



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PISA  
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

## **1. Applicazione dell'analisi exergetica ai sistemi termici motori**

**Roberto Lensi**

DIPARTIMENTO DI ENERGETICA

Anno Accademico 2003-04

## REVERSIBILITÀ E IRREVERSIBILITÀ

Il concetto di reversibilità e irreversibilità è importante nella Termodinamica ed è essenziale per l'analisi exergetica degli impianti termici.

Capire la natura delle irreversibilità e come operare per renderle minime è di fondamentale importanza per chi si occupa di conversione dell'energia termica.

Processo reversibile:

- non può mai essere realizzato completamente;
- è un'idealizzazione che rende più facile la descrizione matematica del processo;
- rappresenta uno *standard di perfezione* cui si può tendere senza mai raggiungerlo ed in base al quale si può esprimere un giudizio sulla qualità di ogni processo reale.

Processo irreversibile:

- è ogni processo reale;
- comporta inevitabilmente un aumento dell'entropia dell'*Universo*;
- da un punto di vista microscopico e statistico è associato al passaggio da una forma di energia più organizzata ad una forma di energia caratterizzata da un più elevato grado di casualità.

Due gruppi di fenomeni si manifestano nei processi irreversibili:

- 1) dissipazione diretta di lavoro (energia completamente organizzata) in energia interna del sistema (energia associata, a livello microscopico, con il moto casuale delle particelle che costituiscono il sistema);
- 2) processi spontanei di non equilibrio, quando un sistema tende a passare liberamente (senza vincoli) da uno stato di non equilibrio ad uno stato di equilibrio.

Appartengono al primo gruppo di irreversibilità le dissipazioni dovute a:

- attrito tra solidi e tra fluidi;
- isteresi meccanica ed elettrica;
- resistenze ohmiche (effetto Joule);
- ecc.

Appartengono al secondo gruppo di irreversibilità i seguenti processi:

- reazioni chimiche spontanee;
- diffusione libera;
- espansione libera;
- equalizzazione della temperatura;
- ecc.

I processi reali risentono di irreversibilità appartenenti ad entrambi i gruppi. Ad esempio un processo di *combustione di gas naturale con aria atmosferica* presenta le seguenti irreversibilità:

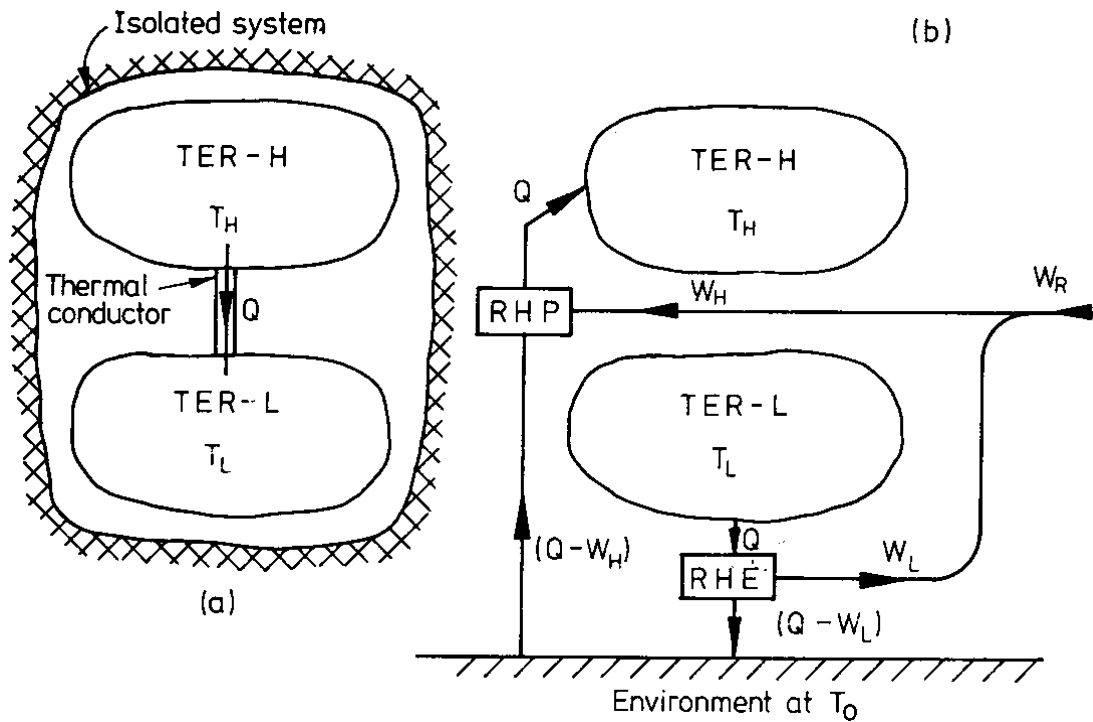
- miscelazione dei reagenti (diffusione libera);
- attrito tra fluidi;
- reazioni chimiche spontanee;
- conduzione termica sotto una differenza finita di temperatura.

Per poter ritenere idealmente reversibile un processo è necessario che:

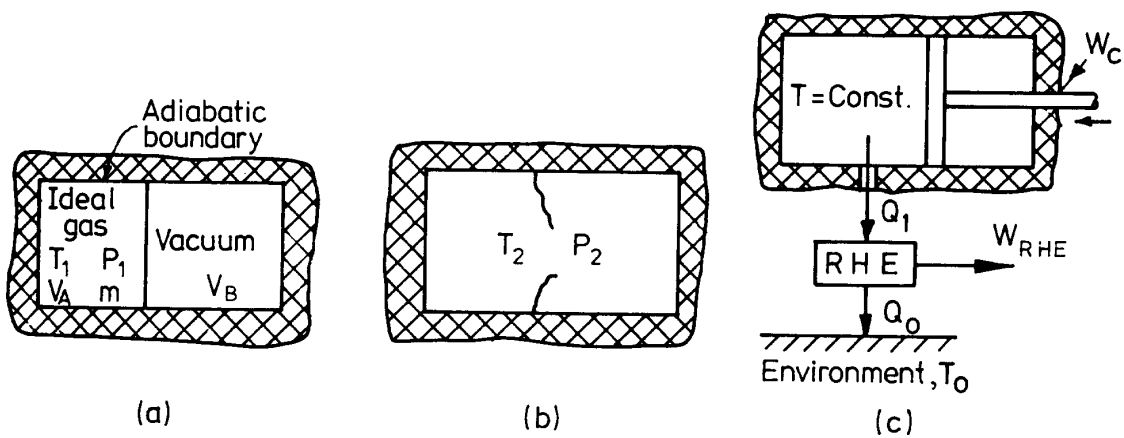
- il processo sia privo di qualsiasi fenomeno dissipativo;
- il sistema che realizza tale processo passi attraverso una serie di stati di equilibrio (il processo sia effettuato quasi-staticamente).

**PROCESSI IRREVERSIBILI**

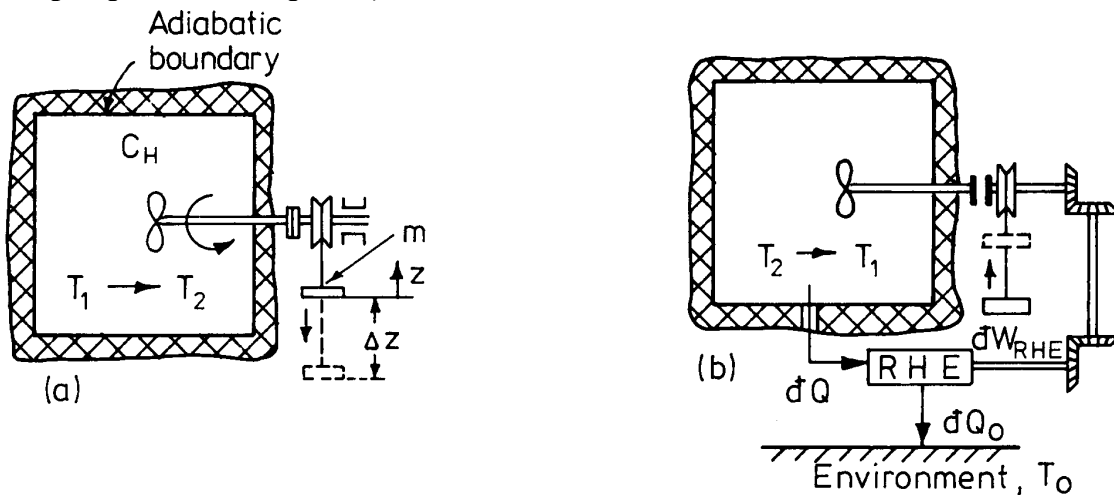
**Primo esempio (scambio termico sotto un  $\Delta T$  finito)**



**Secondo esempio (espansione libera)**



**Terzo esempio (processo dissipativo)**



## CALCOLO DELLE IRREVERSIBILITÀ

Il concetto di irreversibilità si fonda sul 2° Principio della Termodinamica, quindi ogni test di irreversibilità deve coinvolgerne l'applicazione.

Un primo possibile test può consistere nella diretta applicazione del *Postulato dell'entropia*

- $(\Delta S)_{ISOL} > 0$  indica che il processo è irreversibile.

Un secondo possibile test fa riferimento alla seguente definizione di *Processo reversibile*

- un processo è reversibile se, dopo che esso ha avuto luogo, è possibile individuare metodi che se ritenuti reversibili siano in grado di ripristinare il sistema ed il suo ambiente nel loro stato iniziale senza che si abbiano effetti residui né sul sistema né sull'ambiente.

I sistemi partecipanti al processo (costituenti l'*Universo*) sono ripristinati nel loro stato iniziale mediante idonei processi reversibili che fanno ricorso a dispositivi ideali, operanti ciclicamente, compatibili col 2° Principio della Termodinamica. Se, alla fine del processo originale e del successivo processo di ripristino, risulta che l'ambiente deve fornire lavoro ai sistemi interagenti ricevendo in cambio energia termica di uguale quantità, ma non di uguale qualità, allora il processo è irreversibile.

