

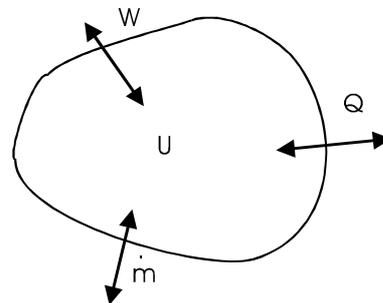
Primo Principio:

L'energia non può essere creata o distrutta, ma solo convertita da una forma ad un'altra.

Considerando l'energia del generico sistema E_{sist} e quella scambiata attraverso i contorni E_{cont} , tale principio può scriversi in generale:

$$\Delta E_{\text{sist}} + \Delta E_{\text{cont}} = 0$$

Le interazioni energetiche attraverso i contorni sono di tre tipi:



- scambio di lavoro
- scambio di calore
- scambio di materia (sistemi aperti)

Per un sistema che operi in **condizioni cicliche**, gli stati iniziale e finale coincidono per intervalli temporali multipli del periodo necessario per il ciclo stesso: in tal caso, l'energia del sistema risulta immutata ed anche gli scambi di materia risultano ripetitivi (ciò risulta approssimativamente vero anche per intervalli di tempo non strettamente multipli del periodo, purché la media sia effettuata su di un intervallo che contiene molti cicli). In tali condizioni si ha l'equivalenza tra calore e lavoro scambiati con l'esterno attraverso i contorni:

$$\Sigma Q + \Sigma W = 0 \quad (1)$$

La convenzione adottata per i segni risulta identica per calore, lavoro e flussi di massa; si considera:

SEGNO POSITIVO PER QUANTITA' ENTRANTI NEL SISTEMA

SEGNO NEGATIVO PER QUANTITA' USCENTI DAL SISTEMA

La rappresentazione del processo ciclico su un qualsiasi diagramma di stato consente di riconoscere dalla (1) che, individuando due punti 1 e 2 qualsiasi lungo il ciclo,

$$\oint (dQ + dW) = \int_1^2 (dQ + dW)_A + \int_2^1 (dQ + dW)_B = 0 \quad (2)$$

ovvero $\int_1^2 (dQ + dW)$ non dipende dal percorso seguito ed é quindi una variabile di stato.

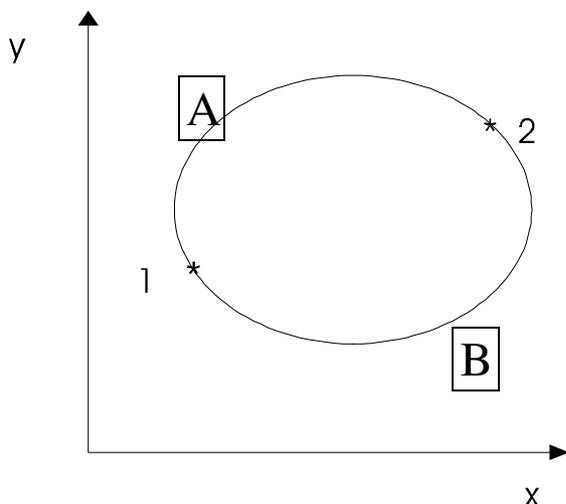
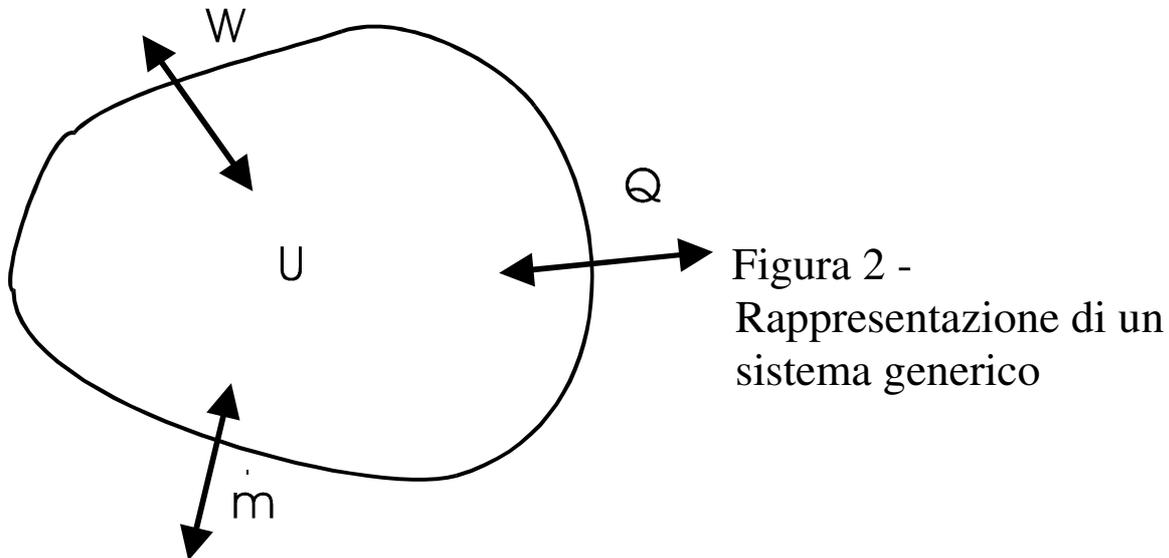


Figura 1 Rappresentazione di un processo ciclico

A tale variabile di stato si dà nome di **Energia interna U** nel caso di sistemi chiusi, ed alla stessa di **Entalpia H** nel caso di sistemi aperti in regime permanente .

E' possibile introdurre una schematizzazione (Figura 2) che non discrimini tra sistema chiuso e sistema aperto in regime permanente:



Con riferimento a Figura 2, il bilancio di energia del sistema (primo principio) può scriversi:

$$\frac{dU}{dt} = \sum \dot{W} + \sum \dot{Q} + \sum \dot{m}h \quad [\text{W}] \quad (3)$$

dove U è l'energia interna complessiva del sistema, mentre h è l'entalpia specifica (J/kg) di ciascun flusso m (kg/s) entrante (+) od uscente (-) dal sistema.

La variazione di segno tra energia interna ed entalpia è motivata dall'opportunità di mantenere la convenzione sui segni adottata: nella pratica, l'energia interna di un sistema non stazionario con scambi di massa cresce se soggetta a flussi entranti di entalpia positiva, e decresce nel caso di flussi uscenti.

Risulta evidente che l'energia interna del sistema varia nel tempo per effetto delle interazioni energetiche con l'esterno (lavoro, calore, flusso di materia); U aumenta a seguito di flussi positivi.

Per generalizzare e compattare la notazione, si può introdurre l'*Energia-trasformazione E*:

$$\dot{E} = \sum \dot{m} h - \frac{dU}{dt} \quad (4)$$

e quindi per sistemi chiusi od aperti:

$$\dot{E} + \sum \dot{W} + \sum \dot{Q} + \dot{Q}_a = 0 \quad (5)$$

od in forma differenziale:

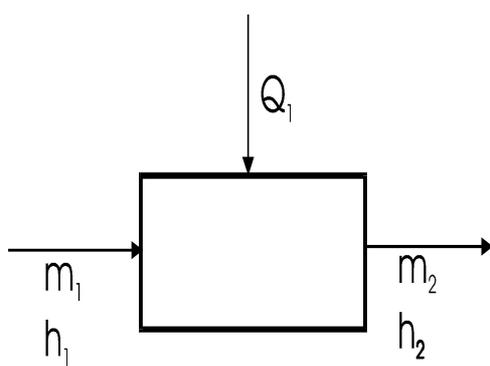
$$dE + \sum dW + \sum dQ + dQ_a = 0 \quad (6)$$

Nelle (5) e (6) **é stato separato dagli altri lo scambio termico con l'ambiente (Q_a)**, che risulta particolare ai fini del secondo principio della termodinamica.

Esempi applicativi del primo principio

1) Scambiatore di calore con l'esterno

Sistema aperto in regime permanente, a pareti rigide, senza interazione di tipo lavoro con l'esterno



Continuità
(conservazione della massa):

$$m_1 = m_2 = m$$

Conservazione energia
(primo principio):

$$m(h_1 - h_2) + Q_1 = 0$$

$$Q_1 = m(h_2 - h_1)$$

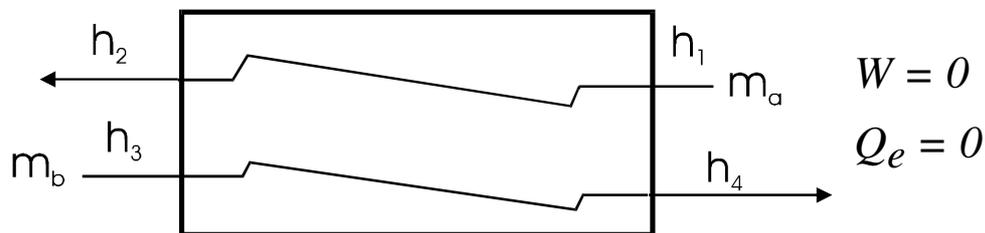
$h_2 > h_1$ $Q_1 > 0$ ceduto al sistema (riscaldamento)

$h_1 > h_2$ $Q_1 < 0$ tolto dal sistema (refrigerazione)

2) Scambiatore di calore (tra due flussi)

Questo componente viene chiamato tecnicamente scambiatore di calore a superficie; in realtà, il sistema è isolato rispetto all'esterno (a parte lo scambio di massa), e non scambia con esso né calore né lavoro. Lo scambio termico è in realtà uno scambio di entalpia tra i due flussi che non si miscelano.

