termini analitici.

Durante lo studio della termodinamica, abbiamo visto che il *calore specifico a volume costante* è definibile mediante la relazione  $du = c_v dT$ , dove è sottintesa la dipendenza di  $c_v$  da  $T$ ; inoltre, se consideriamo la definizione di *entalpia specifica*  $h = u + pv$  e differenziamo ambo i membri, otteniamo  $dh = du + pdv + vdp$ ; avendo detto che, per i liquidi a comportamento incomprimibile, risulta  $dv=0$ , questa si riduce a  $dh = du + vdp$  e da qui, sostituendo  $du = c_v dT$ , otteniamo

$$dh = c_v dT + vdp$$

Se poi ci ricordiamo anche che il *calore specifico a volume costante* è stato definito mediante la relazione  $c_p = \left( \frac{dh}{dT} \right)_{p=\text{cost}}$ , possiamo considerare una *trasformazione isobara* ( $dp=0$ ), in modo da ottenere, dalla relazione precedente, che

$$c_p = \left( \frac{dh}{dT} \right)_{p=\text{cost}} = c_v$$

Abbiamo cioè ottenuto che per i liquidi a comportamento incomprimibile, i calori specifici a pressione costante ed a volume costante hanno lo stesso valore. Solitamente, si pone allora  $c = c_p = c_v$  e si parla semplicemente di **calore specifico** del liquido considerato: le relazioni precedenti si possono scrivere, rispettivamente, nella forma

$$\begin{aligned} du &= cdT \\ dh &= cdT + vdp \end{aligned}$$

Inoltre, se si considerano stati termodinamici sufficientemente lontani dal punto critico, il volume specifico dei liquidi è generalmente dell'ordine di  $10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ , il che consente di trascurare, nell'ultima relazione, il termine  $vdp$  rispetto al termine  $cdT$ :

<sup>1</sup> Ricordiamo che, per un sistema semplice ad 1 componente, una **equazione di stato** è una relazione funzionale tra 3 proprietà intensive: si pensi all'equazione di stato per i gas perfetti, che lega pressione, volume e temperatura

<sup>2</sup> Ricordiamo che il cosiddetto **punto critico** corrisponde alla coppia  $(p_c, T_c)$ , dove  $p_c$  è la massima tensione di vapore del liquido e  $T_c$  la massima temperatura di esistenza della fase liquida

$$\boxed{dh \cong cdT = du}$$

Abbiamo quindi trovato che per i liquidi a comportamento incomprimibile, la variazione di entalpia specifica coincide con quella di energia interna specifica.

Sempre in termodinamica, abbiamo inoltre ricavato che la variazione infinitesima di entropia è calcolabile mediante la prima equazione di Gibbs

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{pdv}{T}$$

Applicandola ad un liquido (cioè ponendo  $dv=0$  e  $du = cdT$ ), quella relazione diventa

$$\boxed{ds = c \frac{dT}{T}}$$

Infine, per i liquidi è lecito assumere che il calore specifico sia funzione soltanto della temperatura<sup>3</sup>: con questa ulteriore ipotesi, le relazioni da utilizzare sono

$$dh \cong c(t)dt = du$$

$$ds = c(t) \frac{dt}{t}$$

In base a tali relazioni, i liquidi risultano avere l'energia interna specifica, l'entalpia specifica e l'entropia specifica funzioni solo della temperatura.

Questo fatto è molto importante, in quanto consente di assumere, per le proprietà interne di ogni liquido, i valori relativi al liquido saturo alla stessa temperatura. Per **liquido saturo** intendiamo, in base ad una definizione data in precedenza<sup>4</sup>, la fase liquida della sostanza considerata in equilibrio con la fase di vapore (cioè il vapore saturo) della stessa sostanza.

In altre parole, se vogliamo conoscere il valore di una proprietà interna (tipicamente energia interna, entalpia, entropia o volume specifico) di un liquido<sup>5</sup> e conosciamo già la temperatura  $T$  alla quale tale liquido si trova, possiamo procedere nel modo seguente: indicando con  $t$  la temperatura del liquido non saturo e con il pedice “ $l$ ” le condizioni di saturazione, dobbiamo applicare le uguaglianze

$$\boxed{\begin{aligned} (u)_t &= (h)_t = (h_l)_t = (u_l)_t \\ (s)_t &= (s_l)_t \\ (v)_t &= (v_l)_t \end{aligned}}$$

<sup>3</sup> Ricordiamo che lo stesso accade per i gas a comportamento ideale: in quel caso,  $c_p$  e  $c_v$ , che non sono uguali tra di loro, dipendono solo da  $T$ . Se poi il gas è piucheperfecto, allora i due calori specifici sono costanti, indipendenti anche dalla temperatura.

<sup>4</sup> Più fasi diverse, in equilibrio tra di loro, vengono dette in **condizioni di saturazione** e ciascuna fase viene definita in tal caso **saturo**.

<sup>5</sup> Si parla in questo caso di un liquido non saturo, cioè non in equilibrio con alcun altra fase

dove i valori di  $(h_1)_t$ ,  $(u_1)_t$ ,  $(s_1)_t$  e  $(v_1)_t$  si ricavano mediante le tabelle e con opportuni calcoli.

Vediamo allora come sono fatte le tabelle di cui si diceva prima.

In primo luogo, tali tabelle sono quelle relative alle proprietà termodinamiche dei vapori saturi: sono riportate, per diversi valori di temperatura, la pressione, il volume specifico, l'energia interna specifica, l'entalpia specifica e l'entropia specifica; tranne che per la pressione, che sappiamo essere uguale, per definizione, nel liquido saturo e nel vapore saturo, per ciascuna proprietà intensiva vengono indicati i valori sia del vapore saturo sia del liquido saturo.

Nella tabella seguente sono ad esempio riportate le proprietà termodinamiche, con le unità di misura del Sistema Internazionale, relative al **vapor d'acqua saturo**:

TEMP. (°C)	PRESS (bar)	VOLUME SPECIF.		ENERGIA INTERNA			ENTALPIA			ENTROPIA		
		$v_l \cdot 10^3$	$v_{vs}$	$u_l$	$u_{vs} - u_l$	$u_{vs}$	$h_l$	$h_{vs} - h_l$	$h_{vs}$	$s_l$	$s_{vs} - s_l$	$s_{vs}$
01	.006113	1,0002	206,136	.000	2375,3	2375,3	.001	2501,3	2501,4	.0000	9,1562	9,1562
5	.008721	1,0001	147,120	20,97	2361,3	2382,3	20,98	2489,6	2510,6	.0761	8,9496	9,0257
10	.012276	1,0004	106,379	42,00	2347,2	2389,2	42,01	2477,7	2519,8	.1510	8,7498	8,9008
15	.017051	1,0009	77,926	62,99	2333,1	2396,1	62,99	2465,9	2528,9	.2245	8,5569	8,7814
20	.02339	1,0018	57,791	83,95	2319,9	2402,9	83,96	2454,1	2538,1	.2966	8,3706	8,6672
25	.03169	1,0029	43,360	104,88	2304,9	2409,8	104,89	2442,3	2547,2	.3674	8,1905	8,5580
30	.04246	1,0043	32,894	125,78	2290,8	2416,6	125,79	2430,5	2556,3	.4369	8,0164	8,4533
35	.05628	1,0060	25,216	146,67	2276,7	2423,4	146,68	2418,6	2565,3	.5053	7,8478	8,3531
40	.07384	1,0078	19,523	167,56	2262,6	2430,1	167,57	2406,7	2574,3	.5725	7,6845	8,2570
45	.09593	1,0099	15,258	188,44	2248,4	2436,8	188,45	2394,8	2583,2	.6387	7,5261	8,1648
50	.12349	1,0121	12,032	209,32	2234,2	2443,5	209,33	2382,7	2592,1	.7038	7,3725	8,0763
55	.15758	1,0146	9,568	230,21	2219,9	2450,1	230,23	2370,7	2600,9	.7679	7,2234	7,9913
60	.19940	1,0172	7,671	251,11	2205,5	2456,6	251,13	2358,5	2609,6	.8312	7,0784	7,9096
65	.2503	1,0199	6,197	272,02	2191,1	2463,1	272,06	2346,2	2618,3	.8935	6,9375	7,8310
70	.3119	1,0228	5,042	292,95	2176,6	2469,6	292,98	2333,8	2626,8	.9549	6,8004	7,7533

Vediamo allora come si consulta questa tabella. Ad esempio, consideriamo la temperatura di  $t = 30^\circ\text{C}$ . Sulla riga corrispondente a  $30^\circ\text{C}$  sono indicati i valori delle varie grandezze: si legge che la pressione (uguale per liquido e vapore) è di 0.04246 bar, che il volume specifico del vapore saturo è  $v_{vs} = 32.894(\text{m}^3/\text{kg})$ , mentre quello del liquido saturo<sup>6</sup> è  $v_l = 1.0043 \cdot 10^{-3}(\text{m}^3/\text{kg})$ ; sempre alla stessa temperatura, l'entalpia specifica del vapore saturo è  $h_{vs} = 2556.3(\text{kJ}/\text{kg})$ , mentre quella del liquido saturo è  $h_l = 125.79(\text{kJ}/\text{kg})$  e così via per l'energia interna specifica e l'entropia specifica.

Ricordiamo che la stessa tabella di prima può essere riportata rispetto alle unità di misura del Sistema Tecnico (tabella A.6.2 del testo).