L'entità del lavoro suddetto dà la misura delle irreversibilità del processo originale (dato che il processo di ripristino è ammesso reversibile per definizione).

Risulta essere:

$$W_R = T_0 (\Delta S)_{ISOL}$$

ponendo la produzione di entropia di un sistema isolato:

$$\Pi = (\Delta S)_{ISOL}$$

si ha la seguente espressione della legge di GOUY-STODOLA:

$$I = T_0 \Pi \quad (\text{essendo } I \text{ l'irreversibilità del processo})$$

la relazione precedente è da impiegare per il calcolo delle irreversibilità essenzialmente in presenza di processi puramente fisici

### Produzione di entropia in un sistema chiuso

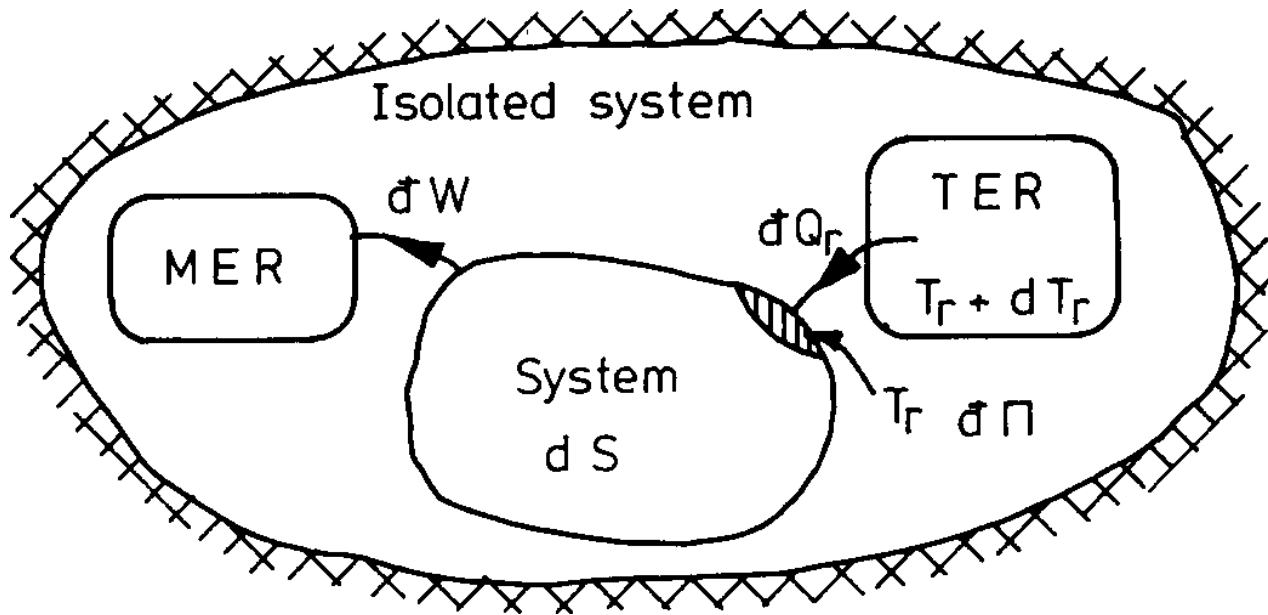
$$\delta \Pi = dS - \frac{\delta Q_r}{T_r}$$

$$\Pi = (S_2 - S_1) - \sum_r \frac{Q_r}{T_r}$$

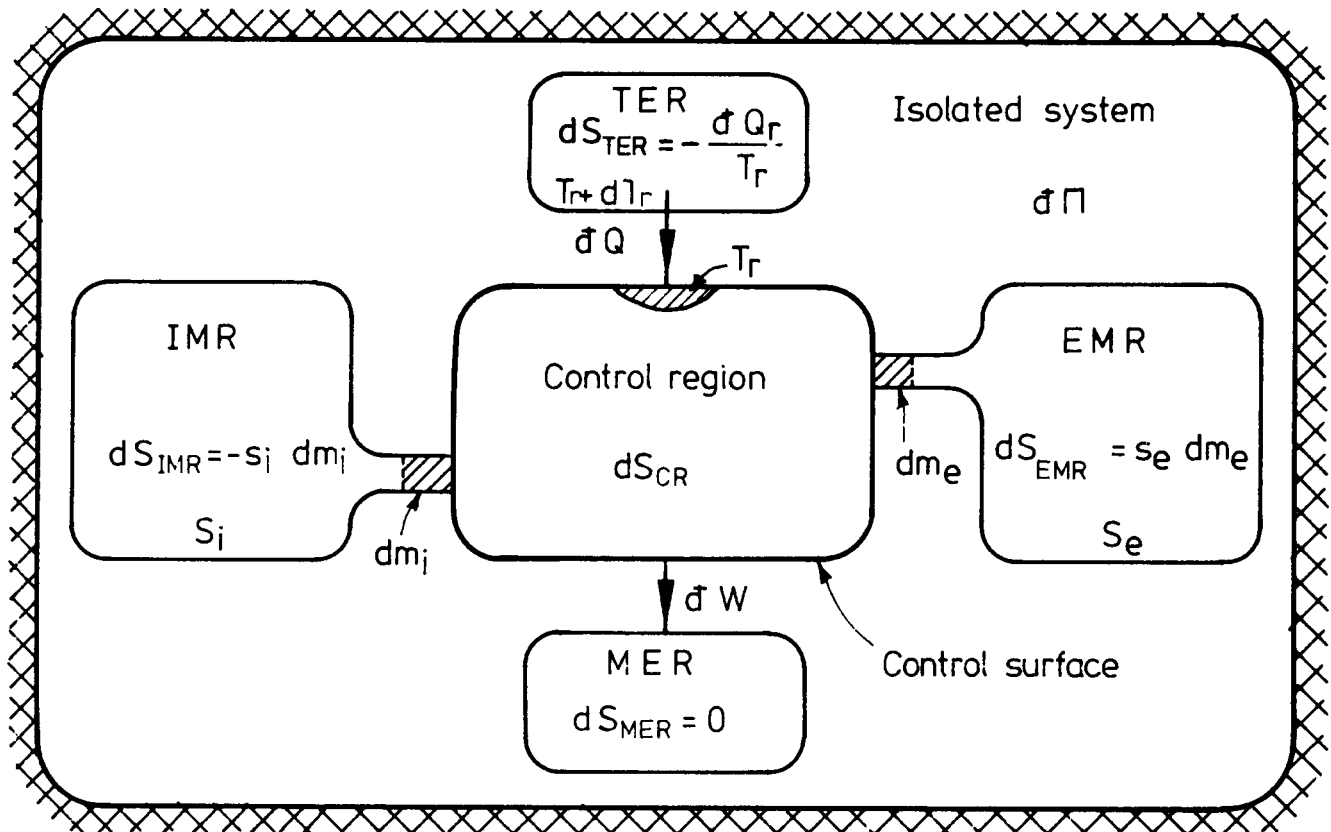
### Produzione di entropia in una regione di controllo (sistema aperto) – flusso stazionario

$$\dot{\Pi} = (\dot{S}_e - \dot{S}_i) - \sum_r \frac{\dot{Q}_r}{T_r}$$

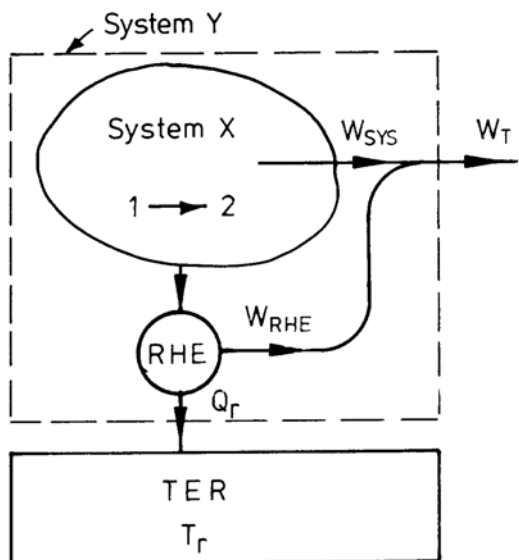
**PRODUZIONE DI ENTROPIA IN UN SISTEMA CHIUSO**