Sistema aperto in regime permanente, a pareti rigide, senza interazione di tipo calore o lavoro con l'esterno.



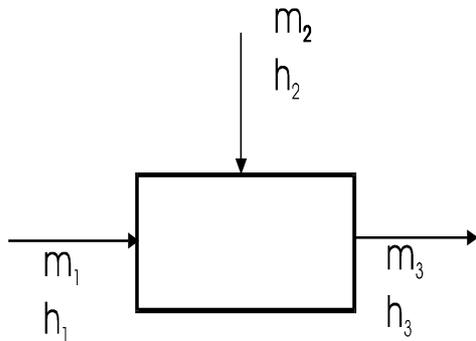
Conservazione energia (primo principio):

$$m_a h_1 - m_a h_2 + m_b h_3 - m_b h_4 = 0$$

ovvero: $Q = m_a (h_2 - h_1) = m_b (h_4 - h_3)$

3) Scambiatore a miscela (3 flussi)

Sistema aperto in regime permanente, a pareti rigide, senza interazione di tipo lavoro o calore con l'esterno



Continuità
(conservazione della massa)

$$m_1 + m_2 - m_3 = 0$$

Conservazione energia
(primo principio):

$$m_1 h_1 + m_2 h_2 - m_3 h_3 = 0$$

4) Macchine motrici (turbine) od operatrici (compressori)

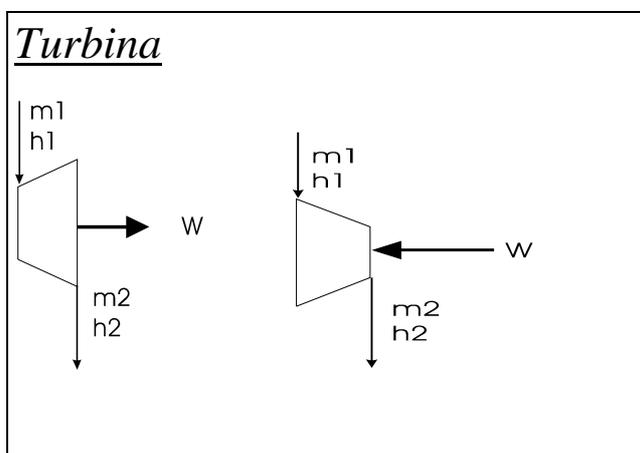
Sistema aperto in regime permanente, senza interazione di tipo calore con l'esterno (adiabatico), con interazione di tipo lavoro con l'esterno

$$W + m (h_1 - h_2) = 0$$

$$W = m (h_2 - h_1)$$

$W < 0$ Turbina (uscente)

$W > 0$ Compressore (entrante)



Nota: gli esempi 1, 2 e 4 mostrano come spesso l'effetto da valutare sia una variazione di entalpia, il cui segno concettualmente rappresenta lavoro o calore speso (+) od ottenuto (-); in molti casi, occorre ragionare in questi termini e non banalizzare il problema

con la semplice regola dei flussi di materia entranti od uscenti.

La macchina di Carnot ed i sistemi con capacità termica finita

Il teorema di Carnot afferma che tra tutte le macchine operanti in maniera ciclica interagendo con le due sorgenti assegnate, il massimo rendimento compete a quella che opera in maniera internamente ed esternamente reversibile, in quanto per tale macchina le dissipazioni di qualsiasi natura sono assenti.

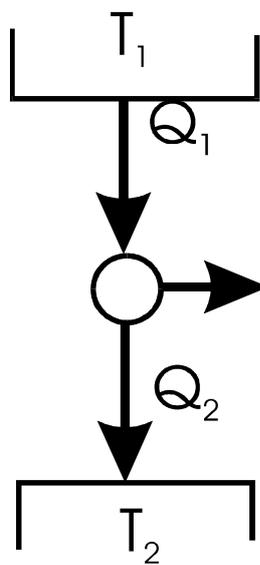


Figura 3 - Macchina operante tra due sorgenti

Essendo il rendimento definito (per una macchina motrice) come effetto utile (lavoro W) diviso per l'energia spesa (calore Q_1 scambiato con la sorgente superiore), in base al primo principio:

$$\eta_c = W_{\max}/Q_1 = 1 - Q_{2\min}/Q_1 \quad (7)$$

essendo in genere

$$Q_1 - Q_2 - W = 0 \quad (\text{primo principio})$$

Si conclude che:

Il sistema (macchina di Carnot) che produce il massimo lavoro è anche quello che scambia il calore minimo $Q_{2\min}$ con la sorgente termica inferiore.

In realtà sono solo le temperature delle due sorgenti a potere influenzare il rendimento della macchina di Carnot; la definizione della scala della temperatura termodinamica prevede una dipendenza funzionale lineare del rendimento della macchina di Carnot, per cui – per una macchina motrice reversibile:

$$\eta_c = W_{\max}/Q_1 = 1 - Q_{2\min}/Q_1 = 1 - T_2/T_1 \quad (8)$$

Tale formula è anche importante ai fini della definizione della variabile Entropia, in quanto evidenzia l'importante proprietà:

$$Q_2/T_2 = Q_1/T_1 = \Delta S \text{ (variazione di entropia delle due sorgenti)}$$

E' importante però considerare che nella realtà nel campo della conversione dell'energia non si ha a che fare con sorgenti di calore (isoterme, ovvero con capacità termica infinita), ma piuttosto con **sistemi fisici con capacità termica finita**, la cui temperatura diminuisce con la sottrazione di calore ed aumenta con la cessione di calore.

Ciò cambia considerevolmente le condizioni di ottimizzazione, per cui la macchina da prendersi a riferimento come sistema a massimo rendimento non è più la macchina di Carnot. Soltanto lo scambio termico finale con la sorgente inferiore, che in genere si identifica con l'ambiente, può operativamente considerarsi a temperatura costante, in quanto la capacità termica dell'ambiente è molto grande rispetto alla gran parte dei sistemi fisici. In realtà però tale scambio avviene con differenza finita di temperatura (gas caldi, liquidi caldi, scambiatori di calore) e non è pertanto reversibile.

Entropia

L'Entropia è una variabile di stato, di cui viene postulata l'esistenza; con riferimento ad una trasformazione reversibile, essa viene definita in forma differenziale come il rapporto dQ/T .

Il **Teorema di Clausius** dimostra infatti che per un ciclo reversibile:

$$\oint dQ / T = 0 \quad (9)$$

In forma non differenziale:

$$\sum_i Q_i / T_i = 0 \quad (10)$$

Il fatto che $\oint dQ / T = 0$ è condizione sufficiente per giustificare che dQ/T sia una variabile di stato, ovvero per affermare che non dipende dal percorso seguito purché questo sia una sequenza di trasformazioni reversibili.

Bilancio di entropia

L'entropia è stata definita a livello differenziale come (dQ/T) , associata quindi a scambi termici dQ ; si è poi dimostrato che è una variabile di stato, quindi è possibile scriverne il bilancio per un sistema generalizzato in analogia a quanto fatto per la conservazione dell'energia:

$$dS / dt = \sum_i \int d\dot{Q}_i / T_i + \sum_j \dot{m}_j s_j + dS_{irr} / dt + \dot{Q}_a / T_a \quad (11)$$

dove

- **S** è l'**entropia complessiva** del sistema (in J/K)
- **$\dot{m}_j s_j$** sono i **flussi di entropia** (positivi se entranti, negativi se uscenti dal sistema)
- **$d\dot{Q}_i/T_i$** esprime la variazione di entropia conseguente all'esimo **scambio termico** (positiva in caso di cessione di calore al sistema; negativa in caso di sottrazione)
- **\dot{Q}_a/T_a** è lo stesso termine particolarizzato per lo scambio termico (a temperatura costante T_a) con l'ambiente, che è opportuno differenziare dagli altri
- **dS_{irr}/dt** è un termine del tutto particolare, **definito positivo**, che consente la chiusura del bilancio mediante la contabilizzazione della generazione di entropia a seguito di irreversibilità interne ed esterne. A seguito delle irreversibilità, infatti, l'entropia può soltanto aumentare (ad esempio i fenomeni di attrito corrispondono ad una cessione equivalente di calore, e causano quindi un aumento dell'entropia).

Si noti che il termine di **scambio termico $d\dot{Q}_i/T_i$** è considerato **all'interno di un integrale**, consentendo così la **variabilità della temperatura T_i nel corso del generico scambio termico** a livello infinitesimale, e la trattazione - di conseguenza - di interazioni termiche con temperatura variabile.