<sup>6</sup> Si noti che il valore del volume specifico del liquido saturo è mediamente di ben 4 ordini di grandezza inferiore a quello del vapore saturo alla stessa temperatura

## Costanza del calore specifico

Un'altra valida ipotesi semplificativa per lo studio delle proprietà dei liquidi è quella che prevede la costanza del calore specifico, così come accade nei gas a comportamento piuccheperfetto. Se il calore specifico è una costante (quindi non dipende nemmeno dalla temperatura), le relazioni  $dh \cong c(t)dt = du$  e  $ds = c(t) \frac{dt}{t}$  precedentemente elencate possono essere facilmente integrate (tra uno stato iniziale ed uno finale generici) e portano evidentemente a

$$\Delta u = \Delta h = c\Delta T$$

$$\Delta s = c \ln \frac{T_{\text{FIN}}}{T_{\text{IN}}}$$

Anche se si tratta di relazioni approssimate, queste ultime due consentono un calcolo veloce di prima approssimazione e richiedono solo la conoscenza del valore del calore specifico.

A tal proposito, ricordiamo che per l'*acqua liquida* il calore specifico vale

$$1 \text{ kcal/kp}^\circ\text{C} = 4.19 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$$

## VAPORI SATURI

Abbiamo detto che un **vapore saturo** è, per definizione, la fase aeriforme di una sostanza pura (nel campo di temperature inferiori alla temperatura critica) che si trova in equilibrio con la corrispondente fase solida o liquida (mentre il **vapore saturo secco** è SOLO la fase aeriforme della miscela<sup>7</sup>). In precedenza, inoltre, a proposito di un equilibrio di questo tipo, abbiamo chiamato **titolo** della miscela la quantità

$$x = \frac{m_{\text{vap sat}}}{m_{\text{vap sat}} + m_{\text{liq}}}$$

ossia il rapporto tra la massa (il peso) di vapore e la massa (il peso) totale della miscela stessa.

Sia dunque  $x$  il titolo della nostra miscela liquido-vapore e sia  $m$  la massa totale: la parte di miscela che si trova nello stato di *vapore saturo secco* occuperà un volume  $mv_{\text{VS}}x$ , mentre il volume occupato dal liquido sarà chiaramente  $mv_{\text{LIQ}}(1-x)$ . Allora, il volume specifico della miscela, essendo valida la proprietà additiva, è

$$v_{\text{MISC}} = v_{\text{VS}}x + v_{\text{LIQ}}(1-x) = (v_{\text{VS}} - v_{\text{LIQ}})x + v_{\text{LIQ}}$$

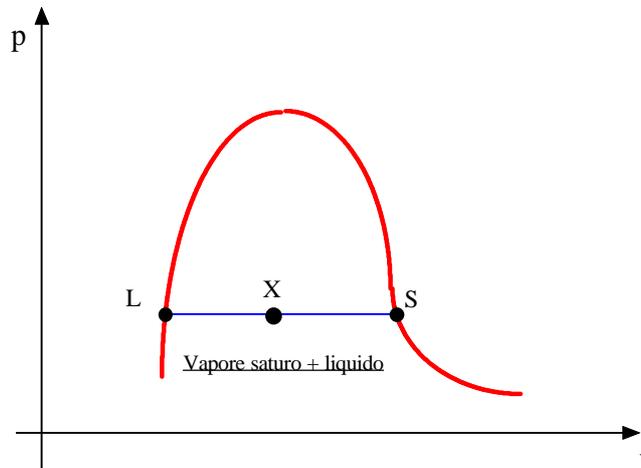
Quando si considera uno stato termodinamico lontano dal punto critico, il volume specifico  $v_{\text{LIQ}}$  del liquido è molto piccolo rispetto al volume specifico  $v_{\text{VS}}$  del vapore saturo<sup>8</sup>, per cui la relazione di prima è approssimabile semplicemente con  $v_{\text{MISC}} \cong v_{\text{VS}}x$ .

<sup>7</sup> In altre parole, non è possibile parlare di *vapore saturo* se non in presenza del corrispondente liquido o solido.

<sup>8</sup> Per accorgersene, basta consultare la tabella, precedentemente riportata, circa le proprietà del vapor d'acqua saturo

### Trasformazioni a titolo costante

Adesso riprendiamo il *diagramma di Andrews* per una generica sostanza pura:



Sia  $x$  il titolo della miscela liquido-vapore corrispondente al punto  $X$  indicato in figura: in base a quanto trovato poco fa, possiamo scrivere che

$$\begin{cases} \overline{LX} = (v_{VS} - v_{LIQ})x \\ \overline{LS} = v_{VS} - v_{LIQ} \end{cases} \xrightarrow{\text{da cui}} \boxed{x = \frac{\overline{LX}}{\overline{LS}}}$$

In base a questa relazione, nota la pressione alla quale si trova la miscela<sup>9</sup> e noto il titolo della miscela stessa, siamo in grado di segnare sul diagramma il punto  $X$  corrispondente.

Se volessimo tracciare sul diagramma una linea corrispondente ad una trasformazione nella quale il titolo assume un valore costante, ci basterebbe prendere diversi valori di pressione e, per ciascuno di essi, individuare il punto avente il titolo fissato; una volta trovati i vari punti, basta unirli per ottenere la linea ricercata.

Con un simile procedimento, si osservano due cose particolari:

- le curve a titolo costante corrispondenti a valori di  $x$  prossimi ad 1 hanno un andamento analogo alla *curva limite superiore*;
- le curve a titolo costante corrispondenti a valori di  $x$  prossimi a 0 hanno un andamento analogo alla *curva limite inferiore*.

Un'altra osservazione importante è la seguente: il fatto che il volume specifico goda della proprietà additiva implica che, se viene fissata la temperatura oppure la pressione (che è fissa per ogni temperatura<sup>10</sup>), il volume specifico  $v_{LIQ}$  del liquido ed il volume specifico  $v_{VS}$  del vapore saturo, per

<sup>9</sup> Parliamo di pressione della miscela in quanto sappiamo che, dato un liquido in equilibrio con il suo vapore, la pressione è la stessa nelle due fasi.

<sup>10</sup> Ricordiamo che una miscela tra fase liquida (o solida) e fase di vapore, in equilibrio tra loro, di una stessa sostanza è un sistema binario ( $C=2$ ) monofasico ( $f=1$ ), cioè a varianza 1: ciò significa che, in condizioni di equilibrio, è possibile fissare una sola tra temperatura e pressione, perché l'altra è automaticamente determinata appunto dall'equilibrio. Ecco perché per ogni valore di pressione (o di temperatura) esiste uno ed un solo valore di temperatura (o pressione) per il quale si possa avere l'equilibrio delle due fasi.

una data sostanza, risultino ben determinati; di conseguenza, *mantenendo fissata la temperatura o la pressione, in base alla relazione*  $v_{\text{MISC}} = (v_{\text{VS}} - v_{\text{LIQ}})x + v_{\text{LIQ}}$  *il volume specifico della miscela varia linearmente con x*. Questa proprietà, come si vedrà in seguito, vale per tutte le funzioni di stato (come l'entalpia, l'energia interna e l'entropia) che godono della proprietà additiva.

## ENTALPIA

Come abbiamo detto sin dall'inizio, l'entalpia, l'energia interna e l'entropia non possono mai essere determinate, per il generico stato termodinamico, in modo assoluto, ma solo rispetto al valore che assumono in uno stato preso a riferimento: *per quanto riguarda l'acqua, la convenzione è quella di porre =0 l'energia interna specifica (oppure l'entalpia specifica) e l'entropia specifica del liquido sottoposto alla pressione di saturazione e portato alla temperatura del punto triplo*.

La stessa convenzione viene anche adottata per quei fluidi che vengono usati come intermediari nelle macchine frigorifere.

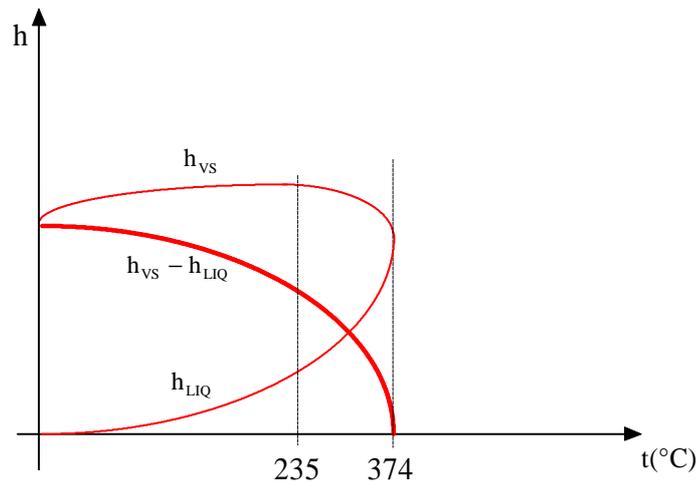
Essendo l'entalpia una grandezza estensiva (dipendente cioè dalla massa del sistema), possiamo adesso ripetere lo stesso ragionamento fatto per il volume specifico. Sia perciò x il titolo della nostra miscela: la parte di miscela che si trova nello stato di vapore saturo secco avrà una entalpia  $mh_{\text{VS}}x$ , mentre il liquido avrà entalpia  $mh_{\text{LIQ}}(1-x)$  e quindi l'entalpia specifica dell'intera miscela sarà

$$h_{\text{MISC}} = h_{\text{VS}}x + h_{\text{LIQ}}(1-x) = (h_{\text{VS}} - h_{\text{LIQ}})x + h_{\text{LIQ}}$$

La differenza  $h_{\text{VS}} - h_{\text{LIQ}}$  (che è riportata nelle già citate tabelle sulle proprietà termodinamiche dei vapori saturi) prende il nome di **calore latente di evaporazione** in quanto rappresenta la quantità di calore necessaria per il passaggio liquido→vapore (ed anche per il passaggio vapore→liquido). L'aggettivo “*latente*” viene usato per distinguere tale calore dal “*calore sensibile*”, che è propriamente quello che si trasferisce tra due corpi a temperatura diversa.