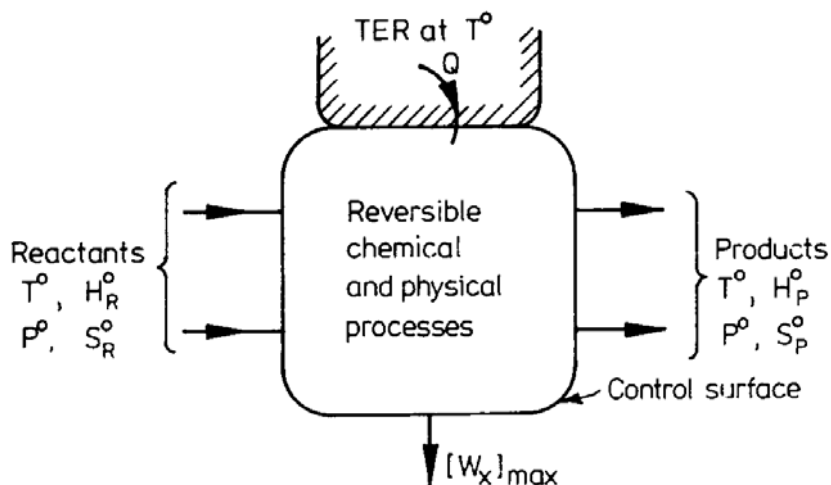
**PRODUZIONE DI ENTROPIA IN UNA REGIONE DI CONTROLLO**



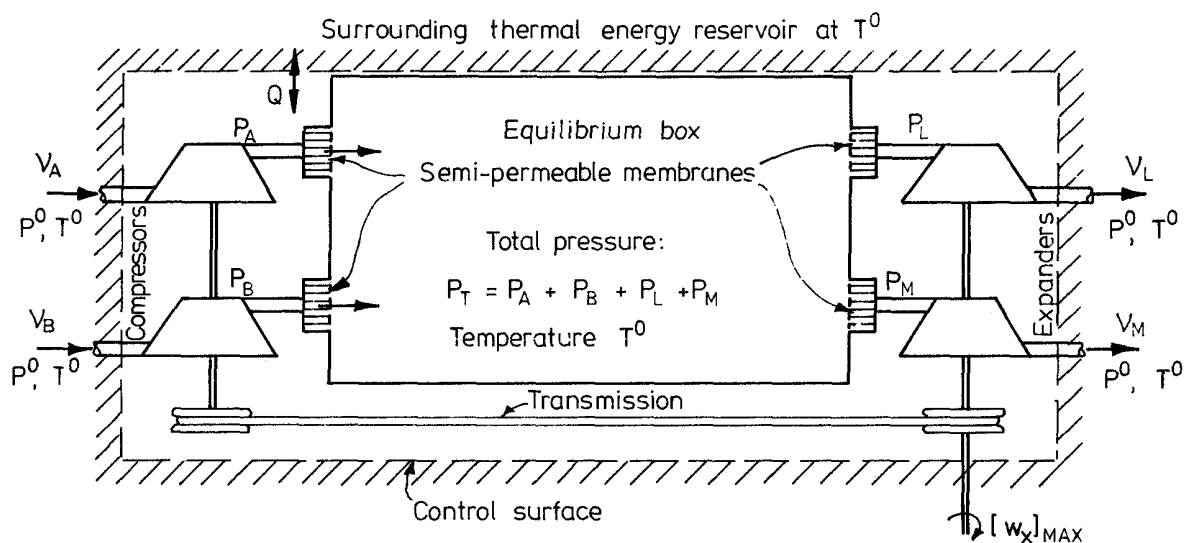
**MASSIMO LAVORO OTTENIBILE**



**Massimo lavoro ottenibile da un sistema in combinazione con un TER**

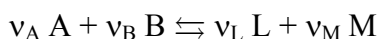


**Massimo lavoro ottenibile da una reazione chimica reversibile alla temperatura di riferimento T^0**



Van't Hoff equilibrium box

Due reagenti A e B, due prodotti L e M, nell'ipotesi che ciascuna pressione parziale sia  $P_i > P^0$



## CLASSIFICAZIONE DELLE FORME DI ENERGIA

### Introduzione

L'energia si manifesta in varie forme, ciascuna con caratteristiche proprie e con qualità propria.

#### La qualità dell'energia

La qualità dell'energia è indice della *capacità di provocare cambiamenti* (riscaldare un ambiente, comprimere un gas, innescare una reazione chimica endotermica, ecc.) che la data forma di energia possiede *a parità di quantità di energia*. Ad esempio la qualità di 100 J di energia elettrica è superiore a quella di 100 J di energia termica disponibile alla temperatura di 1000 K e quest'ultima è superiore a quella di 100 J di energia termica disponibile alla temperatura di 500 K (quando le ultime due forme di energia sono valutate, poniamo, con riferimento ad una temperatura ambiente di 300 K).

Le suddette differenze di qualità dell'energia sono di fondamentale importanza nell'analisi delle prestazioni dei processi termici. Risulta pertanto utile esaminare le caratteristiche delle differenti forme di energia al fine di classificarle e di stabilire un opportuno standard di qualità dell'energia sulla base del quale poter confrontare quantità diverse di energia di differente qualità.

#### Immagazzinamento dell'energia

La qualità di una data forma di energia dipende dal modo in cui essa è immagazzinata. Tale modo può risultare *organizzato* oppure *disorganizzato (casuale)* ed in questo secondo caso si possono presentare diversi gradi di disorganizzazione (casualità).

L'entropia fornisce una misura della microscopica disorganizzazione di un sistema termodinamico e della conseguente incertezza sullo stato microscopico del sistema stesso. L'entropia fornisce anche la misura dell'indisponibilità di una data forma disorganizzata di energia ad essere convertita nella forma organizzata.

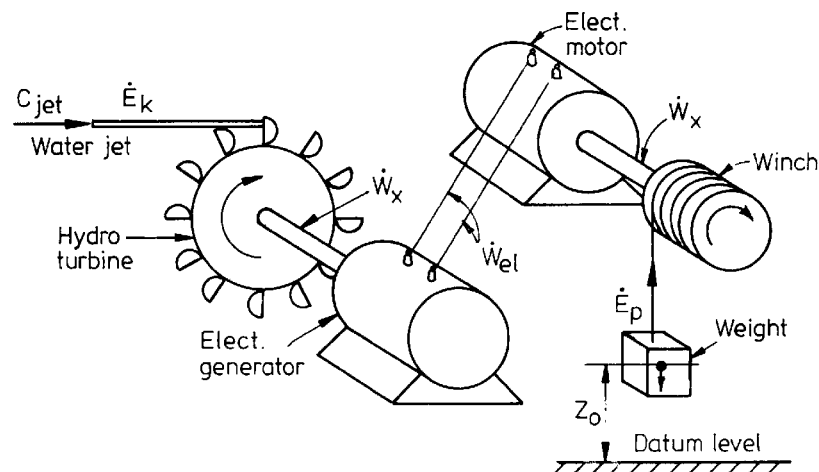
#### Energia organizzata

Le forme di energia di questa categoria sono di due tipi:

- *Energia potenziale*, la quale può essere immagazzinata in un campo di forze gravitazionale, elettrico o magnetico. Di questa categoria fa parte anche l'energia immagazzinata in una molla perfettamente elastica.
- *Energia cinetica organizzata*, ad esempio un getto di fluido ideale dove le traiettorie delle particelle del sistema in moto, in cui l'energia è immagazzinata, sono parallele le une alle altre. Idealmente, l'energia cinetica organizzata (al contrario di quella associata ai moti turbolenti) può essere interamente convertita in lavoro all'albero.

#### Conversione di energia organizzata

La figura seguente mostra alcuni dispositivi nei quali l'energia organizzata effettua una catena di trasformazioni.



In condizioni ideali (e quindi in assenza di effetti dissipativi dovuti ad attriti, resistenze elettriche, isteresi, ecc.) ciascun dispositivo di conversione dell'energia opera con rendimento unitario, cosicché anche dopo tutta una serie di trasformazioni energetiche, l'energia cinetica nell'unità di tempo posseduta dal getto d'acqua che raggiunge la turbina idraulica risulta uguale all'incremento nell'unità di tempo dell'energia potenziale del grave sollevato dal verricello.

### **Caratteristiche dell'energia organizzata**

L'energia organizzata possiede le seguenti caratteristiche:

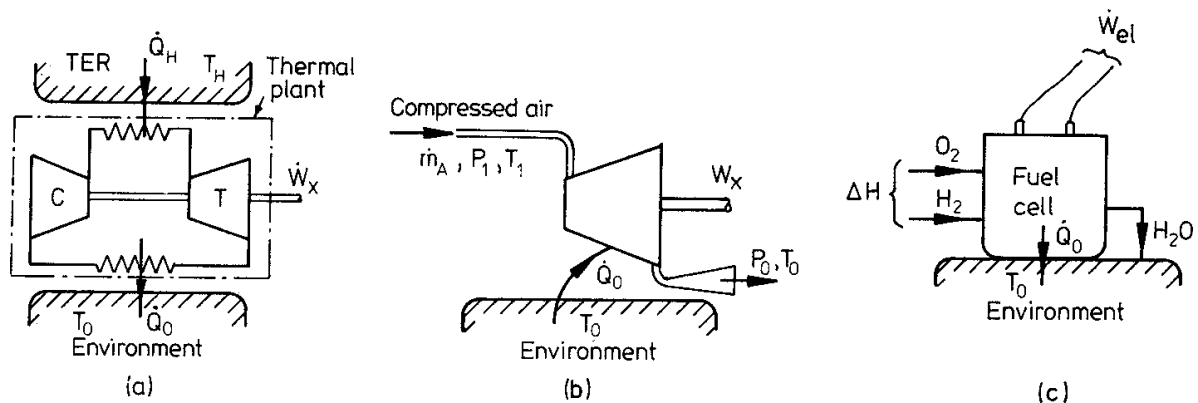
- 1) la conversione di una forma di energia organizzata in un'altra forma si realizza completamente (con rendimento di conversione unitario) qualora tale conversione sia effettuata in maniera reversibile;
- 2) il trasferimento di energia organizzata tra due sistemi termodinamici si manifesta sotto la forma di un'interazione di lavoro (non di calore) al confine che separa i sistemi (il lavoro è un transito di energia organizzata);
- 3) i trasferimenti reversibili di energia organizzata avvengono senza variazioni dell'entropia dei sistemi che interagiscono e possono essere analizzati ricorrendo soltanto al primo principio della termodinamica (senza necessità del secondo principio);
- 4) i calcoli relativi ai trasferimenti di energia organizzata tra due sistemi non coinvolgono i parametri termodinamici dell'ambiente.

### **Energia disorganizzata**

L'energia interna dei sistemi materiali, la radiazione termica e l'energia chimica sono forme diverse di energia disorganizzata, così come l'energia associata al moto turbolento di un fluido (anche se quest'ultima differisce dalle altre per essere una forma transitoria di energia, attraverso la quale una certa quantità di energia organizzata risulta, alla fine, convertita nell'energia associata ad un moto molecolare casuale).

### **Conversione dell'energia disorganizzata**

La figura seguente mostra tre esempi di dispositivi nei quali energia disorganizzata viene trasformata in energia organizzata.