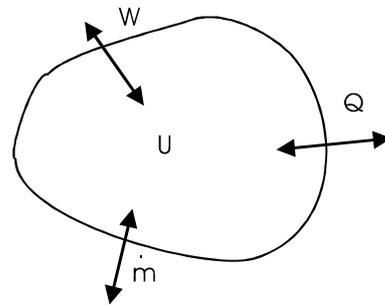
Bilancio di availability

Una generalizzazione molto importante del primo e secondo principio si ottiene mediante un passaggio formale, che consiste nella **moltiplicazione del bilancio di entropia (11) per la temperatura T_a** , e nella sottrazione del risultato al bilancio di energia (5-6).

1° principio (cons. energia):

$$\sum \dot{m}h - \frac{dU}{dt} + \sum \dot{W} + \sum \dot{Q} + \dot{Q}_a = 0 \quad (5)$$

$$\left(\dot{E} = \sum \dot{m}h - \frac{dU}{dt} \right) \quad (4)$$



2° principio (bilancio di entropia):

$$dS / dt = \sum_i \int d\dot{Q}_i / T_i + \sum_j \dot{m}_j s_j + dS_{irr} / dt + \dot{Q}_a / T_a \quad (11)$$

Ovvero:

$$-\sum_i \int d\dot{Q}_i / T_i - \sum_j \dot{m}_j s_j - dS_{irr} / dt + dS / dt - \dot{Q}_a / T_a = 0$$

Moltiplicando per T_a tale ultima eq.ne:

$$-T_a \sum_i \int d\dot{Q}_i / T_i - T_a \sum_j \dot{m}_j s_j - T_a dS_{irr} / dt + T_a dS / dt - \dot{Q}_a = 0$$

... e sommando alla 1° per eliminare il termine Q_a si ottiene:

$$\sum_k W_k + \sum_i \int (1 - T_a / T_i) dQ_i + \sum_j m_j (h_j - T_a s_j) - d(U - T_a S) / dt - T_a dS_{irr} / dt = 0 \quad (12)$$

Che è il **bilancio di Availability** del sistema.

All'interno di questo bilancio si identificano vari termini:

- 1) $(1 - T_a / T_i) = \theta_i$ *Fattore di Carnot*; corrisponde al rendimento di una macchina reversibile operante tra la temperatura T_i del generico scambio termico e l'ambiente a temperatura T_a .
- 2) $U - T_a S = A$ *funzione Availability per sistemi chiusi*
- 3) $h - T_a s = b$ *funzione Availability per sistemi aperti in regime permanente*
- 4) $L = T_a dS_{irr} / dt$ *Tasso di distruzione di availability* (termine a volte definito *distruzione di exergia* o *flusso di anergia*); è un termine **definito positivo**.

In modo formalmente analogo all'energia-trasformazione è possibile definire **un'availability generalizzata** per sistemi chiusi od aperti in regime permanente:

$$\Xi = \sum_j m_j (h_j - T_a s_j) - \frac{d}{dt} (U - T_a S) \quad (13)$$

che consente la **scrittura compatta** del bilancio di availability:

$$\sum_k W_k + \sum_i \int (1 - T_a / T_i) dQ_i + \Xi - T_a dS_{irr} / dt = 0 \quad (14)$$

Exergia

L'*exergia-trasformazione* si ottiene dall'availability sottraendovi l'availability nello stato di riferimento.

$$X = A - A_a = (U - U_a) - T_a(S - S_a) \quad [\text{J}] \quad (15)$$

per sistemi chiusi

$$x = b - b_a = (h - h_a) - T_a(s - s_a) \quad [\text{J/kg}] \quad (16)$$

per sistemi aperti in regime permanente.

L'*exergia-trasformazione* è una funzione di stato, di tipo *estrinseco* in quanto dipende dalla definizione dello stato di riferimento.

Lo stato di riferimento è convenzionalmente definito per $T_a = 298.16 \text{ K}$ (25°C) e $p_a = 101325 \text{ Pa}$. Un sistema che raggiunge tali condizioni si dice in **equilibrio termomeccanico** con l'ambiente, in quanto non ha alcuna possibilità di produrre lavoro interagendo per via termica o meccanica con l'ambiente stesso. L'**equilibrio termochimico** con l'ambiente prevede, inoltre, anche una composizione chimica uguale all'ambiente di riferimento.

L'exergia risulta un indicatore della capacità di un sistema, di un flusso di materia o di un'interazione energetica (calore, lavoro, energia potenziale) di produrre lavoro, a seguito di interazione con l'ambiente di riferimento.

In caso di reversibilità completa, il lavoro eseguibile risulta massimo ed è appunto pari all'exergia originaria.

La variazione di exergia tra due stati è pari alla variazione di availability tra gli stessi (limitatamente al caso di sistemi non reattivi; in tal caso i contributi A_a o b_a si cancellano effettuando la sottrazione tra le due condizioni) e risulta pari al lavoro massimo ottenibile per una variazione del sistema tra i due stati.

In base alle osservazioni precedenti e dall'analisi del bilancio di exergia (12) si possono definire altre **forme di exergia** diverse dall'exergia-trasformazione.

$$\sum_k W_k + \sum_i \int (1 - T_a / T_i) dQ_i + \sum_j m_j (h_j - T_a s_j) - d(U - T_a S) / dt - T_a dS_{irr} / dt = 0 \quad (12)$$

L'**exergia-lavoro** è esattamente pari al lavoro meccanico.

L'**exergia-calore** è definita come $\theta_i Q_i = (1 - T_a / T_i) Q_i$ ed è pari al lavoro W_{max} ottenibile da un ciclo completamente reversibile operante tra T_i e T_a . Il **fattore di Carnot** θ_i è capace di dare una valutazione quantitativa della qualità del calore Q_i in base al livello di temperatura a cui esso risulta disponibile.

L'andamento di θ in funzione della temperatura è graficato in Figura 5. Si noti da tale figura che la pendenza della curva aumenta fortemente al calare della temperatura. Sottrarre calore al sistema risulta sempre più dispendioso via via che la temperatura si fa più bassa (in pratica, richiede progressivamente più lavoro a parità di calore sottratto/effetto frigorifero; per questo motivo le prime applicazioni dell'exergia sono state nel campo frigorifero/criogenico, dove la riduzione delle irreversibilità risulta funzionale allo stesso ottenimento dei livelli estremamente bassi delle temperature).

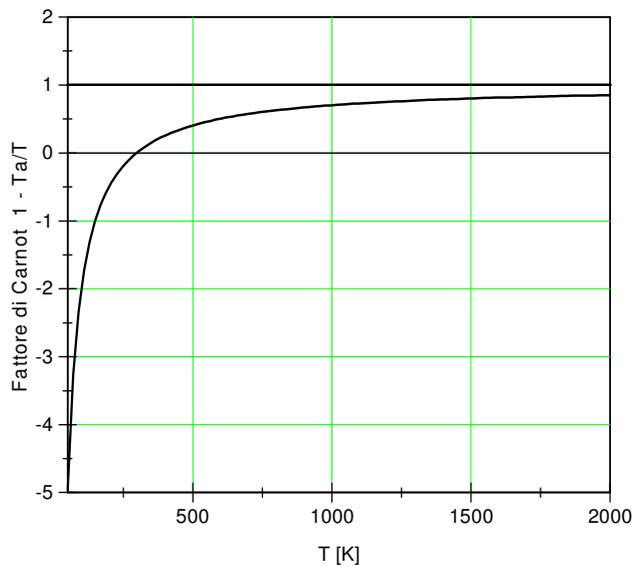


Figura 5

a) per $T \rightarrow \infty$ $\theta \rightarrow 1$

L'exergia calore tende al calore stesso al crescere della temperatura

b) per $T_a < T < \infty$
 $\theta < 1$.

c) per $T = T_a$ $\theta = 0$.
L'exergia-calore non è convertibile in lavoro

d) per $0 < T < T_a$ $\theta < 0$. θ assume rapidamente valori assoluti molto alti, al procedere verso temperature criogeniche.

θ fornisce lo strumento quantitativo per esprimere che il calore risulta essere tanto più pregiato (ovvero convertibile in lavoro) quanto più è alto il livello di temperatura a cui il calore è disponibile, e tanto meno utilizzabile quanto più la sua disponibilità si sposta a basse temperature.

Per sistemi non reattivi, le informazioni che si hanno utilizzando l'exergia sono le stesse ottenibili mediante l'uso dell'availability; **per sistemi reattivi**, l'uso dell'exergia é necessario per avere un riferimento comune per tutte le diverse sostanze.

Temperatura media entropica

Le sorgenti di calore a temperatura costante in realtà non esistono, in quanto il sistema di conversione interagisce con altri sistemi che hanno una capacità termica finita, per cui la loro temperatura cala nel caso di sottrazione di calore ed aumenta nel caso di reiezione di calore.

Per tale motivo, nel bilancio di availability (12) l'espressione dell'exergia-calore è stata mantenuta sotto il segno di integrale, per evidenziare che la temperatura T_i è in realtà variabile nel corso dello scambio termico.