Sia questa quantità sia singolarmente  $h_{\text{VS}}$  e  $h_{\text{LIQ}}$  variano in funzione della temperatura<sup>11</sup>, come indicato nella figura seguente (riferita all'acqua):

<sup>11</sup> Ricordiamo che i valori di  $h_{\text{VS}}$  e  $h_{\text{LIQ}}$ , al variare della temperatura, sono riportati nelle tabelle delle proprietà dei vapori saturi, come detto e mostrato nei paragrafi precedenti.



All'aumentare della temperatura,  $h_{LIQ}$  aumenta mentre  $h_{vS} - h_{LIQ}$  diminuisce;  $h_{vS}$  invece aumenta fino alla temperatura di 235°C e poi diminuisce.

## ENERGIA INTERNA

Anche per l'energia interna possiamo fare un ragionamento analogo a quello fatto per il volume specifico e l'entalpia specifica: si ottiene evidentemente che la miscela ha energia interna specifica data da

$$u_{MISC} = u_{vS} x + u_{LIQ} (1 - x) = (u_{vS} - u_{LIQ}) x + u_{LIQ}$$

Questa relazione consente di ricavare  $u_{MISC}$  a partire dai valori di  $u_{vS}$  e  $u_{LIQ}$  riportati nelle apposite tabelle, come mostrato in precedenza.

Facciamo osservare, a questo proposito, che queste tabelle spesso non riportano l'energia interna specifica ma solo l'entalpia specifica e questo perché abbiamo visto che, sotto l'ipotesi di incomprimibilità<sup>12</sup>, risulta  $u_{LIQ} = h_{LIQ}$ . A volte non è riportato nemmeno il valore di  $u_{vS}$ : in questo caso, basta ricordarsi la definizione di entalpia  $h=u+pv$  e ricavare che  $u_{vS} = h_{vS} - pv_{vS}$ .

Ricordiamo inoltre che la differenza  $u_{vS} - u_{LIQ}$  prende il nome di "**calore latente interno di evaporazione**" ed anche questa quantità è riportata sulle tabelle delle proprietà termodinamiche dei vapori saturi.

## ENTROPIA

Anche per l'entropia possiamo ripetere il ragionamento fatto per le altre proprietà: si ottiene che la miscela ha entropia specifica data da

$$s_{MISC} = s_{vS} x + s_{LIQ} (1 - x) = (s_{vS} - s_{LIQ}) x + s_{LIQ}$$

<sup>12</sup> Rigorosamente, per le sostanze reali non si verifica mai l'uguaglianza  $u_{LIQ}=h_{LIQ}$ , dato che nessuna di tali sostanze è incomprimibile. Si tratta perciò di una semplificazione, comunque lecita.

dove  $s_{LIQ}$  e  $s_{VS}$  sono riportati nelle tabelle del vapore saturo.

Facciamo anche osservare che, essendo  $ds = \frac{\delta q}{T}$ , risulta anche

$$s_{VS} - s_{LIQ} = \frac{h_{VS} - h_{LIQ}}{T}$$

## VAPORI SURRISCALDATI

Ricordiamo intanto che un **vapore surriscaldato** non è altro che la *fase aeriforme* di una sostanza pura (sempre nel campo di temperature inferiori alla temperatura critica) che non si trova in equilibrio con alcuna altra fase della stessa sostanza<sup>13</sup>.

Esistono tre diversi modi per determinare le proprietà interne dei vapori surriscaldati e, in generale, degli aeriformi:

- il primo modo consiste nell'uso di *tabelle*, ciascuna specifica per una sostanza e per una proprietà; tali tabelle costituiscono senz'altro il metodo più preciso di studio, specialmente se sono a passo molto piccolo; nella generica di queste tabelle, il valore della proprietà interna considerata si ottiene solo a patto di conoscere la temperatura e la pressione del vapore; ovviamente, fissata la temperatura, i valori corrispondenti a pressioni maggiori della tensione di vapore a quella temperatura sono valori relativi alla fase liquida, mentre quelli corrispondenti a pressioni inferiori sono relativi alla fase di vapore.

Un esempio di tabella è la seguente, in cui sono riportati, in funzione appunto della temperatura e della pressione, l'energia interna specifica dell'acqua in fase liquida e in fase aeriforme (con le unità di misura del Sistema Internazionale):

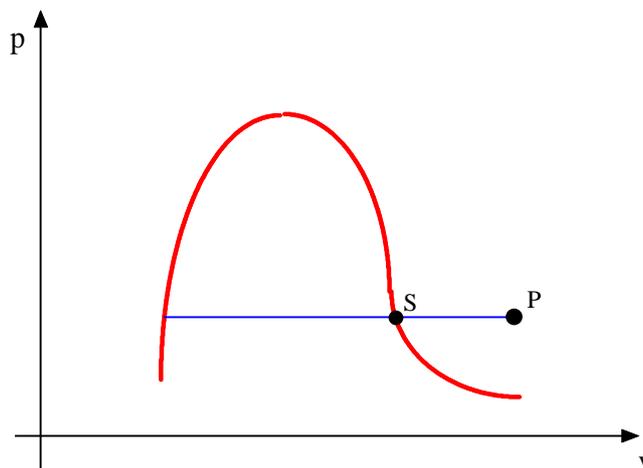
p(bar)	0,1	0,5	1	5	10	20	40	60	80	100	150	200	221,2
	u (kJ/kg)												
t(°C)													
50	2444	209,2	209,2	209,2	209,1	209,0	208,6	208,3	208,1	207,8	207,0	206,3	206,0
75	2480	313,9	313,9	313,8	313,7	313,5	313,0	312,6	312,2	311,7	310,7	309,7	309,2
100	2516	2512	2507	418,8	418,7	418,4	417,8	417,3	416,7	416,1	414,7	413,4	412,8
125	2552	2549	2545	524,6	524,5	524,1	523,3	522,6	521,9	521,2	519,4	517,7	517,0
150	2588	2586	2583	631,6	631,4	630,9	630,0	629,1	628,2	627,3	625,0	622,9	622,0
175	2625	2623	2620	740,0	740,0	739,4	738,2	737,1	736,0	734,8	732,1	729,4	728,3
200	2661	2660	2658	850,2	850,2	849,8	848,8	847,3	845,9	844,4	841,0	837,7	836,3
225	2699	2697	2696	962,4	962,4	962,7	962,4	960,6	958,7	956,9	952,5	948,3	946,5
250	2736	2735	2734	1078,8	1078,8	1079	1080,8	1078,3	1075,8	1073,4	1067,7	1062,2	1060,0
275	2774	2773	2772	1202,9	1202,9	1202,8	1202,9	1199,5	1199,5	1196,1	1188,3	1181,0	1178,0
300	2812	2811	2811	1329,4	1329,4	1329,4	1329,4	1293	1293	1329,4	1317,6	1307,1	1302,9
325	2851	2850	2849	1463,5	1463,5	1463,5	1463,5	1434	1434	1463,5	1463,5	1446,0	1439,5
350	2890	2889	2889	1613,7	1613,7	1613,7	1613,7	1584	1584	1613,7	1613,7	1613,7	1600,3
375	2929	2929	2928	2217	2217	2217	2217	2184	2184	2217	2217	2217	2217

<sup>13</sup> Un vapore surriscaldato si distingue perciò da un vapore saturo per il fatto che quest'ultimo, per definizione, presuppone di essere in equilibrio con la corrispondente fase solida o liquida

Altre tabelle riportano i valori della densità  $\rho=1/v$ , dell'entalpia specifica e dell'entropia;

- il secondo modo consiste nell'uso dei *diagrammi di stato*, che rappresentano il metodo di analisi più semplice; tali diagrammi forniscono valori anche sufficientemente precisi, specialmente se le scale sono adeguate; generalmente, i diagrammi maggiormente utilizzati sono quello  $h,s$ , detto "**diagramma di Mollier**", quello  $T,s$ , detto "**diagramma entropico**", ed infine quello  $p,h$ , particolarmente usato (come vedremo) nella tecnica del freddo;
- infine, il terzo modo prevede l'uso di appositi *procedimenti analitici*: in particolare, si esprimono l'entalpia e l'entropia di un vapore surriscaldato, a temperatura  $t$  e a pressione  $p$ , come somma dei valori delle corrispondenti grandezze per il vapore saturo secco, alla medesima pressione  $p$ , aumentate dall'incremento che tali grandezze subiscono quando si passa dallo stato di vapore saturo secco allo stato di vapore surriscaldato a temperatura  $t$  ed alla medesima pressione.

Per comprendere meglio l'uso dei *procedimenti analitici*, consideriamo ancora una volta il diagramma illustrato nella figura seguente:



Il punto P rappresenta il vapore surriscaldato a pressione  $p$  (minore della pressione critica) e a temperatura  $T$ . Mantenendo costante la pressione e riducendo il volume, si passa poi in S, che rappresenta il vapore saturo secco a pressione  $p$ , cui corrisponde una entalpia  $h_{VS}$ . L'incremento di entalpia, nel passaggio  $S \rightarrow P$ , è pari al calore che si dovrebbe somministrare per passare da S a P a pressione costante: infatti, per una trasformazione isobara sappiamo che  $\delta q = dh$ . Di conseguenza, questo incremento può essere valutato come  $c_{pm}(t - t_s)$ , dove  $c_{pm}$  è il cosiddetto "**calore specifico medio entalpico**", ossia il calore specifico medio del vapore surriscaldato, a pressione costante  $p$  e nell'intervallo tra le temperature  $t_s$  (= temperatura del vapore saturo secco a pressione  $p$ ) e  $t$  (= temperatura del vapore surriscaldato a pressione  $p$ ).

