

Entropia, Cambiamenti di stato, Potere calorifico dei combustibili.

INDICE della lezione del 26/03/2014:

Entropia.....	1
Cambiamenti di stato.....	6
Calore latente.....	8
Potere calorifico dei combustibili.....	10

Entropia:

Dato un sistema dotato di una propria temperatura, al quale viene data una certa quantità di calore, questo apporto di calore porta ad un aumento dell'Entropia (**S**) di una quantità pari a:

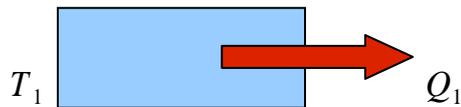
$$\Delta S = Q/T \quad (1)$$



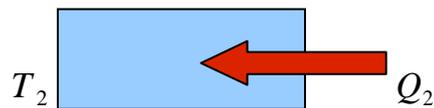
La definizione dell'entropia come misura del disordine, che deriva dagli studi di Fermi a livello di strutture subatomiche, risulta fuorviante se applicata alla termodinamica.

La variazione di entropia può essere positiva o negativa. In particolare risulta positiva quando il sistema riceve calore, negativa quando lo cede.

Le applicazioni di questo concetto nascono quando esiste più di un sistema, ad esempio nelle macchine cicliche che operano tra due serbatoi (pompe di calore, macchine a vapore, impianti di energia termoelettrici):



$$\Delta S_1 = -Q_1 / T_1 \quad (2)$$

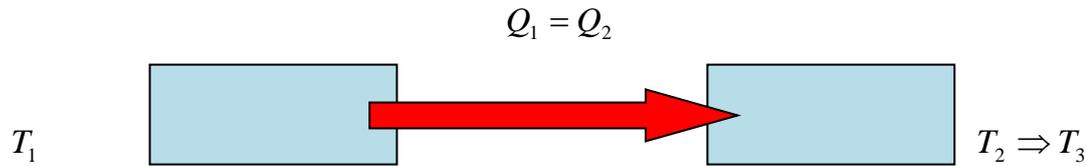


$$\Delta S_2 = +Q_2 / T_2 \quad (3)$$

Poniamo $T_1 > T_2$,

Mettendo i due sistemi direttamente a contatto (senza macchina cicla interposta fra i due serbatoi di calore), il calore ceduto dal serbatoio 1 (a T_1) viene acquisito dal serbatoio 2 (a T_2).

Ogni volta che prendo calore da un serbatoio caldo e lo trasferisco ad uno freddo diminuisco l'Entropia di uno e aumento quella dell'altro.



$$\Delta S_1 = -Q_1/T_1 \quad (4)$$

$$\Delta S_2 = +Q_1/T_2 \quad (5)$$

$$T_1 > T_2 \Rightarrow |\Delta S_1| < |\Delta S_2| \Rightarrow \Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0 \quad (6)$$

Abbiamo così dimostrato il TEOREMA DELL'AUMENTO DELL'ENTROPIA, il quale afferma che:

“ La variazione totale di Entropia (somma algebrica di tutte le variazioni singole) è sempre maggiore di 0”

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \dots + \Delta S_n > 0 \quad (7)$$

Questo teorema può essere considerato un altro modo per scrivere il secondo principio della termodinamica, al posto del teorema di Carnot.

ΔS_{tot} potrebbe essere uguale a 0 nel caso puramente teorico che le differenze di temperatura tra i corpi presi in esame fossero infinitamente piccole, tendenti allo zero, situazione che non è possibile nel mondo reale, perché corpi ad uguale temperatura non si scambiano calore.

Questo vuol dire che l'Entropia totale dell'universo continua a crescere inesorabilmente.

L'unità di misura dell'entropia, essendo essa un rapporto tra calore (**Q**) e temperatura (**T**) è J/K, che abbiamo già visto essere anche l'unità di misura della capacità termica (**C**).

Esiste, dunque, un legame fisico tra le due grandezze?

NO, in quanto la CAPACITA' TERMICA definita come rapporto tra Calore e variazione di Temperatura, è una caratteristica fisica intrinseca del sistema, e come tale risulta COSTANTE.

$$C = \frac{Q}{(T_3 - T_2)} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (8)$$

La Capacità Termica Specifica (**c**) è data dal rapporto tra Capacità Termica e Massa.

$$c = C/M \quad (9)$$

Essa si misura in J/kgK.