### **Caratteristiche dell'energia disorganizzata**

Per un processo che realizzi la massima conversione possibile di energia disorganizzata in energia organizzata valgono le seguenti considerazioni:

- 1) il processo impiegato deve essere totalmente reversibile;
- 2) il limite superiore della conversione realizzabile dipende dai parametri termodinamici del sistema (nel quale l'energia è immagazzinata) e dai parametri dell'ambiente.

Inoltre l'energia disorganizzata possiede le seguenti caratteristiche:

- 1) lo studio dei processi di conversione di energia disorganizzata deve coinvolgere il secondo principio della termodinamica;
- 2) la conversione di energia disorganizzata è generalmente accompagnata da variazioni dell'entropia dei sistemi che interagiscono.

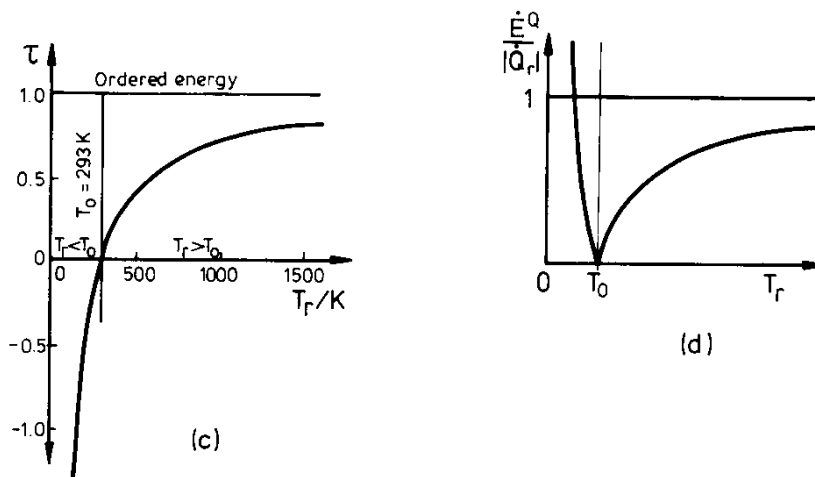
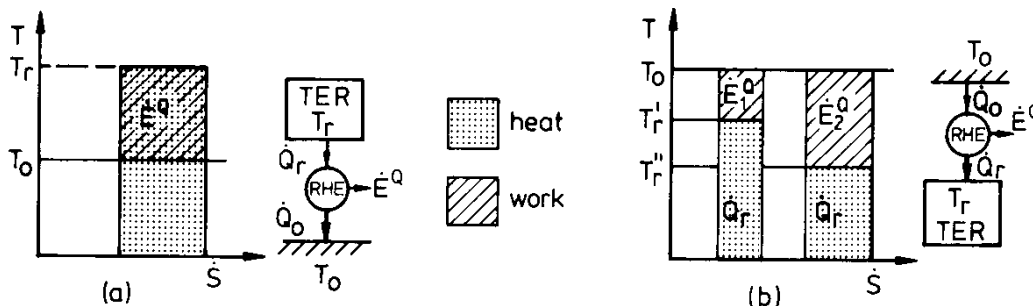


**EXERGIA ASSOCIATA AD UN TRASFERIMENTO DI LAVORO**

Avendo definito il lavoro equivalente di una data forma di energia quale misura dell'exergia di questa, il lavoro risulta equiparabile all'exergia sotto ogni punto di vista.

I trasferimenti di exergia sono quindi definiti, sia per quanto riguarda il valore assoluto che per quanto riguarda il verso (e quindi il segno), dai trasferimenti di lavoro cui essi corrispondono.

**EXERGIA ASSOCIATA AD UN TRASFERIMENTO DI CALORE**



**EXERGIA ASSOCIATA AD UN FLUSSO STAZIONARIO DI MATERIA**

In assenza di effetti nucleari, magnetici, elettrici e di tensione superficiale, il flusso di exergia (exergia nell'unità di tempo) associato ad un flusso stazionario di materia risulta costituito dai seguenti quattro termini:

$$\dot{E} = \dot{E}_k + \dot{E}_p + \dot{E}_{ph} + \dot{E}_0$$

e analogamente l'exergia massica ( $\varepsilon = \dot{E} / \dot{m}$ ):

$$\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p + \varepsilon_{ph} + \varepsilon_0$$

Nelle due relazioni precedenti i pedici indicano:

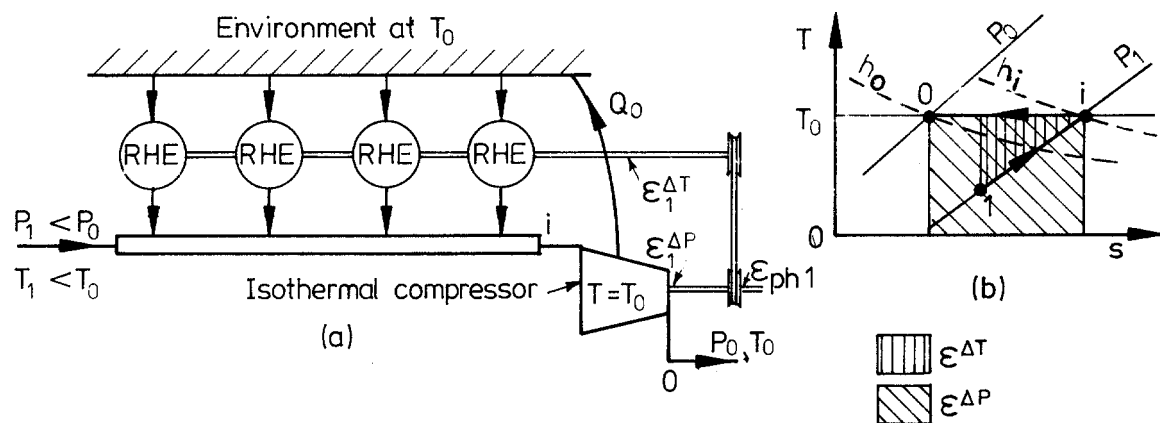
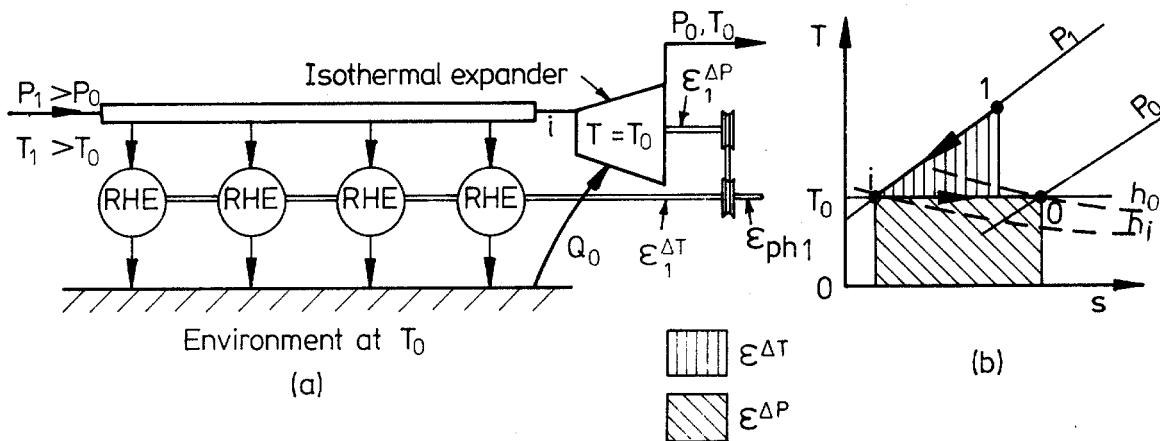
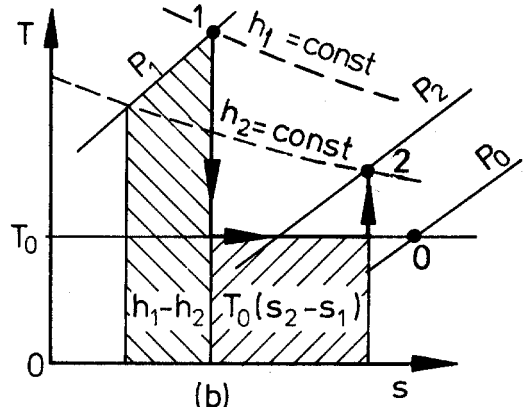
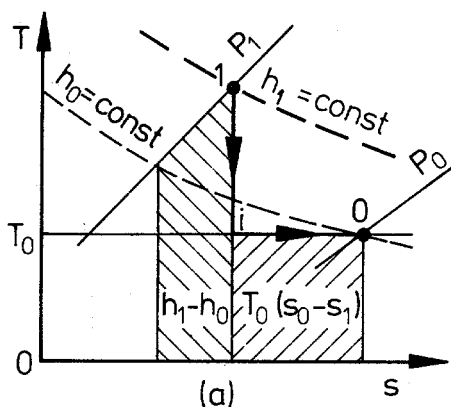
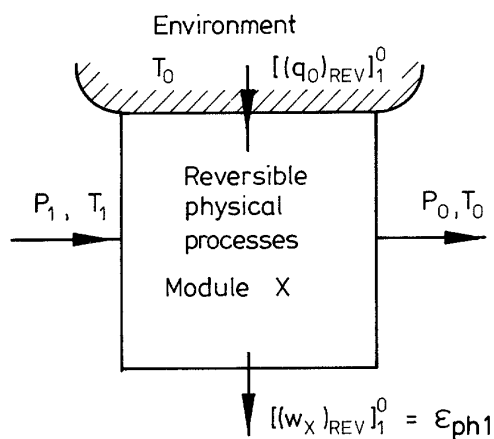
- k il termine cinetico;
- p il termine potenziale (gravitazionale);
- ph il termine fisico;
- 0 il termine chimico.