Possiamo dunque scrivere, per l'entalpia di un vapore surriscaldato, a pressione minore di quella critica, è pari a

$$h = h_{VS} + c_{pm}(t - t_s)$$

dove, analiticamente, si pone

$$c_{pm} = \frac{1}{T - T_S} \int_{T_S}^T c_p dT$$

I valori di  $c_{pm}$ , normalmente, non vengono calcolati, ma semplicemente ricavati da apposite tabelle. Uno stralcio della tabella del  $c_{pm}$  relativo al vapor d'acqua surriscaldato è il seguente:

p (bar)	0,1	0,5	1	2	4	6	8	10	15	20	30
$t_g$ (°C)	45,8	81,3	99,6	120	144	159	170	180	198	212	234
t (°C)	$c_{pm}$ (kJ/kg K)										
100	1,90	1,96	2,16	--	--	--	--	--	--	--	--
150	1,90	1,95	2,00	2,09	2,26	--	--	--	--	--	--
200	1,91	1,95	1,99	2,06	2,18	2,29	2,40	2,51	2,81	--	--
250	1,92	1,96	1,99	2,04	2,13	2,22	2,30	2,38	2,58	2,80	3,25
300	1,93	1,96	1,99	2,03	2,11	2,17	2,24	2,30	2,45	2,60	2,91
400	1,96	1,99	2,01	2,04	2,09	2,14	2,18	2,22	2,31	2,41	2,59
500	1,99	2,01	2,03	2,06	2,10	2,13	2,16	2,19	2,26	2,33	2,46

Nota l'entalpia, per il calcolo dell'energia interna basta ricordare che  $h=u+pv$ , da cui

$$u = h_{VS} + c_{pm}(t - t_S) - pv$$

dove il volume specifico  $v$  va ricavato o dal diagramma oppure da una tabella.

Per quanto riguarda, poi, l'entropia specifica, si può osservare che lungo il tratto SP, trattandosi di una isobara, risulta  $ds = \frac{\delta q}{T} = \frac{c_p dT}{T}$ : integrando, si trova che l'incremento di entropia specifica per la trasformazione S→P vale

$$S_{FIN} - S_{IN} = \int_{T_S}^T c_p \frac{dT}{T}$$

che può essere semplificata genericamente come

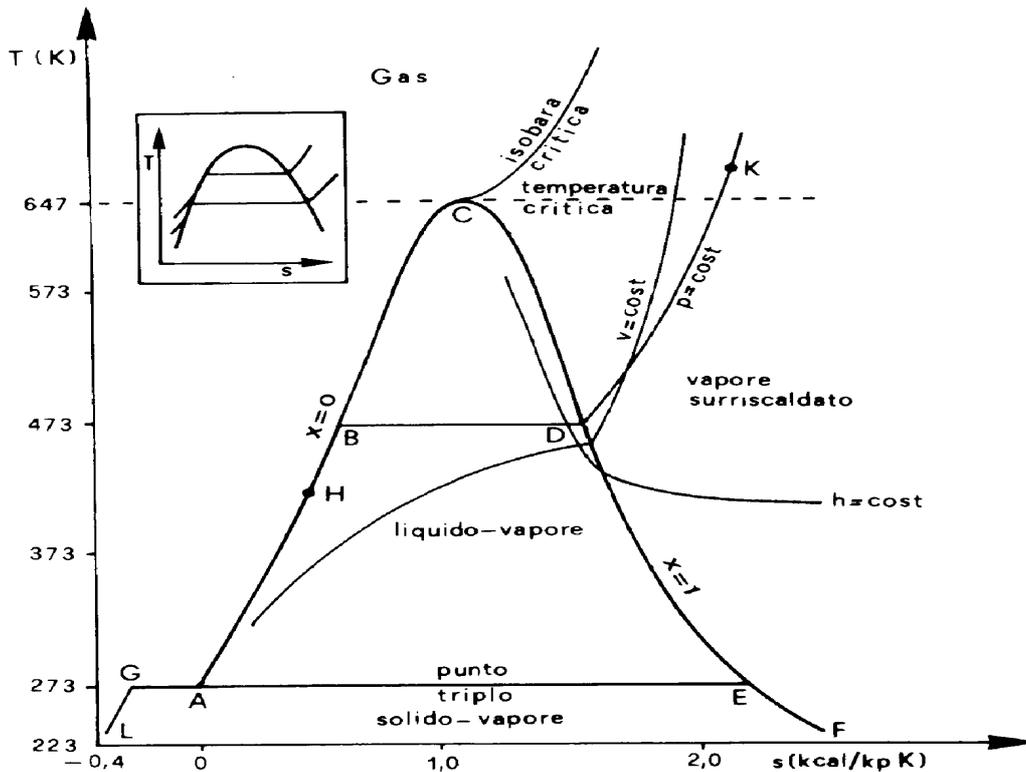
$$S_{FIN} - S_{IN} = c_{pm}^* \ln \frac{T}{T_S}$$

In questa espressione, abbiamo introdotto il termine  $c_{pm}^*$ , detto “**calore specifico medio entropico**”, che, a rigore, va distinto dal calore specifico medio entalpico  $c_{pm}$  introdotto nel paragrafo precedente. Tuttavia, nei calcoli ingegneristici, ci sono diverse sostanze, tra cui l'acqua, per le quali si può comunque porre  $c_{pm}^* = c_{pm}$ , con il vantaggio che  $c_{pm}$  è stato ampiamente tabellato.

## DIAGRAMMA ENTROPICO

Come abbiamo già detto, uno dei diagrammi di stato più utilizzati, specialmente per considerazioni qualitative, è il diagramma  $T,s$ , comunemente chiamato **diagramma entropico**.

Nella figura seguente è riportato il diagramma entropico (molto qualitativo) dell'acqua (nel diagramma sono state incluse anche la fase solida e gli equilibri solido-liquido e solido-aeriforme):



La curva ABC rappresenta la **curva limite inferiore**, ossia il luogo dei punti rappresentativi di *liquidi saturi* (ossia di miscele con titolo  $x=0$ ). Il punto C, massimo della curva a campana ABCDF, è il **punto critico**. La curva GL rappresenta infine il luogo dei punti rappresentativi dei *solidi saturi*.

Una interessante caratteristica di questo diagramma è che la zona della fase solida e quella della fase liquida sono molto ristrette e praticamente coincidenti, rispettivamente, con la curva del solido saturo (GL) e con la curva del liquido saturo (ABC).

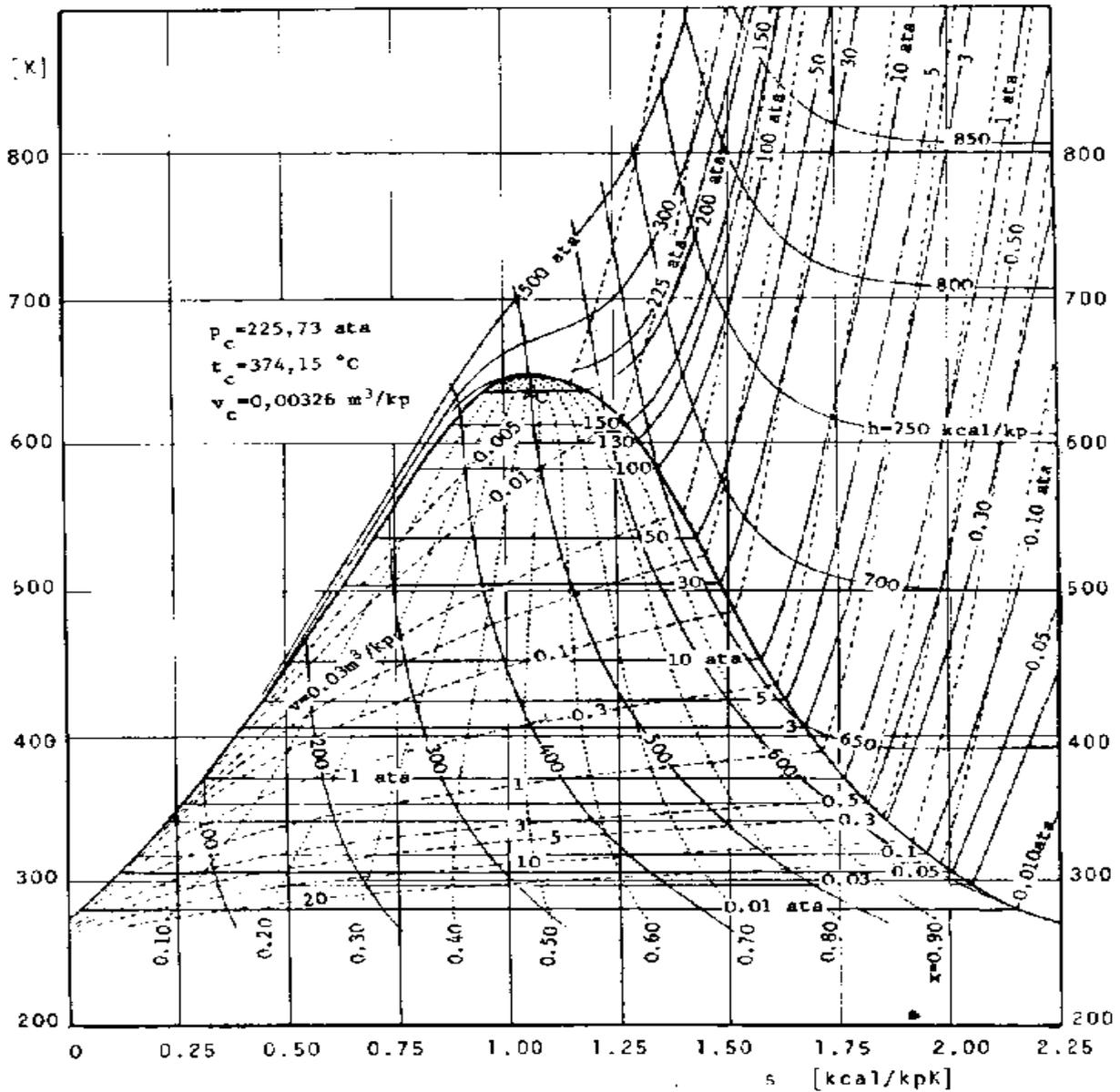
Inoltre, se andassimo a tracciare anche le curve a pressione costante, ci accorgeremmo che praticamente tutte queste isobare coincidono con la curva limite, il che significa che quest'ultima è rappresentativa sia del liquido saturo sia del liquido non saturo.