Possiamo inoltre individuare due diverse capacità termiche: quella a pressione costante (c_p) e quella a volume costante (c_v).

Può essere utile ricordare che:

$$c_{p,aria} = 1000 \text{ J/kgK}$$

$$c_{p,acqua} = 4187 \text{ J/kgK}$$

L'ENTROPIA, invece, è definita come rapporto tra Calore e Temperatura iniziale, per questo è una caratteristica del processo avvenuto, e come tale risulta VARIABILE.

$$S = Q/T \quad (10)$$

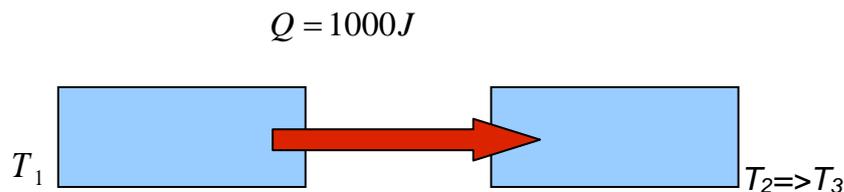
L'Entropia Specifica (s) è data dal rapporto tra Entropia e Massa e si misura in J/kgK.

$$s = S / M \quad (11)$$

Per questo motivo non ha senso confrontarle, pur avendo la medesima unità di misura.

Esercizio:

Consideriamo di avere un serbatoio di calore (capacità termica infinita, essendo un serbatoio) che cede calore ad un sistema avente massa M : 100 kg, a due temperature diverse $T_1 > T_2$ con la temperatura del primo (serbatoio) pari a 1500°C e la temperatura del secondo (sistema) pari a 20°C e che tra i due avvenga uno scambio di calore $Q = 1000\text{J}$



$M = 100 \text{ kg}$
 $T_1 = 1500^\circ\text{C} = 1773 \text{ K}$
 $T_2 = 20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$
 $Q = 1000 \text{ J}$

$$\Delta S_2 = +Q_1/T_2 = \frac{1000\text{J}}{293\text{K}} = 3.413\text{J/K} \quad (12)$$

$$\Delta s_2 = \Delta S_2/M = \frac{3.413\text{J/K}}{100\text{kg}} = 0.03413\text{J/kgK} \quad (13)$$

$$C(T_3 - T_2) = Q \quad (14)$$

$$C = Q / (T_3 - T_2) \quad (15)$$

A questo punto bisogna considerare il materiale contenuto nei serbatoi che compongono il sistema, per poter calcolare la Capacità Termica tramite la Capacità Termica Specifica (da ricercare nelle apposite tabelle).

Ad esempio, prendiamo in considerazione il caso dell'acqua:

$$T_3 - T_2 = \frac{Q}{Mc_{p,acqua}} = \frac{1000J}{100kg \cdot 4187J / kgK} = 0.0023^\circ C \quad (16)$$

E il caso dell'aria:

$$T_3 - T_2 = \frac{Q}{Mc_{p,aria}} = \frac{1000J}{100kg \cdot 1000J / kgK} = 0.01^\circ C \quad (17)$$

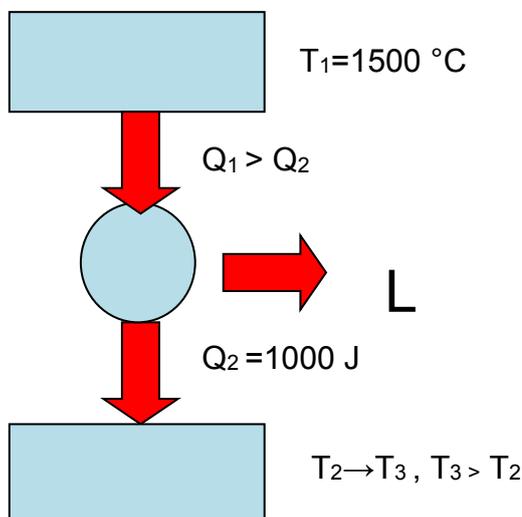
Possiamo esprimere l'aumento di temperatura sia in Kelvin che in Gradi Centigradi, essendo una differenza di Temperature.