E' possibile definire una opportuna temperatura media T_{mi} che consente l'eliminazione del segno di integrale, in quanto:

$$\theta_{mi} Q_i = (1 - T_a / T_{mi}) Q_i = \int (1 - T_a / T_i) dQ_i \quad (17)$$

E' elementare verificare che tale temperatura media T_m risulta essere di fatto la **Temperatura media entropica**, definita in base a:

$$Q_{AB} = \int_A^B dQ = \int_A^B T ds = T_m \int_A^B ds = T_m (S_B - S_A)$$

ovvero:

$$T_m = Q_{AB} / \int_A^B ds = Q_{AB} / \int_A^B dQ / T$$

Si calcola il fattore di Carnot relativo a questa temperatura media:

$$\theta_m = (1 - T_a / T_m)$$

Si può verificare che utilizzare questo valore del fattore di Carnot, costruito con la Temperatura media entropica, dà luogo allo stesso effetto che si valutava nella (12) a livello integrale, ovvero con scambi termici a temperatura variabile:

$$\int_A^B \theta dq = \int_A^B (1 - T_a / T) dq = Q_{AB} - T_a \int_A^B dQ / T =$$
$$Q_{AB} - (T_a / T_m) Q_{AB} = Q_{AB} (1 - T_a / T_m) = \theta_m Q_{AB}$$

Equivalenza tra analisi exergetica ed analisi entropica

Prima della diffusione della variabile exergia nella pratica tecnico/scientifica, conclusioni per molti aspetti simili venivano ottenute dall' **analisi entropica**.

Si consideri a tale scopo l'espressione del lavoro in base a bilanci di energia ed exergia per i due casi reale ed ideale, per un sistema che subisca le stesse interazioni termiche (a parte quella con l'ambiente) ed abbia uguali stati iniziali e finali:

Sistema reale:

Bilancio di Energia

$$W^- = \sum_i Q_i + \sum I E_1 - Q_a$$

Bilancio di exergia

$$W^- = \sum_i \theta_{mi} Q_i + \sum I E_1 - L_x$$

Sistema ideale (senza irreversibilità, $L_x=0$):

Bilancio di Energia

$$W^-_{\max} = \sum_i Q_i + \sum I E_1 - Q_{a \min}$$

Bilancio di exergia

$$W^-_{\max} = \sum_i \theta_{mi} Q_i + \sum I E_1$$

Sottraendo la prima dalla seconda, nei due riquadri:

$$W^-_{\max} - W^- = Q_a - Q_{a \min} = L_x > 0$$

La **distruzione (e/o perdita) di exergia L_x** è appunto equivalente ad una diminuzione della capacità di effettuare lavoro utile rispetto a condizioni di massimo lavoro che sono raggiunte nel caso completamente reversibile.

Dal punto di vista energetico, la stessa diminuzione del lavoro appare come una **maggiore reiezione di calore all'ambiente rispetto al caso ideale**.

Si ha anche:

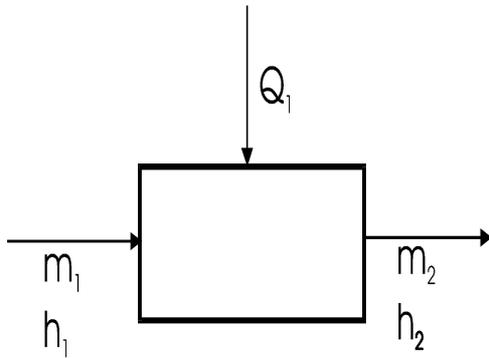
$$Q^{-a} - Q^{-a \text{ min}} = T_a \Delta S_{\text{irr}} = L_x > 0$$

che dimostra appunto l'equivalenza tra l'analisi exergetica e quella entropica; quest'ultima infatti si basa sulla valutazione dell'**irreversibilità complessiva ΔS_{irr}** del sistema sulla base dei singoli processi che vi avvengono nel suo funzionamento (comprendendo sia le irreversibilità interne che quelle esterne); tale variazione di entropia viene moltiplicata per T_a per calcolare la maggiore reiezione di calore all'ambiente del sistema reale rispetto all'ideale, che è anche equivalente alla diminuzione della capacità di effettuare lavoro.

Si noti che il termine L_x di distruzione di exergia, equivalente al maggior calore rilasciato all'ambiente a seguito della presenza di irreversibilità rispetto al processo reversibile, risulta visualizzato nel piano T- s dall'area del rettangolo di altezza T_a e base Δs_{irr} . Ciò viene esemplificato nel seguito riprendendo i casi già esaminati con riferimento ai bilanci di energia.

Esempi applicativi del secondo principio

1) Scambiatore di calore con l'esterno (sorgente)

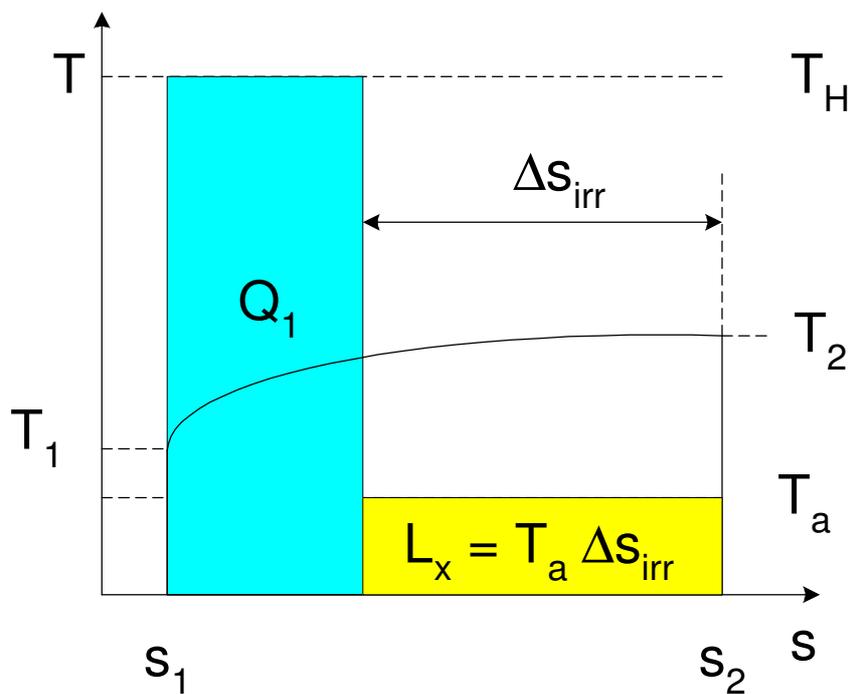


$$m [(h_1 - h_2) - T_a(s_1 - s_2)] + Q_1 (1 - T_a/T_H) = L_x$$

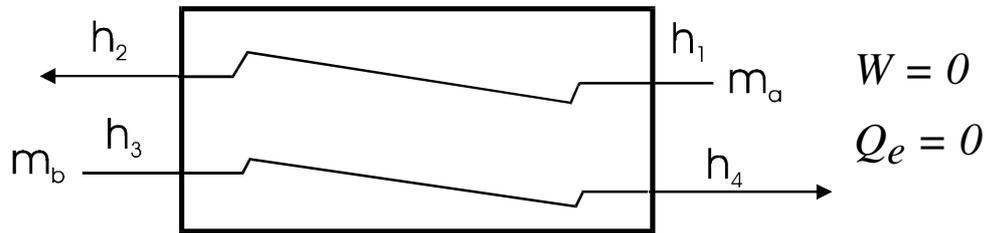
$$Q_1 = m (h_2 - h_1)$$

$h_2 > h_1$ $Q_1 > 0$ ceduto al sistema (riscaldamento)

$$L_x = T_a [m (s_2 - s_1) - Q_1/T_H] = T_a \Delta S_{irr}$$



2) Scambiatore di calore (tra due flussi)