Osserviamo ancora che nei diagrammi entropici non sono generalmente riportati punti a temperatura minore di quella del punto triplo.

Per quanto riguarda, invece, le isobare corrispondenti a pressioni inferiori alla pressione critica, abbiamo detto poco fa che coincidono con la curva limite nella zona del liquido; poi diventano orizzontali nella zona di equilibrio liquido-vapore e, infine, hanno un andamento logaritmico nella zona degli aeriformi.

Particolari caratteristiche si notano anche per le curve a volume specifico costante, per quelle a titolo costante e per quelle ad entalpia specifica costante. Non sono invece generalmente riportate le curve ad energia interna costante.

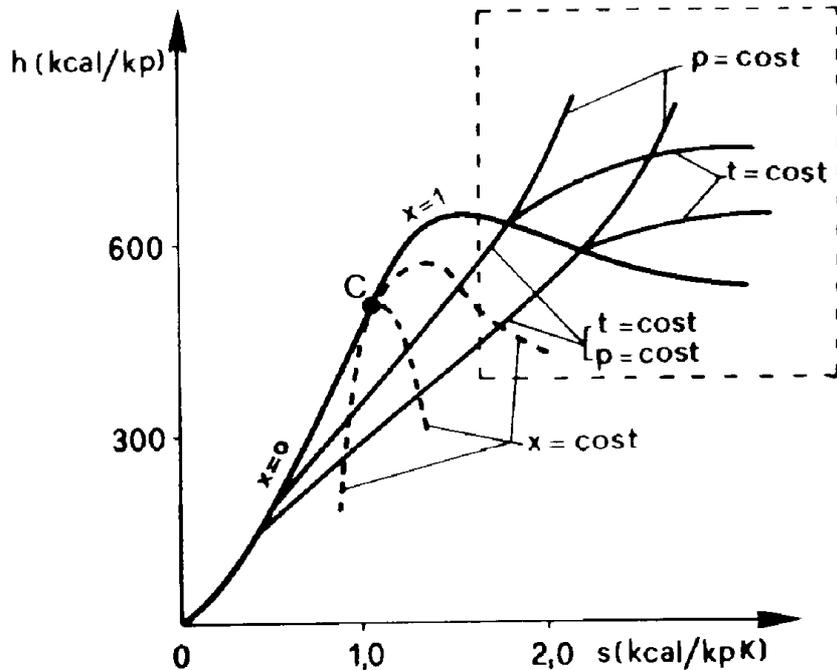
Nella figura seguente è riportato lo stesso diagramma di prima, ma molto più dettagliato, in modo da cogliere ancora meglio quanto detto fino ad ora:



## DIAGRAMMA DI MOLLIER

Quando si ha a che fare con aeriformi o con vapori saturi a titolo molto alto e si devono calcolare delle proprietà interne (specialmente nel campo degli impianti termici motori), il diagramma di stato maggiormente utilizzato è il diagramma  $h,s$ , detto comunemente "**diagramma di Mollier**".

Nella figura seguente è riportato, in modo molto schematico, il diagramma di Mollier dell'acqua:



Per come si assume lo stato di riferimento per l'entalpia, la curva limite inferiore risulta passare per l'origine degli assi: abbiamo detto, nel paragrafo precedente, che tale curva è anche il luogo dei punti del liquido non saturo, ossia che tutte le isobare relative al liquido coincidono con essa.

Dalla termodinamica ci ricordiamo che, per una trasformazione infinitesima internamente reversibile, vale la relazione  $dh = Tds + vdp$ : allora, per una trasformazione isobara ( $dp=0$ ), risulta evidentemente  $dh = Tds$ , ossia

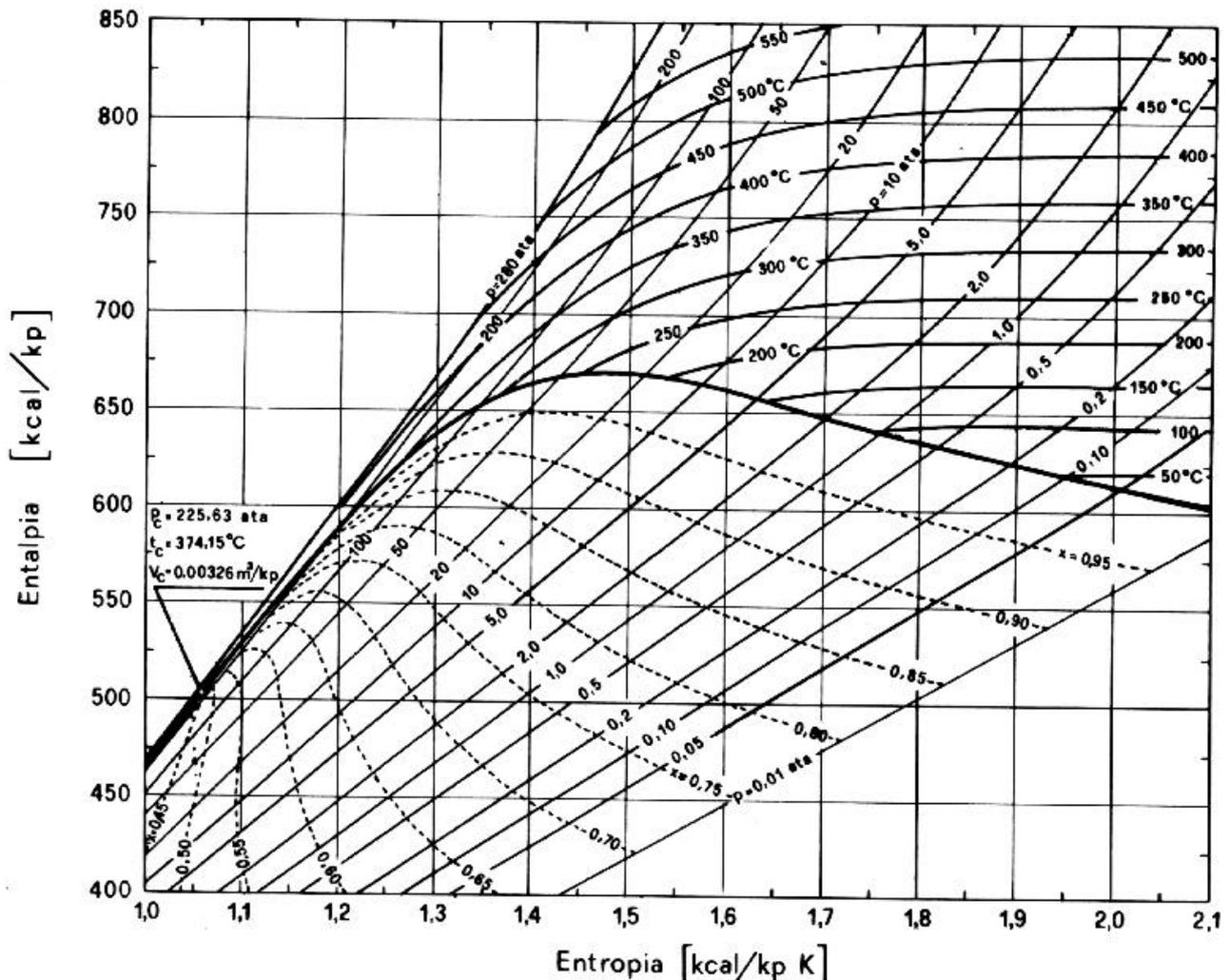
$$T = \left( \frac{\partial h}{\partial s} \right)_{p=\text{cost}}$$

Ciò significa che le isobare, nel diagramma di Mollier, hanno in ogni punto una pendenza espressa dal valore della temperatura assoluta in quel punto. Di conseguenza, nella zona dei vapori saturi, le isobare, che sono anche isoterme, non possono che essere dei segmenti di retta a pendenza crescente verso il punto critico; al contrario, nella zona dei vapori surriscaldati, esse hanno curvatura positiva.

Osserviamo inoltre che anche nel diagramma di Mollier le curve a titolo costante dividono i segmenti di isoterme-isobare di evaporazione in parti proporzionali al titolo.

Non sempre sono riportate le curve a volume specifico costante e quelle ad energia interna specifica costante.