I primi due termini sono espressi dalle relazioni:

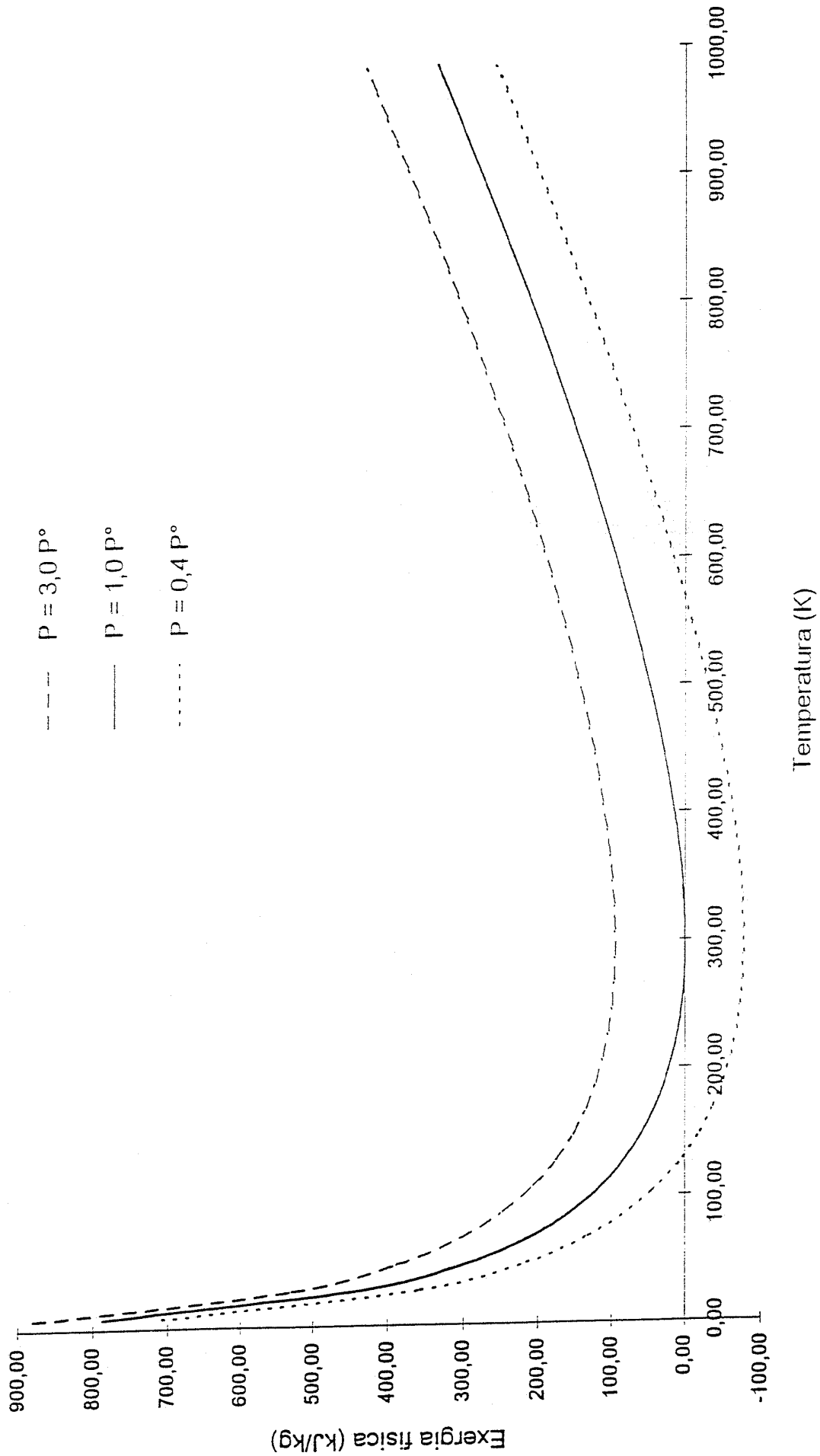
$$\dot{E}_k = \frac{1}{2} \dot{m} C^2 \quad \text{e quindi} \quad \varepsilon_k = \frac{1}{2} C^2$$

$$\dot{E}_p = \dot{m} g Z \quad \text{e quindi} \quad \varepsilon_p = g Z$$

**EXERGIA FISICA**



Exergia fisica di un gas perfetto (aria secca;  $P^0=101325 \text{ Pa}$ ;  $T^0=298,15 \text{ K}$ )

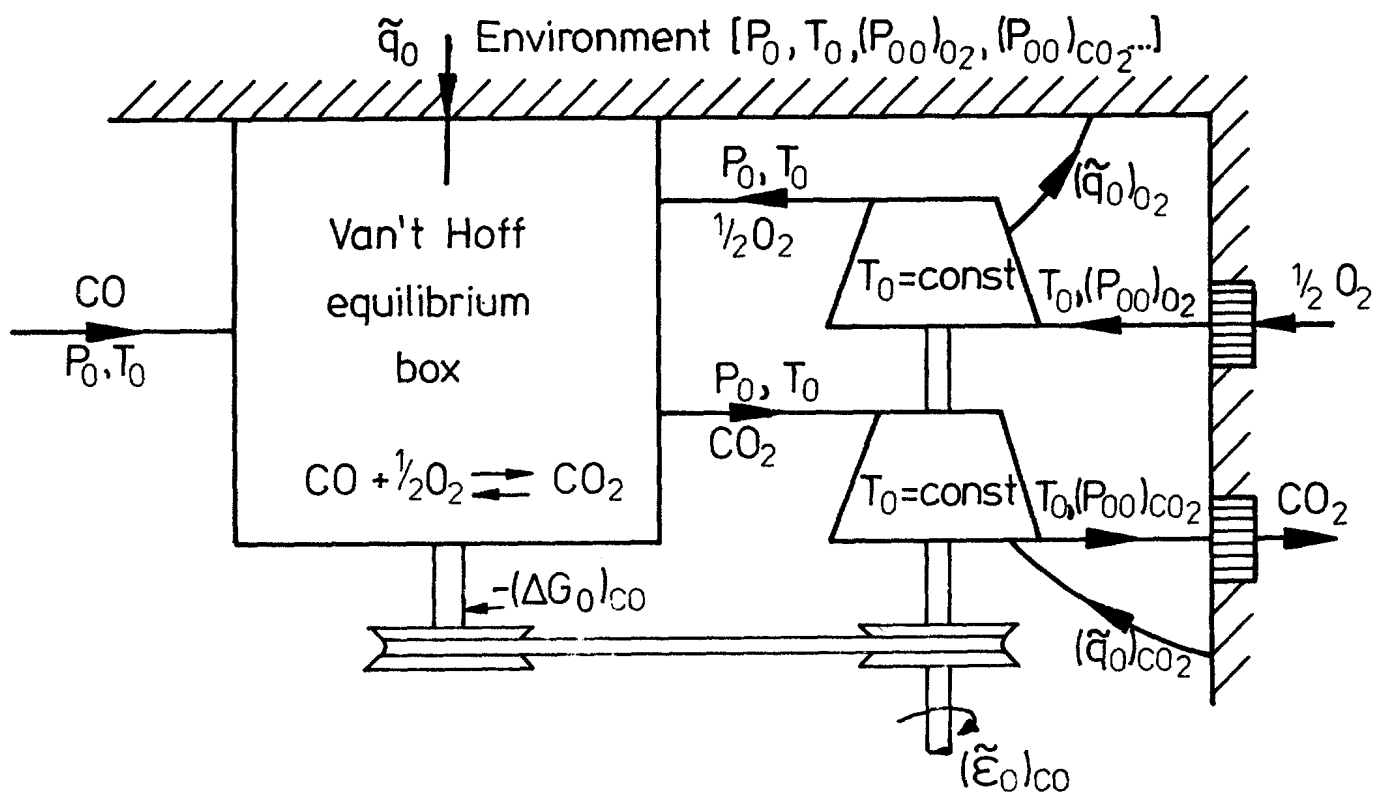


**EXERGIA CHIMICA**

Chemical elements with gaseous reference substances.  
 ( $T^0 = 298.15 \text{ K}$ ,  $P^0 = 1.013 \text{ 25 bar}$ .)