Calcoliamo ora l'aumento di entropia complessivo:

$$\Delta S = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = \frac{1000}{293} - \frac{1000}{1773} = 2.84895 \quad J / K \quad (8)$$

Possiamo considerare, dunque, l'aumento di Entropia come degradazione, spreco di utilità dell'universo, e quindi come spreco di energia nobile o calore che potrebbe essere convertito in lavoro. L'ideale sarebbe, quindi, cercare di far avvenire processi che abbiano un basso aumento di Entropia, avvicinandosi così al limite posto dal Teorema di Carnot di ottimale sfruttamento dell'energia.

Per far questo inseriamo in mezzo al serbatoio ed al sistema di massa finita precedentemente considerati una macchina ciclica che produce lavoro.



Sapendo che:

$$Q_1 = Q_2 + L \quad (18)$$

Quindi:

$$L = Q_1 - Q_2 \quad (19)$$

E che:

$$L = \varepsilon_c \cdot Q_1 \quad (20)$$

Dove ε_c è il coefficiente economico di Carnot, possiamo ricavare che:

$$\varepsilon_c = L/Q_1 = \frac{(Q_1 - Q_2)}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{293}{1773} = 0.834743 \quad (21)$$

$$Q_1 = 1000J + (0.834 \cdot Q_1) = \frac{1000J}{(1 - 0.834)} = 6051.19 \quad J \quad (22)$$

$$L = Q_1 - Q_2 = 6051J - 1000J = 5051J \quad (23)$$

$$\Delta S_2 = +Q_2 / T_2 = \frac{1000}{293} = 3.413J / K \quad (24)$$

$$\Delta S_1 = -Q_1 / T_1 = -\frac{6051.19}{1773} = -3.413J / K \quad (25)$$

nel caso ideale preso in esame, abbiamo fatto tendere a 0 ΔS_{tot} avvicinandoci al limite termodinamico definito dal Teorema di Carnot .

Scaldare acqua a basse temperature utilizzando sorgenti di calore a temperature molto alte è dunque uno spreco di lavoro potenziale, in un processo irreversibile di crescita dell'Entropia dell'universo.

Le implicazioni di questi concetti sono state analizzate dal fisico, chimico e filosofo Ilya Prigogine.

Cambiamenti di stato:

La fisica tecnica si occupa in particolare dei passaggi della materia da liquido a solido (nella parte riguardante le industrie alimentari e gli impianti di refrigerazione) e da liquido a vapore (per quanto concerne gli impianti termotecnici).

Importante è chiamare con il loro nome i cambiamenti di stato, conoscendo la differenza tra le diverse definizioni:

- LIQUIDO ► VAPORE : VAPORIZZAZIONE che può essere distinta in:
 - EVAPORAZIONE: è il passaggio dallo stato liquido allo stato di vapore che avviene in superficie, ovvero sul pelo libero dell'acqua.
 - EBOLLIZIONE: è il passaggio dallo stato liquido allo stato di vapore che avviene nell'intero volume del liquido.

- VAPORE ► LIQUIDO :
 - CONDENSAZIONE: è il passaggio dallo stato di vapore allo stato liquido che avviene in superficie
 - LIQUEFAZIONE: è il passaggio dallo stato di vapore allo stato liquido che avviene nell'intero volume del liquido, poco comune per l'acqua, avviene in altri gas (ad esempio la CO₂) con l'aumento della pressione.

- SOLIDO ► LIQUIDO : FUSIONE

- LIQUIDO ► SOLIDO :
 - CONGELAMENTO: è il passaggio dallo stato liquido a quello solido che avviene per l'acqua
 - SOLIDIFICAZIONE: è il passaggio dallo stato liquido a quello solido che avviene per le altre sostanze

- SOLIDO ► VAPORE : SUBLIMAZIONE
- VAPORE ► SOLIDO : BRINAMENTO

In effetti il fenomeno della condensazione del vapore può essere considerato uno dei principali elementi critici nella vita delle costruzioni, in quanto provoca diversi tipi di danni alle strutture.