Nella figura seguente è riportato lo stesso diagramma di prima, ma molto più dettagliato, in modo da cogliere ancora meglio quanto detto fino ad ora:



## SOLIDI

Anche per i solidi sono valide le ipotesi di comportamento incompressibile, di volume specifico molto piccolo e di calore specifico costante: ciò comporta che valgano le stesse relazioni viste per i liquidi e, in particolare, le relazioni

$$\begin{aligned} (v)_t &= (v_1)_t \\ \Delta u &= \Delta h = c\Delta t \end{aligned}$$

Di conseguenza, per il calcolo dell'entalpia specifica, dell'energia interna specifica e dell'entropia specifica di sostanze pure in fase solida, si può immaginare di arrivare allo stato termodinamico effettivo, partendo dallo stato termodinamico di riferimento, prima mediante una sottrazione di valore a pressione costante e poi mediante una isoterma interamente reversibile. Quest'ultima trasformazione non contribuisce all'espressione di  $h$ ,  $u$  ed  $s$  e si ha perciò che

$$u = h = \lambda + c(T - T_0)$$

$$s = \frac{\lambda}{T_0} + c \ln \frac{T}{T_0}$$

dove  $\lambda$  è il **calore latente di solidificazione** e  $T_0$  la temperatura dello stato termodinamico di riferimento. Per esempio, nel caso dell'acqua bisogna assumere  $\lambda = -333.5(\text{kJ/kg}) = -79.649(\text{kcal/kg})$  e  $T_0 = 273.16(\text{K})$ .

## ESEMPI NUMERICI

*In un recipiente di  $3.65 \text{ m}^3$  vi è del vapore saturo di  $\text{H}_2\text{O}$  di titolo 0.853 alla temperatura di  $60^\circ\text{C}$ . Calcolare, mediante le tabelle, la pressione regnante nel recipiente, il peso del vapore, l'entalpia, l'entropia e l'energia interna.*

Cominciamo con l'osservare che parlare di **vapore saturo** equivale a parlare di vapore in equilibrio con la sua fase liquida. Abbiamo cioè una miscela liquido-vapore, il cui titolo, per definizione, è dato da

$$x = \frac{m_{\text{vap sat}}}{m_{\text{vap sat}} + m_{\text{liq}}}$$

dove ovviamente la massa totale della miscela è  $m = m_{\text{vap sat}} + m_{\text{liq}}$ .

Possiamo immediatamente calcolare la pressione, andandola a leggere sull'apposita tabella che riporta, in funzione della temperatura, le principali grandezze termodinamiche del vapore d'acqua: in corrispondenza di  $T=60^\circ\text{C}$ , si legge che  $p=0.19940 \text{ bar}$ , che poi equivalgono a  $19940 \text{ Pa}$  oppure a  $0.1994 \text{ atm}$ .

Dallo stesso diagramma (e ovviamente in corrispondenza della stessa temperatura) possiamo leggere i valori del volume specifico, dell'energia interna specifica, dell'entalpia specifica e dell'entropia specifica, sia per il liquido sia per il vapore saturo:

	$v(\text{m}^3/\text{kg})$	$u(\text{kJ}/\text{kg})$	$h(\text{kJ}/\text{kg})$	$s(\text{kJ}/\text{kgK})$
liquido	$1.0172 \cdot 10^{-3}$	251.1	251.1	0.8312
vapore	7.671	2456.6	2609.6	7.9096

Si noti la coincidenza tra energia interna specifica ed entalpia specifica per il liquido.

Infine, dobbiamo calcolare il peso del vapore. A tal fine, ci basta ricordare che il volume specifico della miscela è dato, in generale, da

$$v_{\text{MISC}} = v_{\text{VS}}x + v_{\text{LIQ}}(1-x) = (v_{\text{VS}} - v_{\text{LIQ}})x + v_{\text{LIQ}}$$

In base ai valori trovati poco fa per i volumi specifici, però, osserviamo che  $v_{\text{LIQ}} \ll v_{\text{VS}}$ , per cui possiamo semplificare la relazione precedente scrivendo che  $v_{\text{MISC}} \cong v_{\text{VS}}x$ . Non solo, ma per lo stesso motivo possiamo anche scrivere che  $v_{\text{TOT}} \cong v_{\text{VS}}$ . Deduciamo allora, per definizione di volume specifico del valore saturo, che

$$m_{vs} \equiv \frac{V_{vs}}{xv_{vs}} \equiv \frac{V_{TOT}}{v_{vs}x} = \frac{3.65}{7.671 \cdot 0.853} = 0.5578(\text{kg})$$

Infine, nota la massa del vapore saturo, possiamo calcolare quella del liquido a partire dal titolo della miscela:

$$m_{liq} = \frac{1-x}{x} m_{vap\ sat} = 0.096(\text{kg})$$

Questo valore è molto più piccolo di  $m_{vs}$ , a conferma della bontà delle ipotesi fatte. Riprendendo infine i valori di prima, otteniamo quanto segue:

	V (m <sup>3</sup> )	U (kJ)	H (kJ/kg)	S (kJ/kgK)
liquido	.00001	.54	.54	.0117
vapore	3.	1169	1241.4	3.76

Questa tabella è stata costruita in base alle seguenti relazioni e facendo l'ipotesi che la massa della miscela coincida con quella del vapore, che è un ordine di grandezza superiore a quella del liquido:

	V (m <sup>3</sup> )	U (kJ)	H (kJ/kg)	S (kJ/kgK)
liquido	$m v_{liq} (1-x)$	$m u_{liq} (1-x)$	$m h_{liq} (1-x)$	$m s_{liq} (1-x)$
vapore	$m v_{vap}$	$m u_{vap}$	$m h_{vap}$	$m s_{vap}$

Calcolare la temperatura, l'entalpia e l'entropia di 8 kg di H<sub>2</sub>O che, alla pressione di 0.782 MN/m<sup>2</sup>, occupano un volume di 800 litri.

Conosciamo dunque la massa, la pressione ed il volume di un liquido. Per calcolare le altre grandezze termodinamiche ci basta ricordare che possiamo ricavarle dalla tabella del vapor d'acqua saturo, a patto però di individuare la riga (e cioè la temperatura) opportuna.

La pressione del liquido in esame, espressa in bar, è di 7.82 bar. Andando allora nella tabella di cui si diceva, si trova che questa pressione si ottiene, dal vapor d'acqua saturo, alla temperatura di circa 170°C.

In corrispondenza di questa temperatura, si leggono sulla tabella i seguenti valori delle grandezze termodinamiche:

	v (m <sup>3</sup> /kg)	u (kJ/kg)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)
liquido	1.1143 · 10 <sup>-3</sup>	718.33	719.21	2.0419
vapore	0.2428	2576.5	2768.7	6.6663

In base a questi valori, dobbiamo calcolare l'entalpia e l'entropia della miscela liquido saturo+vapore saturo, che corrisponderanno ai valori di entalpia e entropia del liquido proposto dalla traccia.

Indichiamo allora con  $x$  il titolo della nostra miscela liquido-vapore e con  $m$  la massa totale della miscela ( $m=8\text{kg}$ ): la parte di miscela che si trova nello stato di *vapore saturo secco* occuperà un volume  $m v_{vs} x$ , mentre il volume occupato dal liquido sarà chiaramente  $m v_{liq} (1-x)$ ; il volume totale è allora

$$V_{TOT} = m v_{vs} x + m v_{liq} (1-x)$$

Da questa relazione possiamo ricavare proprio il valore di x:

$$x = \frac{V_{TOT} - mv_{LIQ}}{m(v_{VS} - v_{LIQ})} \cong \frac{V_{TOT} - mv_{LIQ}}{mv_{VS}} = \frac{800 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 1.1143 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 0.2428} = 0.407$$

Nota il titolo della miscela, possiamo calcolare le masse del liquido saturo e del vapore saturo in equilibrio con esso:

$$m_{VAP} = x \cdot m = 3.26(\text{kg})$$

$$m_{LIQ} = \frac{1-x}{x} \cdot m_{VAP} = 4.74(\text{kg})$$

Infine, possiamo calcolare le varie grandezze termodinamiche senza far più riferimento all'unità di massa:

	V(m <sup>3</sup> )	U(kJ)	H(kJ)	S(kJ / K)
liquido	0.005	3408	3412	9.687
vapore	0.7905	8389	9015	21.7

Essendo queste delle grandezze estensive, possiamo applicare la proprietà additiva e scrivere quanto segue:

$$V_{TOT} = V_{LIQ} + V_{VAP} = 0.8\text{m}^3$$

$$U_{TOT} = U_{LIQ} + U_{VAP} = 11797(\text{kJ})$$

$$H_{TOT} = H_{LIQ} + H_{VAP} = 12427(\text{kJ})$$

$$S_{TOT} = S_{LIQ} + S_{VAP} = 31.387(\text{kJ / K})$$

Questi sono dunque i valori del volume, dell'energia interna, dell'entalpia e dell'entropia del liquido indicato nella traccia.

*Calcolare l'entalpia specifica dell'acqua nelle seguenti condizioni: temperatura 80°C, energia interna specifica 2000kJ/kg.*

Il problema è analogo a quello precedente, salvo dati di partenza diversi.

La conoscenza della temperatura ci consente di ricavare immediatamente i valori delle grandezze termodinamiche specifiche (volume, entalpia, entropia, energia interna) e non (pressione) del liquido saturo corrispondente al liquido proposto dalla traccia:

	v(m <sup>3</sup> / kg)	u(kJ / kg)	h(kJ / kg)	s(kJ / kgK)
liquido	1.0291 · 10 <sup>-3</sup>	334.86	334.91	1.0753
vapore	3.407	2482.2	2643.7	7.6122

La pressione, che comunque non serve per l'esercizio, è di 0.4739 bar.

Dobbiamo adesso necessariamente calcolare il titolo della miscela, in modo da ricavare poi le grandezze termodinamiche non più riferite all'unità di massa. Possiamo allora sfruttare il valore dell'energia interna specifica, ricordando che la sua espressione generale è

$$u = u_{\text{VS}}x + u_{\text{LIQ}}(1-x)$$

In questa equazione, l'unica incognita è  $x$ , che quindi può essere calcolata: risulta  $x=0.775$ .  
Noto il titolo, possiamo calcolare l'entalpia specifica: abbiamo infatti che

$$h = h_{\text{VS}}x + h_{\text{LIQ}}(1-x) = 2124 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

*L'entalpia di 5 kg di H<sub>2</sub>O è di 2750 kcal alla temperatura di 120°C. Calcolare la pressione, il titolo e l'entropia.*

Siamo ancora sulla falsa riga dei due precedenti problemi, per cui procediamo in modo assolutamente analogo.