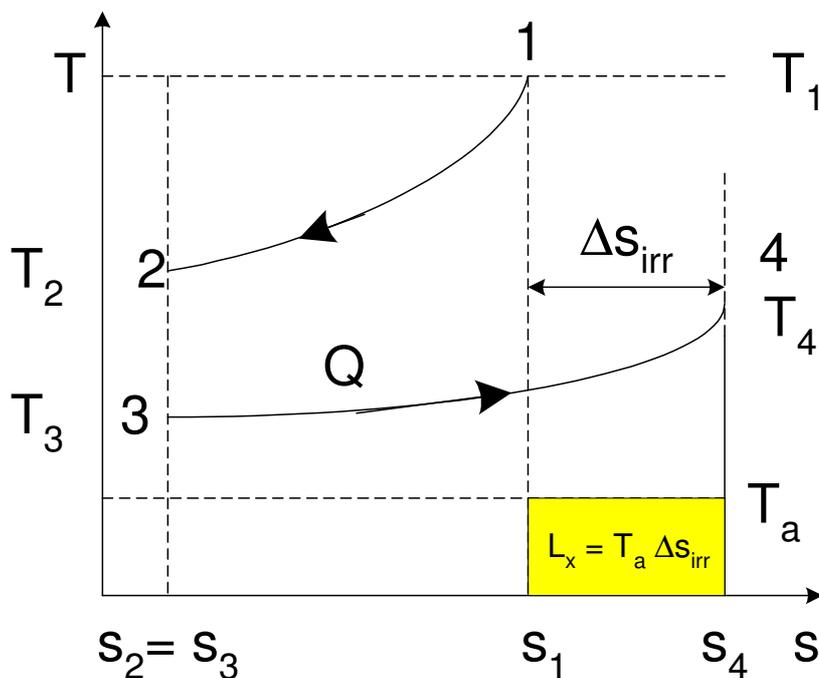
Conservazione energia (primo principio):

$$m_a h_1 - m_a h_2 + m_b h_3 - m_b h_4 = 0$$

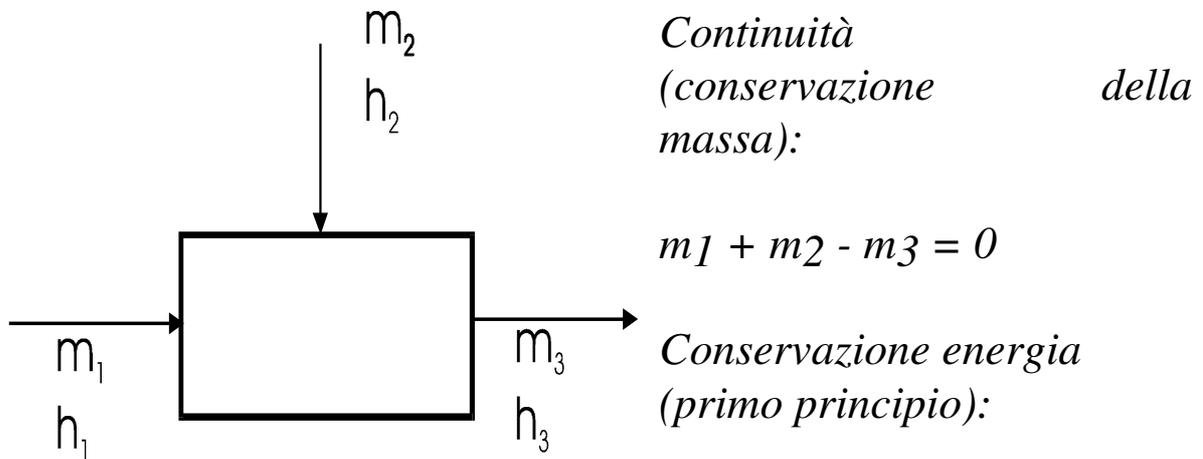
ovvero: $Q = m_a (h_2 - h_1) = m_b (h_4 - h_3)$

$$L_x = \{ m_a [(h_1 - h_2) - T_a (s_1 - s_2)] - m_b [(h_3 - h_4) - T_a (s_3 - s_4)] \}$$

$$= T_a [m_b (s_3 - s_4) - m_a (s_1 - s_2)] = T_a \Delta S_{irr}$$



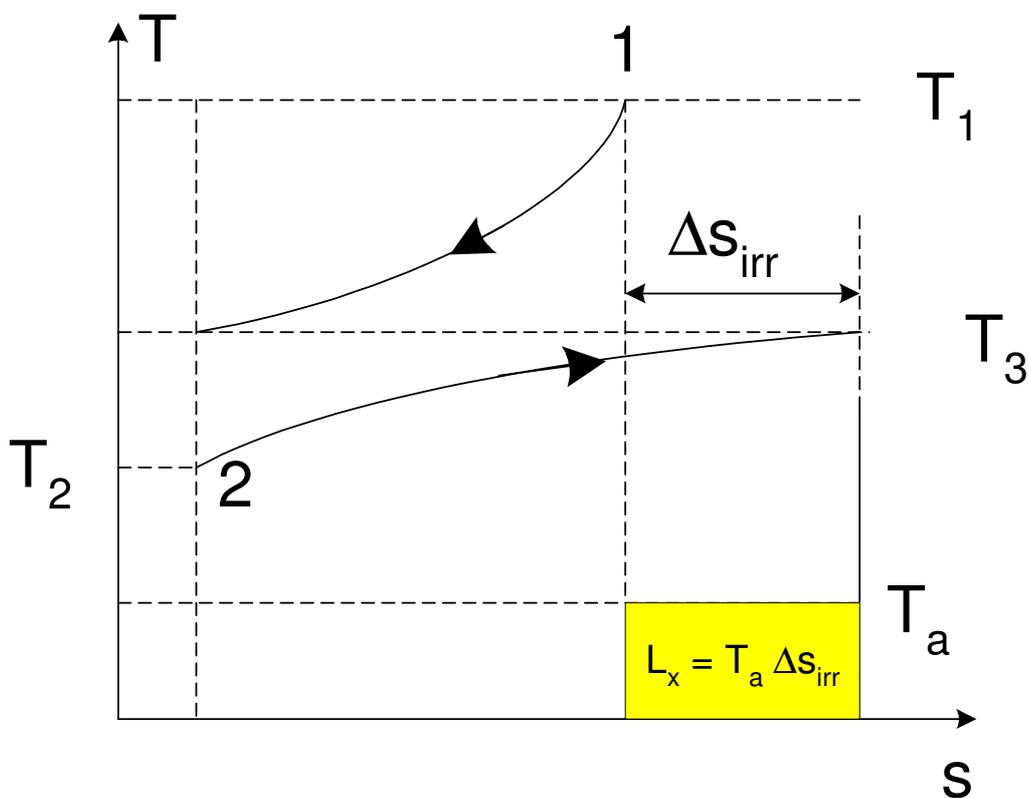
3) Scambiatore a miscela (3 flussi)



$$m_1 h_1 + m_2 h_2 - m_3 h_3 = 0$$

$$L_x = [m_1 (h_1 - T_a s_1) + m_2 (h_2 - T_a s_2) - m_3 (h_3 - T_a s_3)]$$

$$= T_a (m_3 s_3 - m_1 s_1 - m_2 s_2) = T_a \Delta S_{irr}$$



4) Macchine motrici (turbine) od operatrici (compressori)

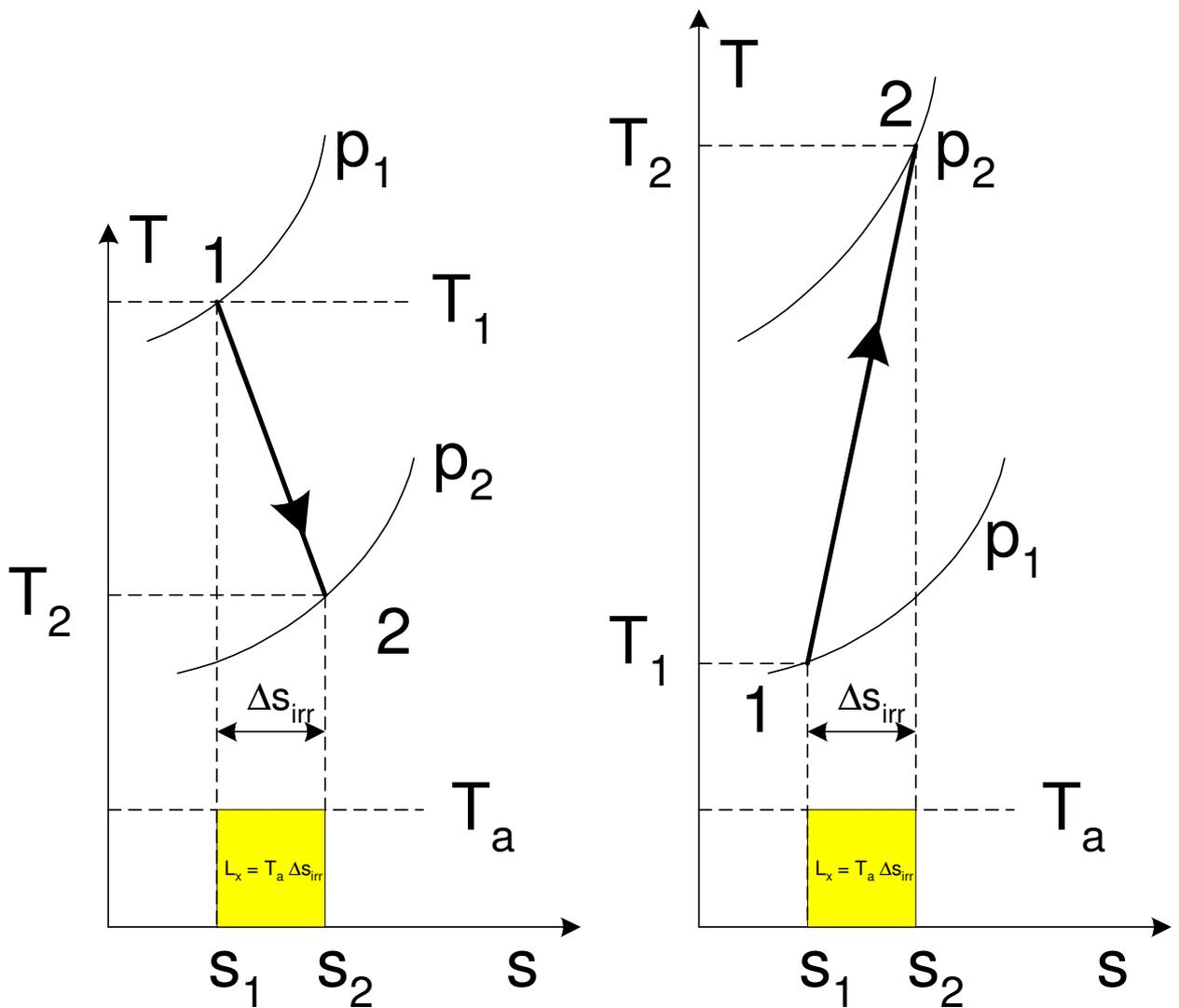
$$W + m (h_1 - h_2) = 0$$

$$W = m (h_2 - h_1)$$

$W < 0$ Turbina (uscente) $h_2 < h_1$

$W > 0$ Compressore (entrante) $h_2 > h_1$

$$W + m [(h_1 - T_a s_1) - (h_2 - T_a s_2)] = m [T_a (s_2 - s_1)] = T_a \Delta S_{irr}$$