Particolarmente pericoloso risulta il fenomeno della condensazione nel caso in cui avvenga su superfici interstiziali e non su superfici esterne, in quanto può compromettere gravemente le strutture provocando casi di sfondellamento dei solai (Il vapore condensato si accumula negli interstizi facendo ammalorare il laterizio che cede nei suoi strati inferiori staccandosi insieme all'intonaco. Molto frequente in edifici caratterizzati dalla presenza di un alto numero di persone o animali, quali scuole o stalle) sulle superfici orizzontali.



Fig.1 - Esempio di sfondellamento di solai.

Frequente anche il distacco dell'intonaco della facciata sulle superfici verticali, favorito dall'utilizzo di intonaci idrorepellenti e impermeabili che non permettono al vapore di uscire dal pacchetto murario.

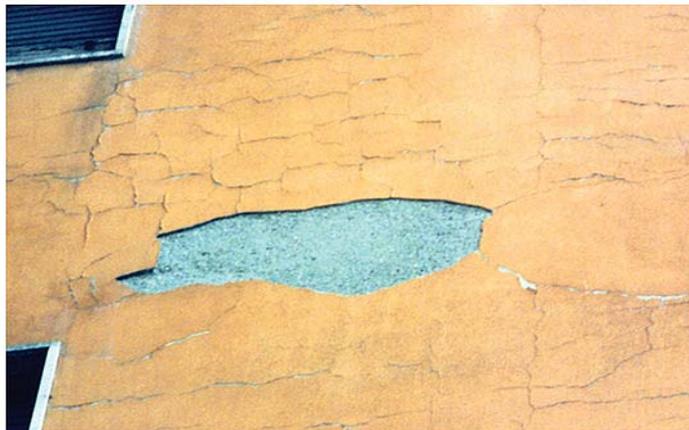


Fig.2 - Esempio di distacco dell'intonaco della facciata.

L'umidità interna ad un edificio è sempre superiore a quella esterna, anche nel caso in cui fuori piova. Questo ci permette di dire che il vapore tende sempre ad uscire dagli edifici perché spinto dalla differenza di pressione parziale del vapore.

I cambiamenti di stato avvengono a temperatura costante, come si può leggere dal grafico seguente relativo ai cambiamenti di stato dell'acqua. Consideriamo di avere del ghiaccio a -40°C , la sua capacità termica specifica ($c_g = 2090 \text{ J/kgK}$) è circa la metà di quella dell'acqua allo stato liquido ($c_a = 4187 \text{ J/kgK}$) e poco superiore a quella del vapore ($c_{pv} = 1940 \text{ J/kgK}$).

La temperatura del ghiaccio salirà da -40°C fino a 0°C in modo lineare, ma, giunta a 0°C essa rimarrà costante per un certo periodo, ovvero per il tempo necessario a far sì che tutto il ghiaccio si fonda in acqua allo stato liquido. A questo punto la temperatura ricomincerà a salire fino ad arrivare a 100°C , il punto nel quale inizia la vaporizzazione dell'acqua, e rimarrà costante fino a quando tutto il liquido non sarà diventato vapore, per poi subire un ulteriore incremento.