Intanto, nota la temperatura, possiamo calcolare tutte le grandezze termodinamiche di interesse relative al liquido saturo: in corrispondenza di 120°C, si legge che

	$v(\text{m}^3/\text{kg})$	$u(\text{kJ}/\text{kg})$	$h(\text{kJ}/\text{kg})$	$s(\text{kJ}/\text{kgK})$
liquido	$1.0603 \cdot 10^{-3}$	503.5	503.71	1.5276
vapore	0.8919	2525.3	2706.3	7.1296

Il valore della pressione è invece di 1.9853 bar.

Adesso, ci serve calcolare il titolo della miscela e lo facciamo a partire dal valore dell'entalpia: sappiamo infatti che sussiste la relazione

$$H = mh = mh_{\text{VS}}x + mh_{\text{LIQ}}(1-x)$$

L'unica incognita, in questa relazione, è il titolo  $x$ : avendo cura di esprimere l'entalpia fornita dalla traccia in kJ, si trova che  $x=0.817$ .

Noto il titolo, possiamo infine calcolare l'entropia della miscela, che coincide con quella dell'acqua richiesta dalla traccia:

$$S = ms = ms_{\text{VS}}x + ms_{\text{LIQ}}(1-x) = 30.5 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} = 7.3 \frac{\text{kcal}}{\text{K}}$$

*L'entropia di 10 kg di H<sub>2</sub>O alla pressione di 0.2 kp/cm<sup>2</sup> vale 17 kcal/K. Calcolare la temperatura, il titolo e l'entalpia.*

Il problema è simile al n° 2 svolto precedentemente.

La pressione del liquido in esame, espressa in bar, è di 0.196 bar. Andando allora nella tabella del vapor d'acqua, si trova che questa pressione si ottiene, dall'H<sub>2</sub>O, alla temperatura di circa 60°C. In corrispondenza di questa temperatura, si leggono sulla tabella i seguenti valori delle grandezze termodinamiche:

	$v(\text{m}^3/\text{kg})$	$u(\text{kJ}/\text{kg})$	$h(\text{kJ}/\text{kg})$	$s(\text{kJ}/\text{kgK})$
liquido	$1.0172 \cdot 10^{-3}$	251.11	251.13	0.8312
vapore	7.671	2456.6	2609.6	7.9096

La pressione esatta è invece di .019940 bar.

Possiamo adesso calcolare il titolo della miscela a partire dal valore dell'entropia: ricordiamo infatti che quest'ultima è data da

$$S = ms = ms_{vS}x + ms_{LIQ}(1 - x)$$

Da qui si ricava facilmente che il titolo è  $x=0.888$ .

A partire dal titolo, possiamo infine calcolare l'entalpia:

$$H = mh = mh_{vS}x + mh_{LIQ}(1 - x) = 23486(\text{kJ}) = 5608(\text{kcal})$$

*5 kg di H<sub>2</sub>O si trovano alla temperatura di 350°C ed alla pressione di 1 bar. Determinare, mediante le opportune tabelle, il volume specifico, l'entalpia, l'entropia e l'energia interna.*

Siamo adesso nel campo dei vapori surriscaldati, per cui il procedimento da seguire è diverso rispetto a quello degli esercizi precedenti.

In primo luogo, possiamo considerare le tabelle, relative al vapor d'acqua, nelle quali vengono riportate le proprietà termodinamiche specifiche in funzione della temperatura e della pressione; considerando  $t=350^\circ\text{C}$  e  $p=1$  bar, si leggono i seguenti valori:

	$\rho(\text{kg}/\text{m}^3)$	$u(\text{kJ}/\text{kg})$	$h(\text{kJ}/\text{kg})$	$s(\text{kJ}/\text{kgK})$
vapore	0.348	2889	3176	8.386

Il volume specifico si calcola immediatamente con reciproco della densità: risulta  $v=2.87 \text{ m}^3/\text{kg}$ . Per calcolare le altre tre grandezze termodinamiche, ci basta invece moltiplicare per la massa:

	$V(\text{m}^3)$	$u(\text{kJ}/\text{kg})$	$h(\text{kJ}/\text{kg})$	$s(\text{kJ}/\text{kgK})$
vapore	14.35	14445	15880	41.9

E' importante osservare una cosa: come già detto in precedenza, nella parte teorica riguardante i vapori surriscaldati, le tabelle di cui abbiamo fatto uso in questo esercizio constano, fondamentalmente, di due regioni, una relativa all'acqua in fase liquida e l'altra relativa all'acqua in fase aeriforme<sup>14</sup>; le due regioni sono indicate da una linea obliqua presente nella tabella:

---

<sup>14</sup> E' bene precisare nuovamente che, quando parliamo di una sostanza in fase aeriforme, ci riferiamo al vapore surriscaldato della sostanza e non al vapore saturo, il quale presuppone invece l'equilibrio tra la fase di vapore e la corrispondente fase liquida.

p (bar)	0,1	0,5	1	5	10	20	40	60	80	100	150	200	221,2
	u (kJ/kg)												
t (°C)													
50	2444	209,2	209,2	209,2	209,1	209,0	208,6	208,3	208,1	207,8	207,0	206,3	206,0
75	2480	313,9	313,9	313,8	313,7	313,5	313,0	312,6	312,2	311,7	310,7	309,7	309,2
100	2516	2512	2507	418,8	418,7	418,4	417,8	417,3	416,7	416,1	414,7	413,4	412,8
125	2552	2549	2545	524,6	524,5	524,1	523,3	522,6	521,9	521,2	519,4	517,7	517,0
150	2588	2586	2583	631,6	631,4	630,9	630,0	629,1	628,2	627,3	625,0	622,9	622,0
175	2625	2623	2620	2601	740,0	739,4	738,2	737,1	736,0	734,8	732,1	729,4	728,3
200	2661	2660	2658	2643	2621	850,2	848,8	847,3	845,9	844,4	841,0	837,7	836,3
225	2699	2697	2696	2684	2667	2627	962,4	960,6	958,7	956,9	952,5	948,3	946,5
250	2736	2735	2734	2724	2710	2679	1080,8	1078,3	1075,8	1073,4	1067,7	1062,2	1060,0
275	2774	2773	2772	2764	2753	2728	2668	1202,9	1199,5	1196,1	1188,3	1181,0	1178,0
300	2812	2811	2811	2803	2794	2774	2727	2668	2593	1329,4	1317,6	1307,1	1302,9
325	2851	2850	2849	2843	2835	2818	2780	2734	2680	2612	1463,5	1446,0	1439,5
350	2890	2889	2889	2883	2876	2862	2829	2792	2750	2702	2523	1613,7	1600,3
375	2929	2929	2928	2923	2917	2904	2876	2846	2811	2773	2653	2450	2217

In pratica, al di sotto della linea la sostanza è in fase liquida (in quanto, per ogni temperatura, la pressione è superiore alla tensione di vapore a quella temperatura), mentre invece al di sopra della linea la sostanza è in fase aeriforme.

Per esempio, consideriamo il caso del nostro esercizio, che prevede una temperatura di 350°C. Per capire se la nostra sostanza è in fase liquida o in fase aeriforme, ci basta andare sull'apposita tabella (quella, per intenderci, usata negli esercizi precedenti) e leggere il valore della pressione a 350°C: si trova una pressione di circa 150 bar; dato, allora, che la pressione indicata nell'esercizio è di 1 bar, inferiore a 150 bar, deduciamo che la sostanza è in fase aeriforme.

Se invece la pressione fosse stata, per esempio, di 200 bar, superiore cioè alla tensione di vapore di 150 bar, avremmo dedotto che la sostanza era in fase liquida.

Calcolare, mediante l'uso delle tabelle, l'entalpia specifica e la temperatura dell'  $H_2O$  nelle seguenti condizioni:  $p=4.94 \text{ atm}$  ed  $s=1.9 \text{ kcal/kgK}$ .

In questo caso, abbiamo bisogno della tabella che, per l'acqua, riporta l'entropia specifica in funzione della temperatura e della pressione. Nella figura seguente è riportato un frammento (quello di nostro interesse) di tale tabella:

	$s \text{ (kJ/kg K)}$									
$p \text{ (bar)}$	0,1	0,5	1	5	10	20	40	60	80	100
$t \text{ (}^\circ\text{C)}$										
50	8,176	0,703	0,703	0,703	0,703	0,703	0,702	0,701	0,700	0,699
75	8,317	1,015	1,015	1,015	1,015	1,014	1,013	1,012	1,010	1,009
100	8,449	7,695	7,362	1,307	1,306	1,305	1,304	1,302	1,301	1,299
125	8,572	7,822	7,492	1,581	1,581	1,580	1,578	1,576	1,574	1,572
150	8,689	7,941	7,614	1,842	1,841	1,840	1,838	1,836	1,833	1,831
175	8,799	8,053	7,728	6,940	2,091	2,089	2,087	2,084	2,081	2,079
200	8,905	8,159	7,835	7,059	6,692	2,330	2,327	2,324	2,321	2,318
225	9,005	8,260	7,937	7,169	6,815	6,412	2,561	2,557	2,554	2,550
250	9,101	8,356	8,034	7,272	6,926	6,545	2,793	2,789	2,784	2,779
275	9,193	8,449	8,127	7,369	7,029	6,663	6,229	3,022	3,016	3,010
300	9,282	8,538	8,217	7,461	7,125	6,770	6,364	6,069	5,794	3,249
325	9,368	8,624	8,303	7,550	7,216	6,868	6,482	6,215	5,986	5,761
350	9,450	8,707	8,386	7,634	7,303	6,960	6,587	6,339	6,135	5,949
375	9,531	8,787	8,466	7,716	7,386	7,047	6,683	6,448	6,260	6,095
400	9,608	8,865	8,544	7,795	7,467	7,130	6,773	6,546	6,369	6,218
425	9,684	8,940	8,620	7,871	7,544	7,209	6,858	6,637	6,468	6,326
450	9,757	9,014	8,693	7,945	7,619	7,286	6,939	6,723	6,560	6,424
475	9,829	9,085	8,765	8,018	7,692	7,360	7,016	6,804	6,645	6,515

Dato che l'esercizio ci dà l'entropia in kcal/kgK, mentre la tabella usa il kJ/kgK, dobbiamo prima operare una conversione in quest'ultima unità di misura: risulta (il fattore di conversione per kcal→kJ è 1/0.2388) che  $s=7.956 \text{ kJ/kgK}$ .