Bilancio di availability e rendimento exergetico

Il bilancio di availability (12) può essere riscritto separando i termini entranti (+) ed uscenti (-):

$$\Sigma_k W^- + \Sigma_i \theta_{mi} Q_i^- + \Sigma_l \Xi_l^- = \Sigma_k W^+ + \Sigma_i \theta_{mi} Q_i^+ + \Sigma_l \Xi_l^+ - \Sigma_h L_{xh} \quad (18)$$

in cui anche la **distruzione e/o perdita di exergia** è stata frazionata nei contributi dei diversi processi elementari. La (18) consente di definire il rendimento exergetico come rapporto concettuale tra effetto utile e "spesa" per ottenerlo:

$$\eta_{xd} = (\Sigma_k W^- + \Sigma_i \theta_{mi} Q_i^- + \Sigma_l \Xi_l^-) / (\Sigma_k W^+ + \Sigma_i \theta_{mi} Q_i^+ + \Sigma_l \Xi_l^+) \quad (19)$$

Nella (19) il termine η_{xd} viene detto **rendimento exergetico diretto**; è possibile ed estremamente utile sfruttare la (18) per valutare il rendimento exergetico per via **indiretta**, ovvero per mezzo della valutazione dei diversi contributi alla distruzione o perdita (dispersione nell'ambiente) dell'exergia:

$$\eta_{xi} = 1 - (\Sigma_h L_{xh}) / (\Sigma_k W^+ + \Sigma_i \theta_{mi} Q_i^+ + \Sigma_l \Xi_l^+) \quad (20)$$

Si noti che nelle (19) e (20) gli effetti utili o le "spese" possono essere di vario tipo: lavoro, exergia calore, ed exergia trasformazione (tale ultimo contributo si annulla chiaramente per i processi ciclici). In effetti tra le prime e più interessanti applicazioni dell'exergia sono stati i sistemi cogenerativi, ovvero quelli che producono contemporaneamente due prodotti (lavoro e calore). L'analisi exergetica consente di valutare in forma termodinamicamente corretta il contributo dei due termini, ed apre la strada al cosiddetto cost-accounting exergetico ed allo studio termoeconomico dei sistemi di conversione energetica.

Distruzione di Exergia e Perdita di Exergia

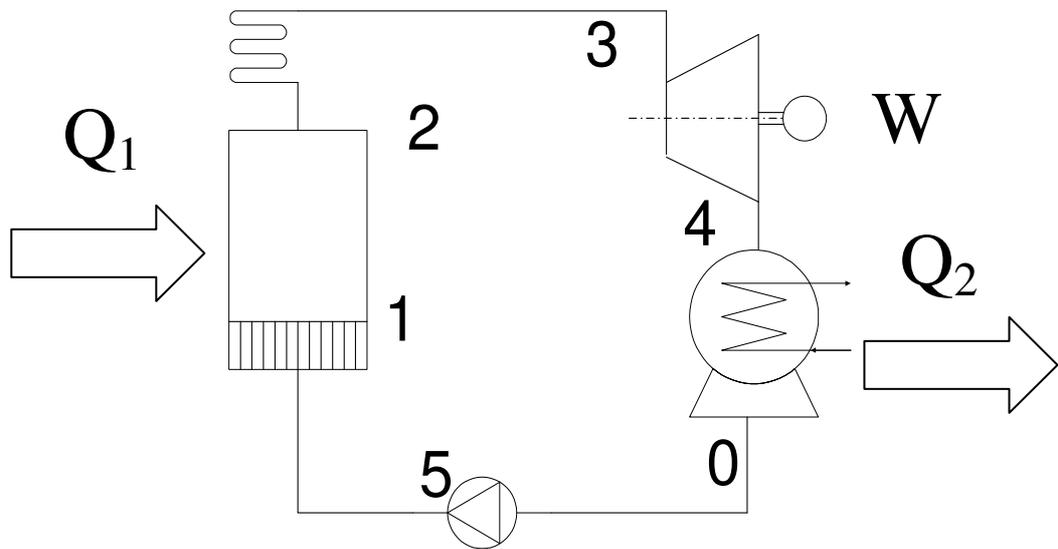
Fino a questo punto si è parlato di distruzione o di perdita di energia con lo stesso significato. E' opportuno adesso differenziare le due definizioni:

- La **Distruzione di exergia E_D** avviene a seguito delle irreversibilità introdotte dal componente, il cui comportamento è diverso da quello ideale (reversibile). In sostanza il componente, pur conservando l'energia, ne introduce progressivamente il degrado con la sua trasformazione (es.: calore trasferito da un livello più elevato ad uno più basso di temperatura; calore trasformato in lavoro; energia chimica trasformata in elettricità, calore o lavoro). Gli sviluppi più recenti dell'analisi energetica e termoeconomica classificano la distruzione di exergia come **endogena** (interna al componente) o **esogena** (indotta dal componente in altri componenti, a valle dello stesso).

- La **Perdita di exergia E_L** avviene per dispersione diretta di energia nell'ambiente (es.: dispersioni di calore; scarico di portate di fluidi con energia non nulla; dispersioni dirette di lavoro). Anche se avviene a livello di componente, questa perdita viene normalmente contabilizzata in termini generali all'impianto nel suo complesso (in genere, tali perdite sono necessarie per il funzionamento del sistema: scarico di calore alla sorgente fredda, evacuazione di gas combusti,.....)

L'esempio grafico relativo ad un impianto a vapore mostra una rappresentazione sia delle perdite che delle distruzioni di exergia. E' interessante notare che mentre tutte le distruzioni sono riconducibili nel piano T-S ad aree di rettangoli con altezza T_a ($L_x = T_a \Delta S_{irr}$), le perdite di exergia sono rappresentate da aree – sempre rettangolari - sovrastanti T_a .

Esempio applicativo sintetico (impianto a vapore)