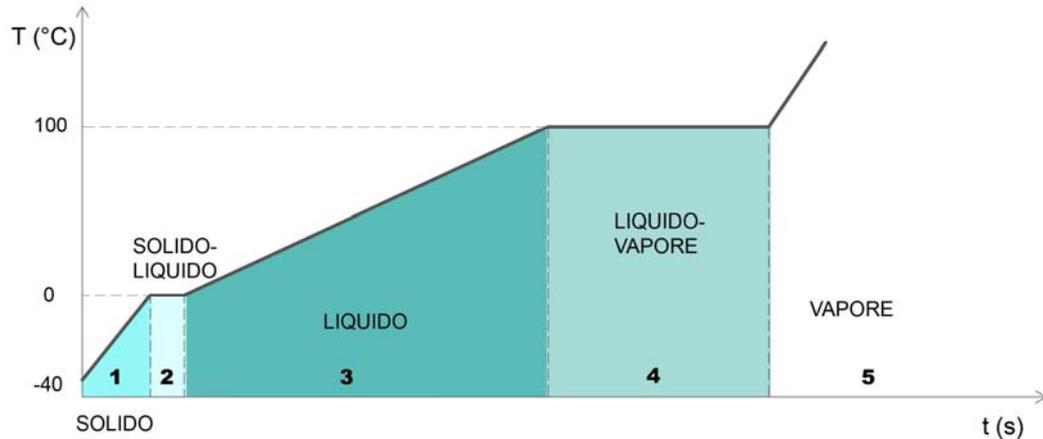


Fig.3 – Grafico dei cambiamenti di fase dell'acqua

Possiamo quindi distinguere il grafico dei cambiamenti di stato dell'acqua in cinque tratti, dei quali tre MONOFASE, ovvero che vedono tutto il volume della sostanza in un medesimo stato, e due BIFASE, nei quali la sostanza sta cambiando il proprio stato, quindi convivono due forme differenti.

Nei tratti MONOFASE (1-3-5) la sostanza assume capacità termiche specifiche, in particolare per l'acqua:

- tratto 1, SOLIDO : $c_g = 2090 \text{ J/kgK}$
- tratto 3, LIQUIDO: $c_a = 4187 \text{ J/kgK}$
- tratto 5, VAPORE: $c_{pv} = 1900 \text{ J/kgK}$

Nei CAMBIAMENTI DI FASE, ovvero nei tratti 2 (FUSIONE) e 4 (VAPORIZZAZIONE), non è possibile definire una Capacità Termica Specifica, sarebbe infinita usando la formula, essendo la variazione di temperatura pari a zero, ma non avrebbe senso considerarla tale.

Possiamo inoltre notare come, percorrendo il grafico al contrario, dallo stato di vapore a quello solido, il passaggio da vapore a stato liquido (tratto 4) possa essere individuato come tratto di CONDENSAZIONE, mentre quello da liquido a solido (tratto 2) come tratto di SOLIDIFICAZIONE.

Il calore latente:

Definiamo CALORE LATENTE la quantità di calore necessaria a far avvenire un cambiamento di stato.

In particolare, CALORE LATENTE DI FUSIONE la quantità di calore necessaria affinché avvenga il cambiamento di stato da solido a liquido e CALORE LATENTE DI VAPORIZZAZIONE quella necessaria per il passaggio da liquido a vapore. Tali valori sono uguali in modulo, ma contrari, rispettivamente al CALORE LATENTE DI SOLIDIFICAZIONE (liquido-> solido) e al CALORE LATENTE DI CONDENSAZIONE (vapore->solido) liberati dall'acqua durante tali processi.

L'apporto o la cessione di queste quantità di calore può avvenire sia in maniera spontanea che indotta (ad esempio l'acqua per diventare ghiaccio cede calore in modo forzato se messa in una macchina frigorifera).

Il calore latente cambia a seconda della temperatura alla quale avviene il relativo cambiamento di stato. Ad esempio nel caso di fusione a 0°C esso risulta essere 333 kJ/kg, mentre nel caso della vaporizzazione a 100°C è 2272 kJ/kg. La vaporizzazione, però, avviene anche a temperature ben più basse (pensiamo all'acqua calda della doccia, o al vapore emesso con il respiro), alle quali il valore del calore latente è diverso da quelli precedentemente indicati.

È importante tenere presente che non può esserci cambiamento di stato senza scambio di energia, dunque si possono controllare tali cambiamenti influenzando i flussi energetici.

Potere calorifico dei combustibili:

Quando un combustibile brucia in presenza di ossigeno, avviene una reazione chimica tra le sostanze ossidabili presenti in esso, che dà luogo a biossido di carbonio (CO_2) e acqua sotto forma di gas (H_2O). Il biossido di carbonio, al contrario del monossido di carbonio (CO) che deriva dalla combustione in mancanza di ossigeno ed è altamente tossico, è un gas atossico e non inquinante, già presente nel normale ciclo naturale, così come, d'altra parte, l'acqua.

Questo processo dà luogo ad un problema energetico: l'acqua si libera sotto forma gassosa, ma poi torna allo stato liquido, mettendo in gioco una gran quantità di energia che potrebbe essere sfruttata per non sprecarla.