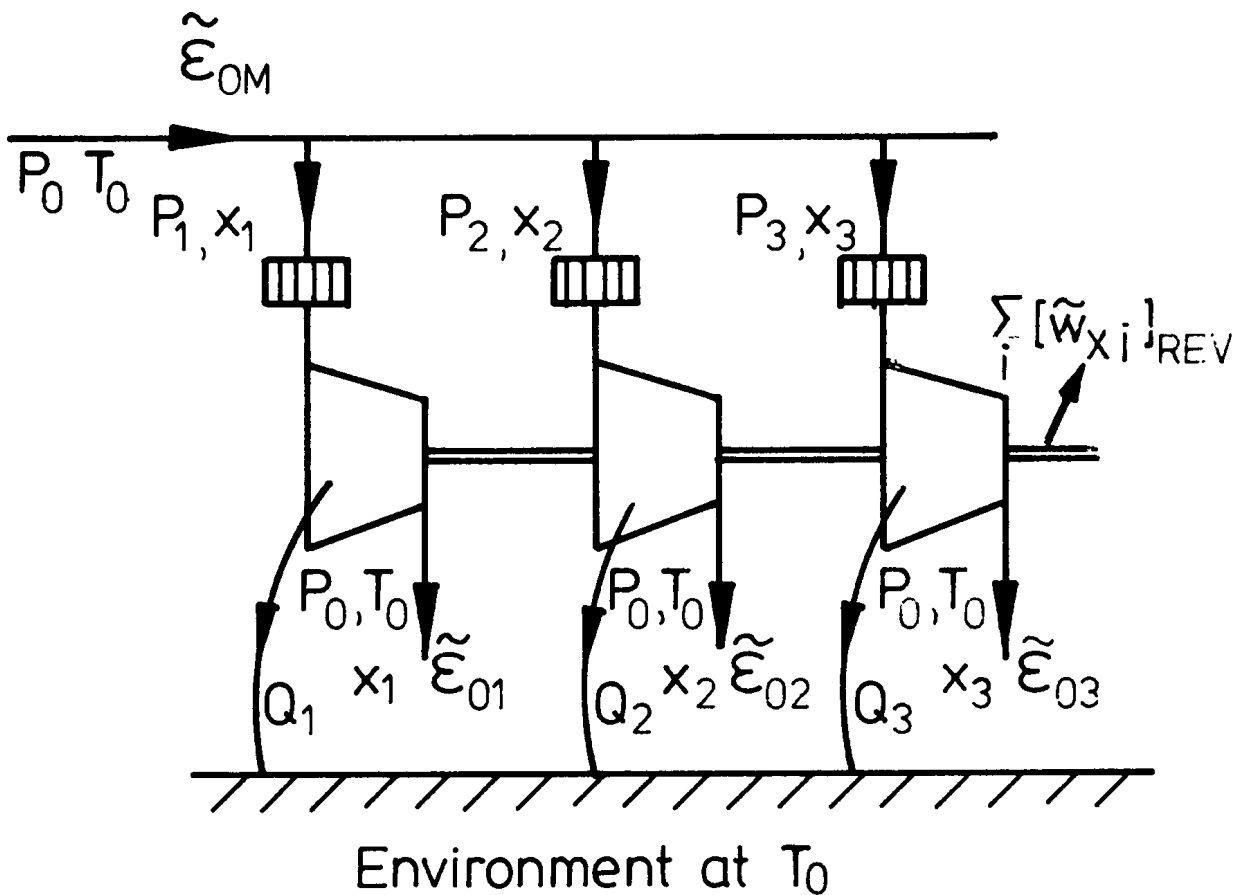
Reference substances

Chemical element	Chemical symbol	Mole fraction in dry air	Standard partial pressure in the environment $P_i^{00}/\text{bar}$	$-\tilde{R}T^0 \ln P_i^{00}/P^0$ kJ/kmol	Reference reaction
Ar	Ar	0.009 33	0.009 07	11 690	Ar $\rightarrow$ Ar
C	CO <sub>2</sub>	0.000 3	0.000 294	20 170	C + O <sub>2</sub> $\rightarrow$ CO <sub>2</sub>
D	D <sub>2</sub> O g	—	0.000 001 37	33 500	D + $\frac{1}{4}$ O <sub>2</sub> $\rightarrow$ $\frac{1}{2}$ D <sub>2</sub> O
H	H <sub>2</sub> O g	—	0.008 8	11 760	H + $\frac{1}{4}$ O <sub>2</sub> $\rightarrow$ $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O
He	He	0.000 005	0.000 004 9	30 360	He $\rightarrow$ He
Kr	Kr	0.000 001	0.000 000 98	34 320	Kr $\rightarrow$ Kr
N	N <sub>2</sub>	0.780 3	0.758 3	720	N $\rightarrow$ $\frac{1}{2}$ N <sub>2</sub>
Ne	Ne	0.000 018	0.000 017 7	27 150	Ne $\rightarrow$ Ne
O	O <sub>2</sub>	0.209 9	0.204 0	3 970	O $\rightarrow$ $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub>
Xe	Xe	0.000 000 09	0.000 000 088	40 300	Xe $\rightarrow$ Xe



A reversible device for determining the chemical exergy of carbon monoxide.

## Exergia chimica di una miscela di gas perfetti



## Exergia chimica dei combustibili industriali

Typical values of  $\varphi$  for some industrial fuels and other combustible substances

Fuel	$\varphi = \varepsilon^0 / (\text{NCV})^0$
Coke	1.05
Different types of coal	1.06–1.10
Peat	1.16
Wood	1.15–1.30
Different fuel oils and petrol	1.04–1.08
Natural gas	$1.04 \pm 0.5\%$
Coal gas	$1.00 \pm 1\%$
Blast furnace gas	$0.98 \pm 1\%$
Hydrogen	0.985
Carbon monoxide	0.973
Sulphur (rhombic)	2.017

**ESPRESSIONE DEL MASSIMO LAVORO DI UNA REAZIONE CHIMICA**

$$[W_x]_{MAX} = -\Delta G^0 = -(G_P^0 - G_R^0) = G_R^0 - G_P^0$$

**ESPRESSIONE DEL LAVORO MOLARE REVERSIBILE A TEMPERATURA COSTANTE**

$$P\tilde{v} = \tilde{R}T = \text{cost} \quad d(P\tilde{v}) = 0 \quad P d\tilde{v} + \tilde{v} dP = 0 \quad P d\tilde{v} = -\tilde{v} dP \quad \delta\tilde{w} = \delta\tilde{w}_x$$

$$\tilde{w} = \tilde{w}_x = -\int_{P_1}^{P_2} \tilde{v} dP = -\int_{P_1}^{P_2} \tilde{R}T \frac{dP}{P} = -\tilde{R}T \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -\tilde{R}T \ln \frac{P_2}{P_1}$$

**ESPRESSIONE DEL LAVORO MASSICO REVERSIBILE A TEMPERATURA COSTANTE**

$$Pv = RT = \text{cost} \quad d(Pv) = 0 \quad P dv + v dP = 0 \quad P dv = -v dP \quad \delta w = \delta w_x$$

$$w = w_x = -\int_{P_1}^{P_2} v dP = -\int_{P_1}^{P_2} RT \frac{dP}{P} = -RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

**BILANCIO DELL'ENERGIA (LEGGE DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA)****Regione di controllo (sistema aperto)**

SFEE (Steady Flow Energy Equation), che in caso di una sola sezione di ingresso ed una sola sezione di uscita si può scrivere, in termini massici:

$$\sum_r^{TER} q_r - w_x = (h_e - h_i) + \frac{1}{2}(C_e^2 - C_i^2) + g(Z_e - Z_i)$$

**BILANCIO DELL'EXERGIA (LEGGE DI DEGRADAZIONE DELL'ENERGIA)****Regione di controllo (sistema aperto)**

$$\dot{E}_i + \dot{E}^Q = \dot{E}_e + \dot{W}_x + \dot{I}$$

Da impiegare per il calcolo del flusso di irreversibilità  $\dot{I}$  essenzialmente in presenza di:

- processi chimici
- scambi di materia con l'ambiente

**LEGGE DI GOUY – STODOLA**

$$I = T_0 \Pi \quad \text{con} \quad \Pi = (\Delta S)_{ISOL}$$

$$\dot{I} = T_0 \dot{\Pi} \quad \text{con} \quad \dot{\Pi} = (\Delta \dot{S})_{ISOL}$$

$$i = T_0 \pi \quad \text{con} \quad \pi = (\Delta s)_{ISOL} \quad \text{e dove è} \quad i = \frac{I}{m} = \frac{\dot{I}}{\dot{m}}$$

Da impiegare per il calcolo delle irreversibilità in presenza di processi puramente fisici.

## CRITERI DI PRESTAZIONE

### Rendimento exergetico

Potendo scrivere, in forma generalizzata, il desiderato output espresso in termini exergetici:

$$\sum \Delta \dot{E}_{OUT}$$

e potendo scrivere, in forma generalizzata, il necessario input espresso in termini exergetici:

$$\sum \Delta \dot{E}_{IN}$$

si ha la seguente espressione del bilancio exergetico:  $\sum \Delta \dot{E}_{OUT} = \sum \Delta \dot{E}_{IN} - \dot{I}$

e si possono pertanto scrivere le seguenti espressioni del rendimento exergetico  $\psi$ :

$$\psi = \frac{\sum \Delta \dot{E}_{OUT}}{\sum \Delta \dot{E}_{IN}} \quad \text{e} \quad \psi = 1 - \frac{\dot{I}}{\sum \Delta \dot{E}_{IN}}$$

### Difetto di rendimento

Per un sistema suddiviso in N sottoregioni è:

$$\dot{I} = \sum_{i=1}^N \dot{I}_i$$

e quindi il rendimento exergetico può essere scritto:

$$\psi = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N \dot{I}_i}{\sum \Delta \dot{E}_{IN}} = 1 - \sum_{i=1}^N \frac{\dot{I}_i}{\sum \Delta \dot{E}_{IN}}$$

e definendo il difetto di rendimento  $\delta_i$  per la generica sottoregione:

$$\delta_i = \frac{\dot{I}_i}{\sum \Delta \dot{E}_{IN}}$$

si ha:

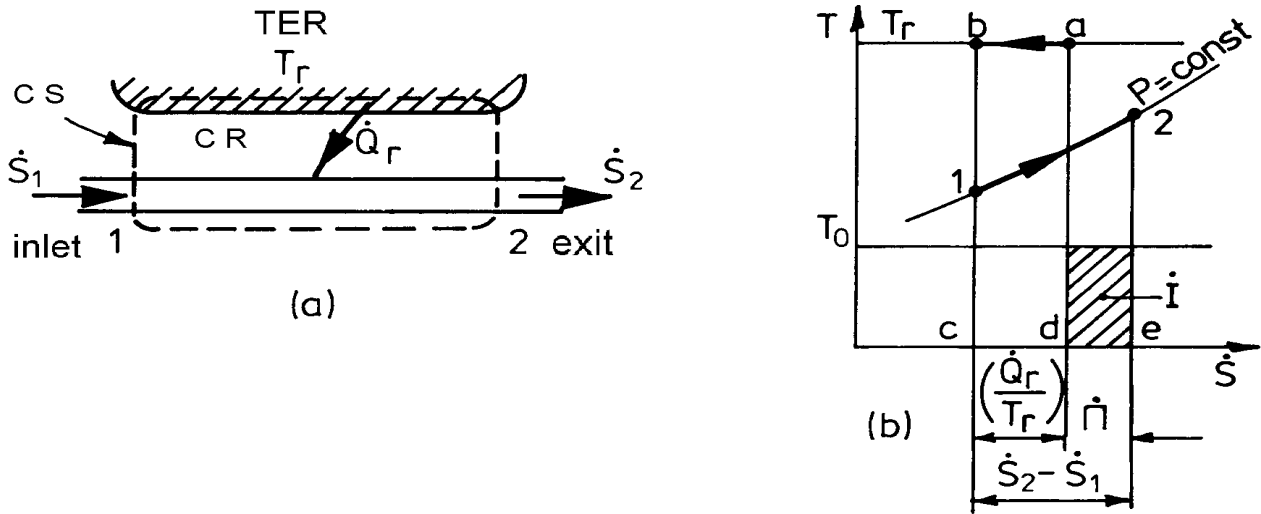
$$\psi = 1 - \sum_{i=1}^N \delta_i$$

da cui discende il seguente bilancio di coefficienti di prestazione:

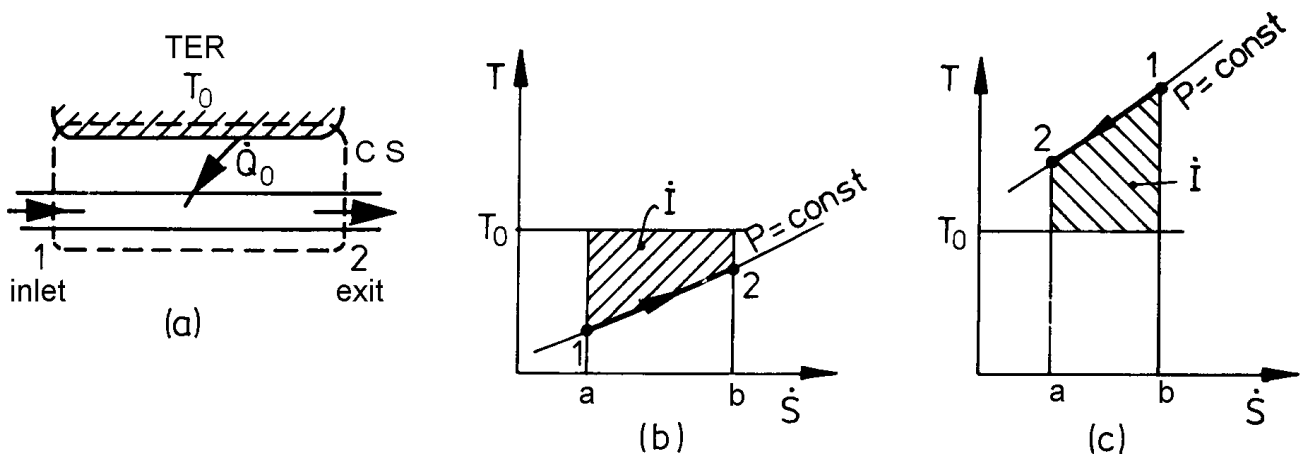
$$\psi + \sum_{i=1}^N \delta_i = 1$$

**VALUTAZIONE DEL FLUSSO DI IRREVERSIBILITÀ**

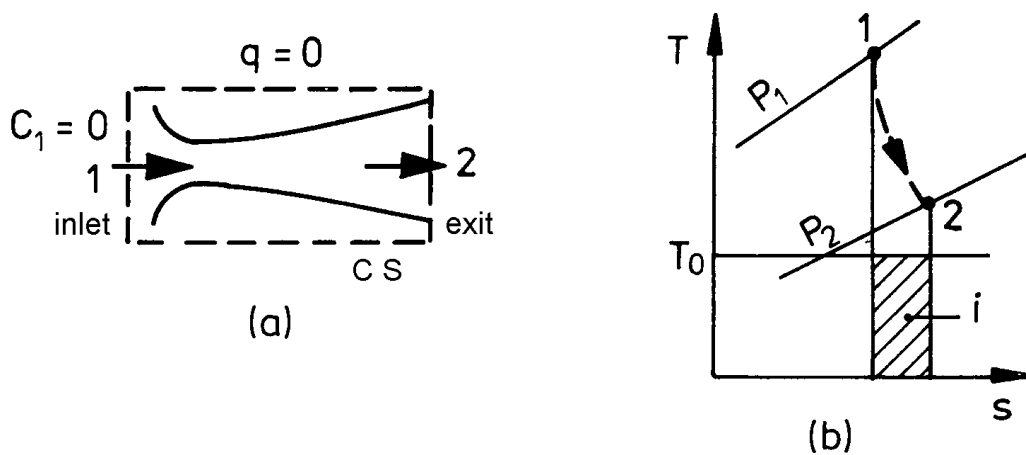
*1) Riscaldamento a pressione costante e in assenza di attriti*



*2) Scambi termici con l'ambiente a pressione costante e in assenza di attriti*



*3) Espansione in un ugello adiabatico in presenza di attriti*

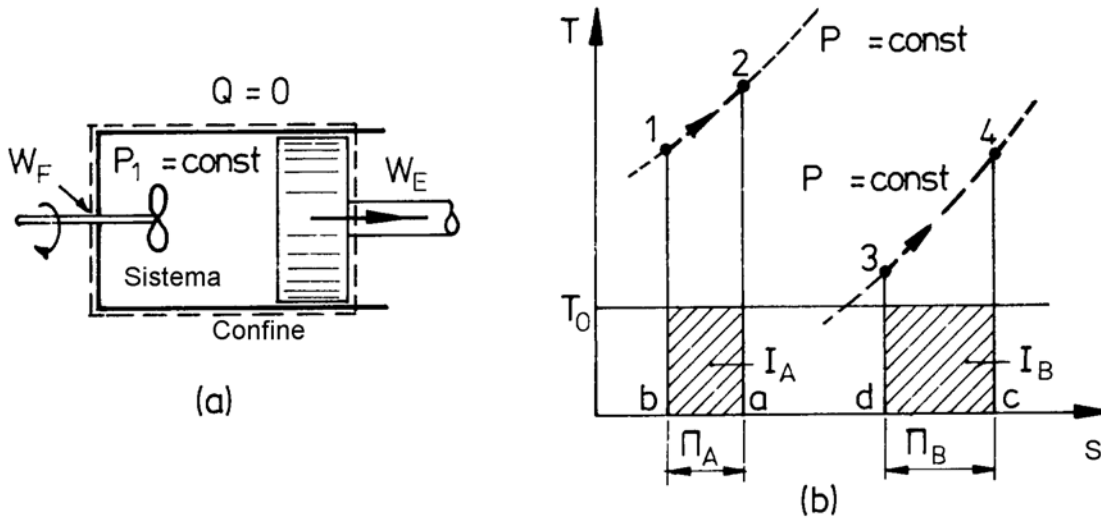




**VALUTAZIONE DELLE IRREVERSIBILITÀ**

**Applicazione ad un sistema chiuso**

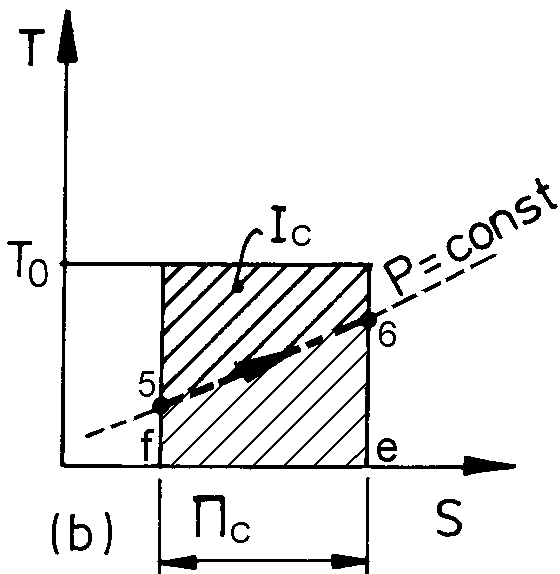
*Dissipazione viscosa di lavoro mediante agitatore meccanico*