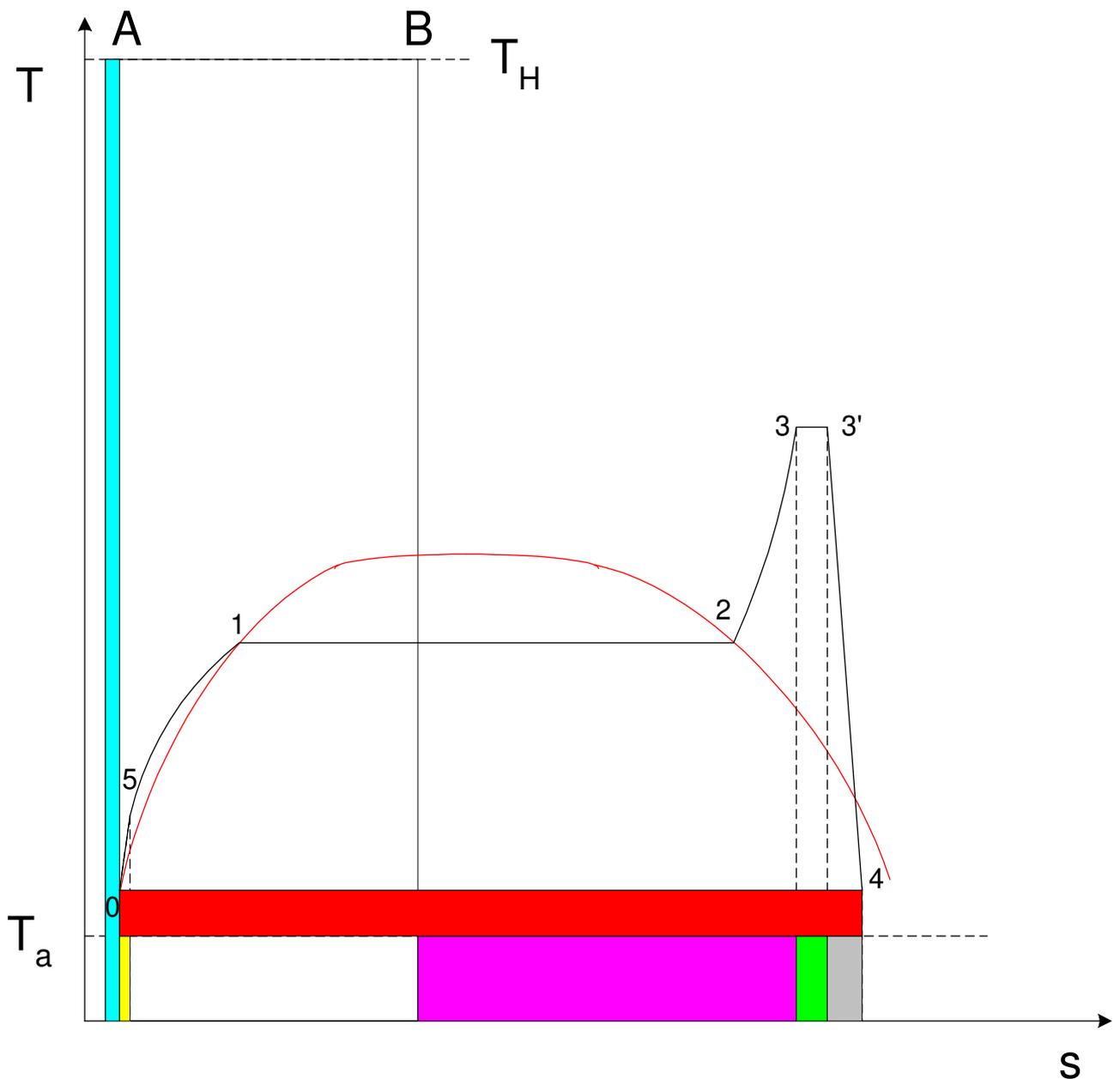
$$Q_1 = m_c \eta_b H_{CI}$$

Nota: η_b comprende solo le perdite per irraggiamento della caldaia (non è il “rendimento della caldaia”). La combustione viene supposta completa.

Perdita di exergia a livello del generatore di vapore:

$$E_{L1} = m_c H_{CI} (1 - \eta_b)$$

Si suppone che Q_1 venga reso disponibile a T infinita (in realtà, alla temperatura adiabatica di combustione T_H). Quindi l'exergia-calore è pari al calore stesso disperso. E' rappresentata dall'area azzurra (da T_H a 0 per il calore; fino a T_0 per l'exergia).



Distruzione di exergia nello scambio termico (generatore di vapore)

E' trattata complessivamente nei tre fasci tubieri (Eco, Vap, SH), ed espressa mediante $T_a \Delta S_{irr}$:

$$E_{DHT} = T_a (S_3 - S_B)$$

E' rappresentata dall'area Magenta.

Distruzione di exergia nelle perdite di carico attraverso il generatore di vapore

E' trattata complessivamente come se si verificasse al termine dello scambio termico, e non in maniera distribuita nei tre fasci tuberi (Eco, Vap, SH); ciò porta ad una modesta sovrastima (comunque la somma di E_{DF} ed E_{DHT} è corretta), in realtà è vero che le perdite si verificano principalmente nel fascio surriscaldatore; anche questa perdita è espressa mediante $T_a \Delta S_{irr}$:

$$E_{DF} = T_a (S_{3'} - S_3) = m_v T_a (s_{3'} - s_3)$$

E' rappresentata dall'area verde.

Distruzione di exergia nella turbina

E' espressa mediante $T_a \Delta S_{irr}$:

$$E_{DT} = T_a (S_4 - S_{3'}) = m_v T_a (s_4 - s_{3'})$$

E' rappresentata dall'area grigia.

Perdita di exergia al condensatore

E' espressa dalla perdita totale dell'exergia trasformazione corrispondente alla portata di vapore al condensatore:

$$E_{LC} = m_v [(h_4 - h_0) - T_a (s_4 - s_0)]$$

E' rappresentata dall'area rossa, compresa tra la temperatura al condensatore e quella dell'ambiente.

Distruzione di exergia nella pompa

E' espressa mediante $T_a \Delta S_{irr}$:

$$E_{DP} = T_a (S_5 - S_0) = m_v T_a (s_5 - s_0)$$

E' rappresentata dall'area gialla.

Entropia per i gas perfetti

Si richiama nel seguito l'espressione dell'entropia, definita come $ds = dQ/T$, per un gas perfetto operante in un sistema aperto (in maniera formalmente analoga è possibile ricavare l'espressione per sistemi chiusi).

$$du = dQ + dW = Tds - pdv$$

$$d(pv) = pdv + vdp$$

$$p dv = d(pv) - v dp$$

$$Tds = du + pdv = d(u + pv) - vdp = dh - vdp$$

$$ds = dh/T - (v/T)dp$$

$$(v/T) = R/p$$

$$ds = c_p dT/T - R dp/p$$

assumendo uno stato di riferimento ($T_a=298.15$ K; $p_a=101325$ Pa):

$$s - s_a = c_p \ln(T/T_a) - R \ln(p/p_a) \quad (21)$$

che è di grande importanza, sia perché consente di valutare le variazioni di entropia conoscendo temperatura e pressione, sia perché evidenzia come anche per un gas perfetto l'entropia (a differenza di entalpia ed energia interna) si mantiene funzione di due variabili, $s = f(p, T)$.

Miscelazioni reali (irreversibili)

Pressione, volume, massa, energia interna ed entalpia godono per una miscela della proprietà additiva (il valore di una qualsiasi delle variabili è pari alla somma dei valori valutati per i singoli componenti della miscela). Nel seguito ci si riferisce per semplicità ad una miscela di gas perfetti (es. aria, gas combustibili).

Anche per l'entropia, essendo per ciascun componente $s_i = f(p_i, T_i)$, $S = \sum_i S_i$. Ciò non significa però che le miscelazioni reali (spesso utilizzate per formare la miscela) siano isentropiche. Per essere tali, ciascun componente dovrebbe entrare nel volume di controllo alla pressione parziale corrispondente al suo valore nella miscela formata; inoltre, alla **stessa temperatura**. Di fatto, ciò risulta impossibile, perché la miscelazione sarebbe estremamente lenta - affidata in pratica ai soli effetti di diffusione molecolare, piuttosto che a differenze locali di pressione parziale.¹ Nella pratica, in una miscelazione reale - anche se **isoterma** - i diversi componenti di una miscela sono forniti a pressione costante pari alla pressione complessiva, che è superiore alla pressione parziale finale di ciascun componente nella miscela.

Ciascun componente subisce quindi un'espansione irreversibile senza produzione di lavoro esterno (*laminazione*), dalla pressione complessiva fino alla sua pressione parziale. La distruzione di exergia (o di availability) nel processo di **miscelazione isoterma** è perciò:

$$L_{\text{mix}} = T_a \Delta S_{\text{mix}} = T_a R_M \sum_i v_i \ln(p/p_i) \quad [\text{W}] \quad (22)$$

Dove v_i è il numero di moli/s per ciascuna specie, $v_i = m_i/M_i$. (M_i = peso molecolare della specie; R_M = costante universale dei gas $\text{J}/(\text{kmolK})$). Utilizzando la portata in massa prodotta in uscita m :

$$L_{\text{mix}} = m T_a R_m \sum_i M_i x_i \ln(p/p_i) \quad [\text{W}] \quad (22')$$

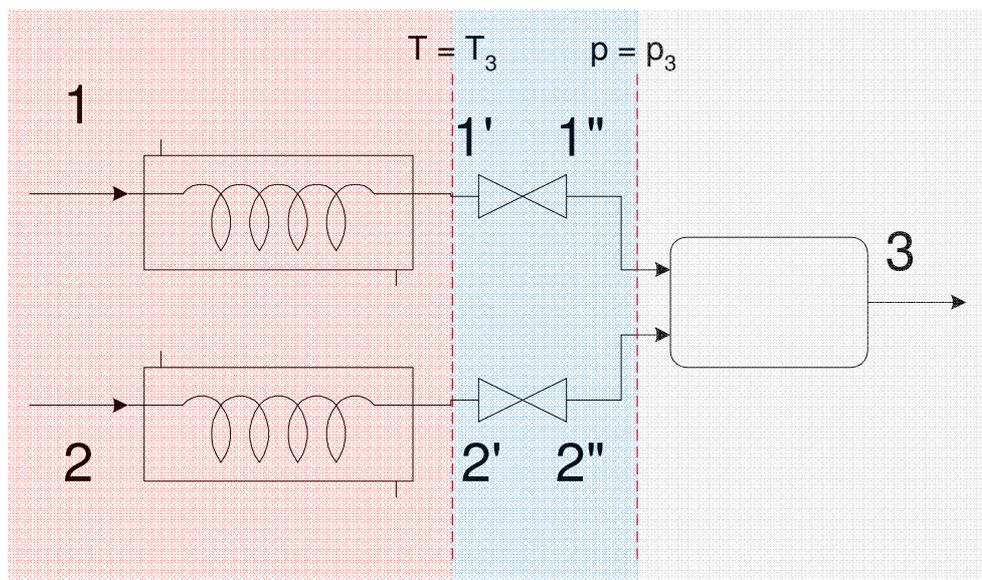
Dove R_m è la costante del gas $[\text{J}/(\text{kg K})]$ della miscela; x_i è la concentrazione volumetrica della specie i nella miscela.