PROCESSO DI COMBUSTIONE DEL METANO

Nel processo di combustione del metano, i fumi caldi escono a 1500°C , composti da CO_2 (10%), H_2O (10%) e Azoto N_2 (80%)
All'inizio la temperatura scende perché recupero calore dai fumi caldi che hanno una gran quantità di Exergia, ma arrivati alla temperatura di rugiada la pendenza della retta diventa più dolce, poiché il cambiamento di stato da vapore a liquido rilascia calore che può essere sfruttato. A temperatura ambiente il processo si ferma, poiché non essendoci più differenza di temperatura con l'ambiente esterno, anche gli scambi di calore cessano di avere luogo.

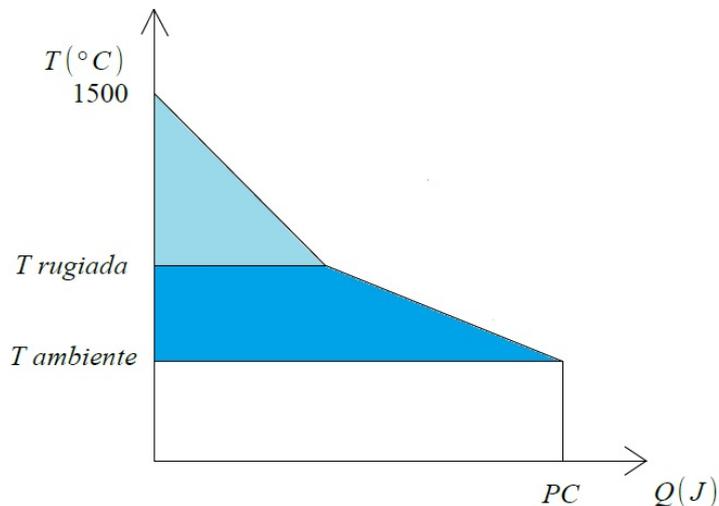


Fig.4 - Grafico del raffreddamento dei fumi derivati dalla combustione.

Il POTERE CALORIFICO per il metano è 55.5 MJ/kg , un valore molto alto, secondo solo a quello dell'idrogeno che, però, non si trova in natura come elemento isolato e andrebbe prodotto con uno spreco di energia maggiore rispetto al guadagno ottenuto.

Definiamo il POTERE CALORIFICO come la quantità di energia che si libera bruciando e poi raffreddando una sostanza fino a temperatura ambiente.

Esso viene inoltre distinto in: POTERE CALORIFICO INFERIORE (PC_i), che non considera il calore latente messo in campo dal cambiamento di stato.

E POTERE CALORIFICO SUPERIORE (PC_s), che considera anche il calore latente di condensazione dei fumi di combustione.

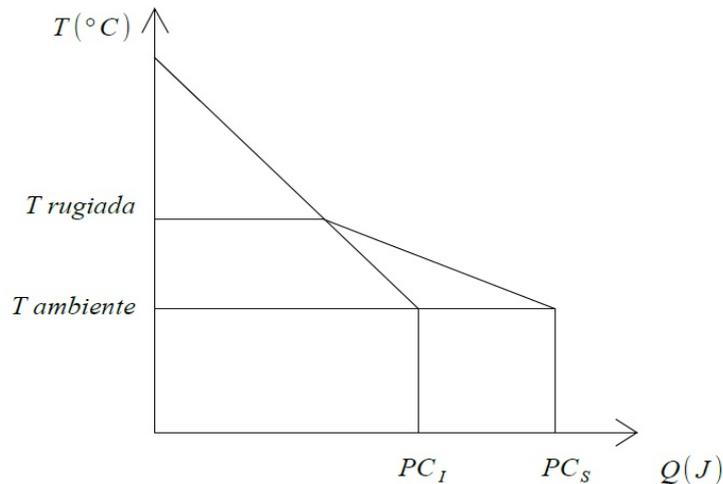


Fig.5 - Confronto tra i valori di PC_i e PC_s

$PC_i < PC_s$, e la differenza tra i due valori è tanto maggiore quanto maggiore è la percentuale d'acqua prodotta dalla combustione.

Nel Metano l'incremento è più del 10% ($PC_s = 55,50$ e $PC_i = 50,0$), in un olio combustibile, invece, è alta la presenza di carbonio e bassa quella di idrogeno, quindi la differenza tra i due valori è piccola.