Allora, si osserva che questo valore di entropia specifica, alla pressione di circa **5 bar**, viene raggiunto alla temperatura di **450°C**, dove la sostanza è in fase aeriforme.

Calcolata la temperatura e nota la pressione, possiamo andare a calcolare l'entalpia specifica mediante l'apposita tabella: si trova  $h=3377 \text{ kJ/kg}$ .

*In un recipiente a pareti rigide e fisse, di 1400 litri, sono contenuti 3.56 kg di  $H_2O$ . La temperatura è di 30°C. Calcolare la quantità di calore da somministrare al sistema per portarlo alla temperatura di 140°C. Ripetere i calcoli per una temperatura finale di 200°C.*

La trasformazione da compiere è a volume costante ( $V=1400 \text{ litri} = 1400 \text{ dm}^3 = 1.4 \text{ m}^3$ ), il che significa che non c'è lavoro e quindi che il primo principio della termodinamica si scrive nella forma  $Q=\Delta U$ . Di conseguenza, per rispondere alla traccia dobbiamo semplicemente calcolare la variazione di energia interna del sistema tra lo stato finale e quello iniziale.

Cominciamo allora a calcolare l'energia interna nello stato iniziale. Considerando la tabella che riporta le proprietà termodinamiche del vapor d'acqua saturo in funzione della temperatura, si leggono i seguenti valori per una temperatura di 30 °C:

	$v(\text{m}^3/\text{kg})$	$u(\text{kJ}/\text{kg})$	$h(\text{kJ}/\text{kg})$	$s(\text{kJ}/\text{kgK})$
liquido	$1 \cdot 10^{-3}$	125.8	125.8	0.437
vapore	32.9	2416.6	2556	8.45

Per calcolare l'energia interna complessiva, dobbiamo conoscere il titolo e quest'ultimo lo possiamo ricavare a partire dai dati sul volume del recipiente e sui volumi specifici di liquido e vapore saturo appena riportati: sappiamo infatti che

$$V = mv = mv_{\text{VS}}x + mv_{\text{LIQ}}(1-x)$$

da cui si ricava facilmente che il titolo è  $x=0.008$ .

Da questo valore si ottiene poi che l'energia interna alla temperatura di  $30^\circ\text{C}$  è

$$U_{\text{IN}} = mu_{\text{IN}} = mu_{\text{VS}}x + mu_{\text{LIQ}}(1-x) = 513(\text{kJ}) = 122.512(\text{kcal})$$

Ragionamento assolutamente analogo dobbiamo adesso fare per lo stato finale, a temperatura di  $140^\circ\text{C}$ :

	$v(\text{m}^3/\text{kg})$	$u(\text{kJ}/\text{kg})$	$h(\text{kJ}/\text{kg})$	$s(\text{kJ}/\text{kgK})$
liquido	$1.08 \cdot 10^{-3}$	588.7		
vapore	0.51	2550		

Usando ancora una volta la relazione  $V = mv = mv_{\text{VS}}x + mv_{\text{LIQ}}(1-x)$  e tenendo conto che il volume  $V$  è sempre lo stesso, si ottiene che il nuovo titolo è  $x=0.769$ . In corrispondenza di questo valore, si ottiene che l'energia interna alla temperatura di  $140^\circ\text{C}$  è

$$U_{\text{FIN}} = mu_{\text{FIN}} = mu_{\text{VS}}x + mu_{\text{LIQ}}(1-x) = 7465(\text{kJ}) = 1783(\text{kcal})$$

La differenza con l'energia interna iniziale rappresenta dunque il calore da fornire al sistema: risulta  **$Q=\Delta U=1660\text{kcal}$** .

Adesso dovremmo ripetere lo stesso procedimento considerando uno stato finale corrispondente a  $200^\circ\text{C}$ . Qui però nasce una differenza rispetto a prima: infatti, leggendo i valori di  $v$  ed  $u$  corrispondenti a  $200^\circ\text{C}$  e calcolando il titolo a tale temperatura, si trova  $x=3.001$ , che ovviamente non può essere (deve essere sempre  $0 < x < 1$ ). Questo ci dice che, alla temperatura di  $200^\circ\text{C}$ , nel recipiente considerato è presente solo la fase vapore, ossia il vapor d'acqua surriscaldato.

Accertato questo, per conoscere l'energia interna di tale vapore abbiamo bisogno di calcolare la pressione. La calcoliamo assumendo valida l'equazione di stato per i gas perfetti:

$$pV = mRT \longrightarrow p = \frac{mRT}{V} = \frac{3.56(\text{kg}) \cdot 461.4 \left( \frac{\text{J}}{\text{kgK}} \right) \cdot 200(\text{K})}{1.4(\text{m}^3)} = 234655 \left( \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right) = 2.35(\text{bar})$$

Note la pressione e la temperatura, possiamo andare a leggere l'energia interna specifica sulla tabella del vapor d'acqua surriscaldato: si trova il valore di circa  $2650 \text{ kJ/kg}$ . Moltiplicando per la massa  $m$ , otteniamo l'energia interna finale ( $=9434 \text{ kJ}=2253 \text{ kcal}$ ), con cui calcolare quindi la variazione di energia interna rispetto allo stato iniziale: si trova  **$Q=\Delta U=2130 \text{ kcal}$** .

Del vapor d'acqua saturo, di titolo 0.955 e pressione  $8.07 \text{ kp/cm}^2$ , espande fino alla pressione di  $0.0574 \text{ kp/cm}^2$ . Calcolare il titolo finale nel caso di espansione adiabatica internamente reversibile.

Per risolvere l'esercizio, ci basta ricordare che una trasformazione adiabatica ( $dQ=0$ ) internamente reversibile è una trasformazione ad entropia costante. Di conseguenza, per calcolare il titolo finale, ci basterà conoscere l'entropia del sistema nello stato finale, uguale a quella nello stato iniziale.

Intanto, dobbiamo capire a quale temperatura si trova il sistema nello stato iniziale: la traccia parla di un vapore saturo, ossia di un liquido in equilibrio con il suo vapore. Per definizione, allora, la pressione è uguale per il liquido e per il vapore ed è pari alla tensione di vapore alla temperatura in cui il sistema si trova. In altre parole, c'è una corrispondenza biunivoca tra pressione e temperatura, il che ci consente di ricavare quest'ultima dalla prima: usando la tabella che fornisce le proprietà termodinamiche del vapor d'acqua saturo, si trova che la pressione di  $8.07 \text{ kp/cm}^2$ , pari a circa 7.9 bar, si ottiene alla temperatura di **170°C**.

A questo punto, possiamo applicare la relazione

$$s = s_{\text{VS},i} x_i + s_{\text{LIQ},i} (1 - x_i)$$

dove il pedice "i" indica lo stato iniziale. Alla temperatura di 170°C, il diagramma di cui si parlava fornisce i valori  $s_{\text{VS},i} = 6.6663(\text{kJ/kg})$  e  $s_{\text{LIQ},i} = 2.0419(\text{kJ/kg})$ . Sostituendo in quella relazione, otteniamo perciò l'entropia specifica del sistema: risulta  **$s = 6.46 \text{ kJ/kg}$** .

Questa entropia, per quanto detto prima, rimane invariata durante la trasformazione, il che ci consente di calcolare il titolo finale della miscela, riapplicando nuovamente la relazione di prima:

$$6.46 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = s = s_{\text{VS},f} x_f + s_{\text{LIQ},f} (1 - x_f)$$

Ancora una volta, ci serve la temperatura finale: con discorso analogo a prima, si trova che la pressione di  $0.0574 \text{ kp/cm}^2$ , corrispondente a circa 0.056 bar, si ha in corrispondenza di 35°C. In corrispondenza di questa temperatura, il diagramma fornisce inoltre i valori  $s_{\text{VS},i} = 8.3531(\text{kJ/kg})$  e  $s_{\text{LIQ},i} = 0.5053(\text{kJ/kg})$ .

Sostituendo nell'espressione dell'entalpia specifica del sistema ed esplicitando il titolo, otteniamo dunque che

$$x_f = \frac{s - s_{\text{LIQ},f}}{s_{\text{VS},f} - s_{\text{LIQ},f}} = 0.759$$

Questo è il titolo della miscela dopo l'espansione.

Autore: **SANDRO PETRIZZELLI**  
e-mail: [sandry@iol.it](mailto:sandry@iol.it)  
sito personale: <http://users.iol.it/sandry>  
succursale: <http://digilander.iol.it/sandry1>