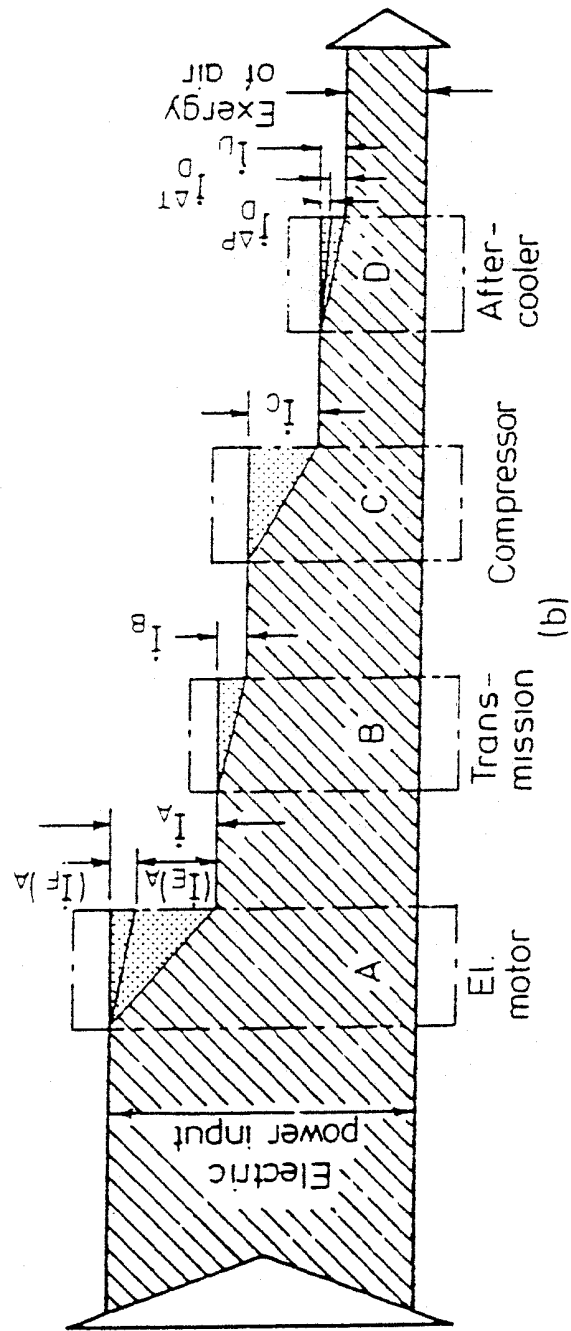
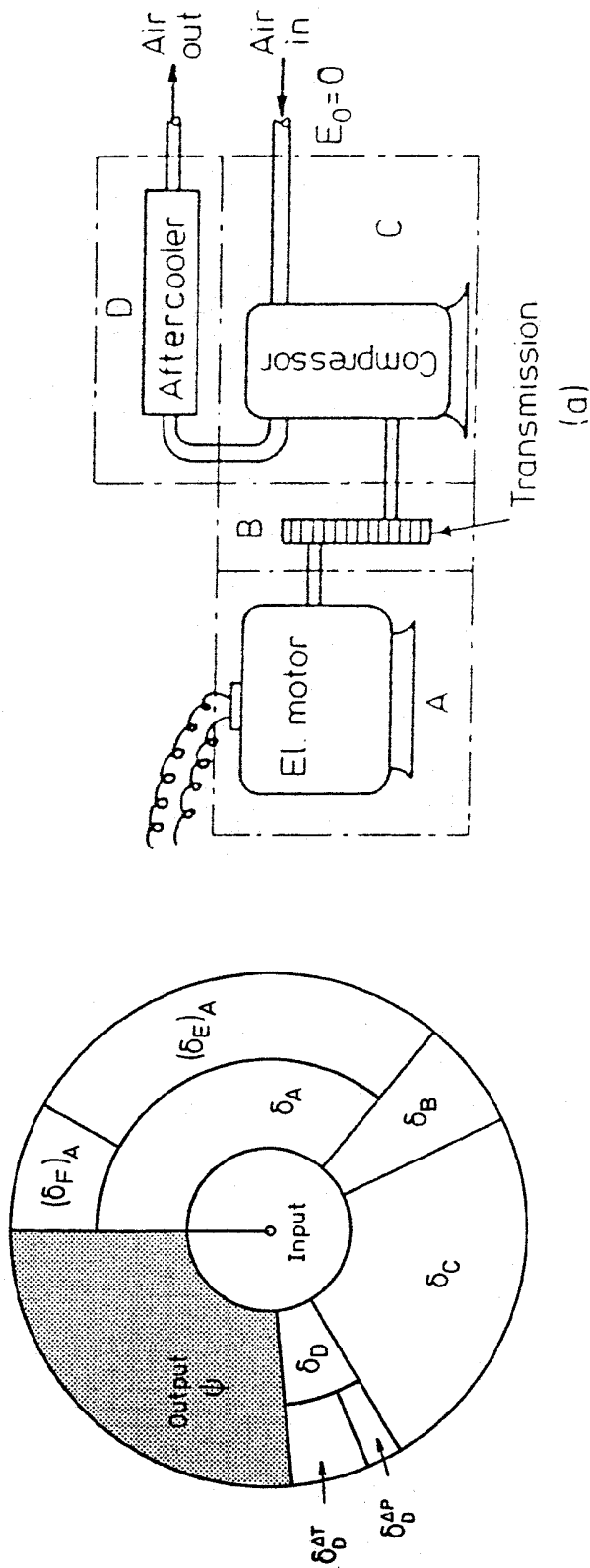
Caso A) Temperatura del fluido superiore alla temperatura ambiente.

Caso B) Temperatura del fluido superiore alla temperatura ambiente, ma inferiore rispetto al caso A.

Caso C) Temperatura del fluido inferiore alla temperatura ambiente.  
La fig. (b) diviene in questo caso la seguente:

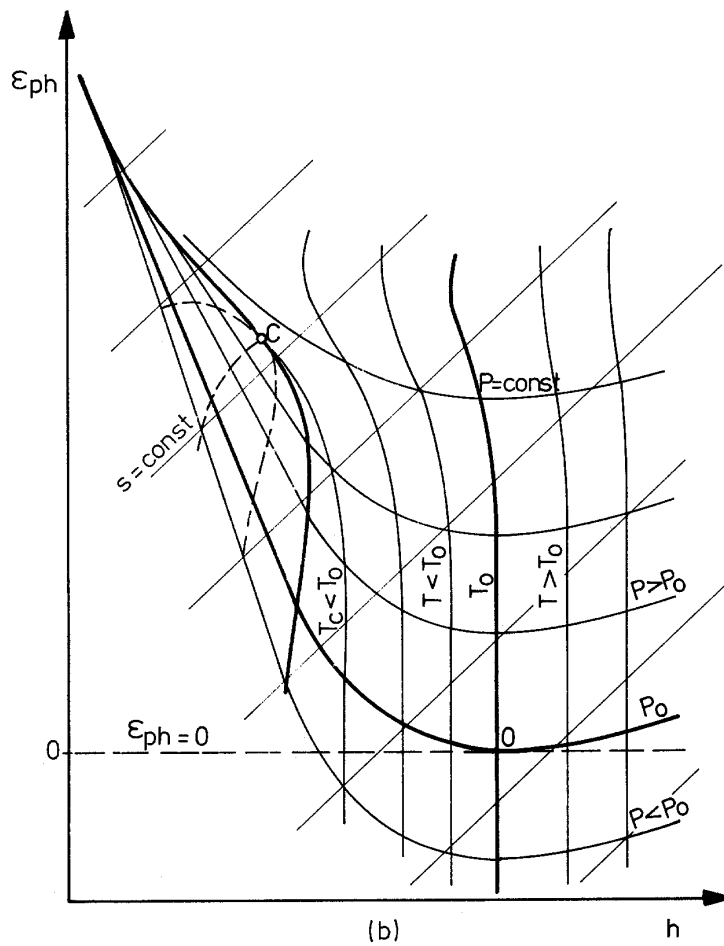
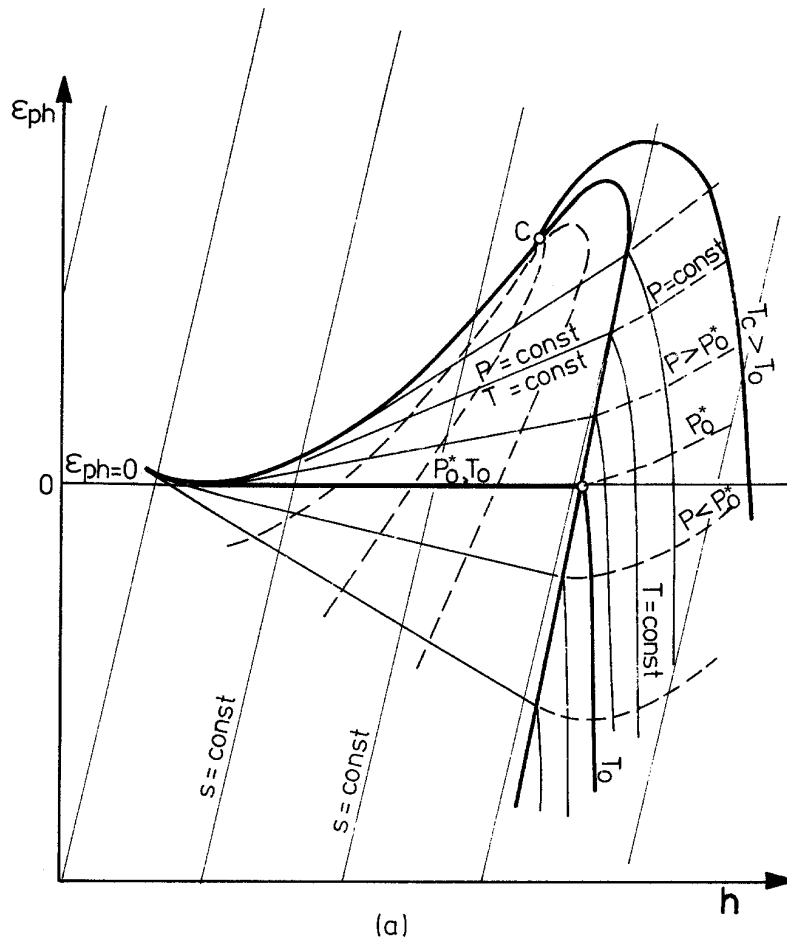


DIAGRAMMI DI SANKEY E DI GRASSMANN



Grassmann diagram for a single-stage air compressor plant.

**PIANO TERMODINAMICO: EXERGIA FISICA – ENTALPIA**



**INDICE**

Frontespizio .....	1
Reversibilità e irreversibilità.....	2
Processi irreversibili .....	3
Calcolo delle irreversibilità.....	4
Produzione di entropia in un sistema chiuso .....	5
Produzione di entropia in una regione di controllo .....	5
Massimo lavoro ottenibile da un sistema in combinazione con un TER.....	6
Massimo lavoro di una reazione chimica .....	6
Classificazione delle forme di energia.....	7
Exergia associata ad un trasferimento di lavoro .....	9
Exergia associata ad un trasferimento di calore .....	9
Exergia associata ad un flusso stazionario di materia .....	9
Exergia fisica .....	10
Exergia chimica .....	12
Exergia chimica di una miscela di gas perfetti .....	13
Exergia chimica dei combustibili industriali .....	13
Espressione del massimo lavoro di una reazione chimica .....	14
Espressione del lavoro molare reversibile a temperatura costante .....	14
Espressione del lavoro massico reversibile a temperatura costante .....	14
Bilancio dell'energia (legge di conservazione dell'energia) .....	14
Bilancio dell'exergia (legge di degradazione dell'energia).....	14
Legge di Gouy-Stodola.....	14
Criteri di prestazione.....	15
Valutazione del flusso di irreversibilità .....	16
Valutazione delle irreversibilità.....	17
Diagrammi di Sankey e di Grassmann .....	18
Piano termodinamico: exergia fisica – entalpia .....	19
Indice .....	20