Possiamo, dunque, ad esempio calcolare il rendimento di una caldaia come il rapporto tra il salto d'Entalpia ($H_2 - H_1$, dove con Entalpia H si intende la somma tra l'Energia Interna U e il prodotto $p \cdot V$) dell'acqua che sta venendo riscaldata e il potere calorifico inferiore, il quale risulta, nelle caldaie tradizionali ad alte prestazioni, attorno al 92%.

Nelle caldaie a condensazione, invece, condensando (almeno in buona parte) il vapore prodotto dalla combustione del metano, si cerca di recuperare la distanza tra il valore di PC_i e quello di PC_s abbassando la temperatura dei fumi fino a $35-40^{\circ}C$ e recuperando così una quota di energia. Questo porta a quello che potrebbe sembrare un paradosso, ovvero al raggiungimento di rendimenti superiori al 100% (fino a 109% circa), poiché il PC_s è circa il 111% del PC_i , ma la norma continua a imporre di calcolare il rendimento basandosi sul potere calorifico inferiore anche nel caso di caldaie a condensazione.

La legge in passato, per contrastare lo smog, imponeva una temperatura dei fumi non inferiore a $180^{\circ}C$ per impedire che le sostanze inquinanti si accumulassero nelle vicinanze della città, disperdendosi invece su un'area più ampia a causa delle maggiori quote che la leggerezza causata dalle alte temperature permetteva loro di raggiungere. Attualmente il passaggio dal carbone e dagli oli combustibili al metano, che rilascia "scarti puliti" ha eliminato il problema.

TABELLA DEI VALORI DI POTERE CALORIFICO DI ALCUNE SOSTANZE:

Potere calorifico di alcuni vettori	Potere calorifico superiore $\Delta_c H_s^\circ$			Potere calorifico inferiore $\Delta_c H_i^\circ$		
	MJ/kg	MJ/Nm ³	MJ/Sm ³	MJ/kg	MJ/Nm ³	MJ/Sm ³
Biossido di uranio arricchito al 3 %^[1]	2 070 000	-	-	2 070 000	-	-
Mais	-	-	-	22,3	-	-
Legna secca^[2] (umidità < 15 %)	18,5 ^[3]	-	-	17 ^[4]	-	-
Lignina	25,5	-	-	-	-	-
Cellulosa	17,8	-	-	-	-	-
Resina vegetale	35,8	-	-	-	-	-
Torba secca	-	-	-	13	-	-
Torba umida	-	-	-	6	-	-
Carbone	-	-	-	33,5	-	-
Grafite	32,65	-	-	32,808	-	-
Gas d'altoforno	-	-	-	32,0	-	-
Gas illuminante	-	19,7	-	-	17,5	-
Coke	-	-	-	34,2	-	-
Olio combustibile	-	-	-	41,3 ^[5]	-	-
Nafta	-	-	-	40,2	-	-
Gasolio	47,3 ^[5]	38,4	-	44,4	36,3	-
Cherosene	46,2 ^[5]	-	-	43,5	-	-
Benzina	46,0	-	-	43,6	-	-
Gas di petrolio liquefatto (GPL)	-	-	-	46,1	-	113
Gas naturale	54	-	-	47,7	-	34,54
Benzene	41,8	-	-	-	-	-
Trementina	45,40	-	-	45,4	-	-
Acetilene	49,9	-	-	-	-	-
Pentano	45,35	-	-	-	-	-
Butano	49,50	-	-	45,75	-	-
Propano	50,35	-	101,95	46,35	-	93,70
Metano	55,50	35,16	-	50,0	31,65	-
Idrogeno	141,8	12,742	-	120,0	11,109	-
Propanolo	33,6	-	-	-	-	-
Etanolo	29,7	-	-	27,1	-	-
Metanolo	22,7	-	-	19,7	-	-
Acetone	-	-	-	28,548	-	-
Ammoniaca	22,5	-	-	-	-	-
Idrazina	19,4	-	-	-	-	-
Monossido di Carbonio	-	-	-	10,05	-	-
Zolfo	-	-	-	9,163	-	-
Zucchero	-	-	-	17	-	-