¹ Questa conclusione risulta d'altra parte comune alla maggior parte dei sistemi reversibili, che sono molto lenti e richiedono superfici infinite.

L'equazione (22) può essere generalizzata a **sistemi non isotermi** ed eventualmente **reattivi**: in tal modo si finisce per valutare, ad esempio, la distruzione di exergia nei **processi di combustione reale**, che vengono idealmente suddivisi nei tre stadi (cfr. figura):

- 1) **Uniformazione termica** fino a condizioni di temperatura omogenea tra le diverse correnti (combustibile, comburente, diluizione) dei reagenti (1-1'; 2-2')
- 2) **Uniformazione meccanica** fino a condizioni di equilibrio di pressione (dalla pressione del sistema fino alla pressione parziale di ciascun componente, mediante processi idealmente separati di espansione) per i reagenti (1'-1''; 2'-2'')
- 3) **Reazione chimica** tra reagenti perfettamente miscelati per dare i prodotti della reazione (1''+2'' - 3)

Si noti che - a differenza che per le miscele isoterme - per i processi reattivi nella fase 2 oltre a trasformazioni di espansione per le singole specie si possono avere trasformazioni di compressione, che traggono energia da una delle altre due fasi (ciò avviene, ad esempio, per l'ossigeno comburente, che nell'aria ambiente si trova a circa 29000 Pa).



Schema di un processo di miscelazione reale in tre stadi,
con eventuale reazione

(**uniformazione temperature** + **uniformazione pressioni** =
miscelazione reversibile+reazione)

Sistemi Reattivi. Combustione.

La maggior parte dei sistemi di conversione dell'energia comporta in alcuni processi variazioni di composizione a seguito di reazioni chimiche. Tra queste, le reazioni di combustione (ossidazione ad alta temperatura) sono tra quelle a più alta densità di energia.

Le reazioni di *combustione completa* sono le seguenti:



Ad ogni reazione è associato il **calore standard di reazione**, che è negativo per reazioni esotermiche (rilascio di calore al sistema) in base alla convenzione comune nella chimica. Trattandosi di reazioni elementari (cioè che coinvolgono elementi), i calori di reazione sono anche detti **calori di formazione** ΔH_{of} , e sono noti e tabulati per tutte le specie di interesse tecnico².

Il calore standard di formazione di una sostanza, ΔH_{of} è definito come il calore che si sviluppa quando una mole di sostanza si forma dai suoi elementi, nei rispettivi stati standard alla temperatura di 298.15 K e alla pressione di 1 bar. Può anche essere definito come la variazione di entalpia della sostanza allo stato standard rispetto agli elementi dai quali deriva, anch'essi allo stato standard.

Per convenzione si assumono nella termochimica segni negativi per le moli dei reagenti e positivi per quelle dei prodotti. Tale convenzione rispetta il risultato energetico: nelle reazioni di formazione 23-25, infatti, il Calore di Reazione è negativo e quindi rappresenta un'uscita utile dal sistema di combustione (sarà un ingresso per il sistema termodinamico che attua la conversione da termico a meccanico/elettrico).

² Tabelle JANAF, NASA,....

Considerando ad esempio due reagenti e due prodotti:



La **Legge di Hess** consente di calcolare la variazione di entalpia necessaria affinché si formino i prodotti C e D dai reagenti A e B da:

$$\Delta H^0 = v_c \Delta H_f^0(C) + v_d \Delta H_f^0(D) - v_a \Delta H_f^0(A) - v_b \Delta H_f^0(B) \quad (27)$$

Nel caso più generale, il **calore di reazione** allo stato standard è:

$$\Delta H_r^0 = \sum_k v_k \Delta H_{f_k}^0 = \left(\sum_j v''_j \Delta H_{f_j}^0 \right)_P - \left(\sum_i v'_i \Delta H_{f_i}^0 \right)_R \quad (28)$$

Avendo indicato con v''_j il numero di moli del **prodotto** j-esimo e con v'_i il numero di moli del **reagente** i-esimo.

Il **potere calorifico nelle condizioni standard** è ricavabile come:

$$P_{ci} = - \Delta H_{0r} / m_f \quad (29)$$

m_f è la massa molecolare del combustibile. Il potere calorifico così calcolato è il **Potere Calorifico Inferiore**; infatti, si è assunto che i prodotti di combustione – compresa H₂O – siano allo stato gassoso.

Lo **stato standard** per gli elementi è riferito allo stato di aggregazione alle condizioni di temperatura e pressione di riferimento: sono considerati gas quelle sostanze che alla temperatura e pressione standard sono schematizzabili come gas perfetti, e sono considerati liquidi e solidi quelle sostanze che si presentano nel corrispondente stato di aggregazione nelle condizioni standard.

Per convenzione gli elementi hanno un valore del calore di formazione in condizioni standard pari a zero. Il calore standard di formazione delle sostanze più comuni è generalmente riportato sotto forma di tabelle (JANAF o NASA).

Exergia per sistemi reattivi (1)

Riferendosi ad un gas perfetto (reagente o prodotto³), è possibile scrivere:

$$dh = c_p dT \quad (30)$$

$$ds = c_p dT/T - R(dp/p) \quad (31)$$

ovvero

$$h = c_p T + A \quad (32)$$

$$s = c_p \ln T - R \ln p + B \quad (33)$$

con A e B costanti arbitrarie che dipendono dallo stato di riferimento.

L'Energia libera o funzionale di Gibbs è data da:

$$g = h - Ts = c_p T(1 - \ln T) + RT \ln p - BT + A \quad (34)$$

In forma molare:

$$g_M = \phi_M + R_M T \ln p \quad (35)$$

con

$$\phi_M = c_{pM} T (1 - \ln T) - B_M T + A_M \quad (36)$$

che e' unicamente funzione della temperatura.

³ Nelle reazioni chimiche per reagenti e prodotti si assume comportamento da gas perfetti. Ciò corrisponde, nei sistemi reali, allo stato dei prodotti della combustione: anche le specie CO₂ ed H₂O si trovano a pressioni parziali molto basse rispetto alla critica. Per i reagenti, l'ipotesi è chiaramente valida per l'aria comburente nei normali sistemi di combustione; non lo è per i combustibili solidi o liquidi, che però occupano un volume fisico molto piccolo e perciò non influenzano il comportamento da gas perfetto dell'aria comburente.

Exergia chimica (1)

Nelle condizioni, di riferimento, (p_a, T_a) , avendosi equilibrio termomeccanico con l'ambiente, l'exergia fisica $x = (h-h_a) - T_a (s-s_a)$ risulta nulla per definizione. Raggiunte queste condizioni, la possibilità di estrarre lavoro dal sistema è legata alla possibile variazione dell'Energia Libera di Gibbs (tra reagenti e prodotti della reazione), definita come $g = h - T s$.

Riferendosi quindi come per la (28) ad una reazione chimica reagenti-prodotti, che avvenga in tali condizioni, l'Exergia chimica (concettualmente pari alla possibilità residua di compiere lavoro reversibile, con una trasformazione chimica che avvenga a p_a, T_a) risulta :

$$\Delta G_{M0} = \sum_k \nu_k \Delta G_{fok} = \sum_k \nu_k \mu_{k0} \quad (37)$$

Si sono introdotti i potenziali chimici standard riferiti ad una mole, $\mu_{k0} = \Delta G_{fok}$, che rappresentano – con riferimento ad una reazione di formazione (quella che produce un prodotto a partire da un elemento) la possibilità di produrre lavoro facendo avvenire la reazione di formazione alle condizioni standard.

Nella pratica, nel caso non si disponga delle tabelle dei potenziali chimici si ricorre a quelle delle entalpie ed entropie di formazione:

$$\Delta G_{M0} = \Delta \tilde{h}_0 - T_0 \Delta \tilde{s}_0 = \sum_k \Delta \tilde{h}_{0fk} - \sum_k \Delta \tilde{s}_{0fk} \quad (37')$$

Esempio : Combustione stechiometrica di Metano CH₄



Calcolo di ΔG_{M0} (1 kmol di CH₄ a 1 bar, 298,15 K):

$$\begin{aligned} \Delta G_{M0} &= (\Delta G_{f0})\text{CO}_2 + 2(\Delta G_{f0})\text{H}_2\text{O} - (\Delta G_{f0})\text{CH}_4 = \\ &= - 394.35 \quad - 2 * 228.7 \quad - (-50.8) = -800903 \text{ kJ/Kmol} \end{aligned}$$

Exergia per sistemi reattivi (2)

L'Equazione (37) afferma che, allo stato di riferimento (p_a, T_a ; exergia termodinamica nulla), l'exergia é data dal solo contributo "chimico", ed é pari al prodotto del numero di moli per il potenziale chimico di ciascuna specie, sommato per il numero delle specie (segno positivo per i prodotti; negativo per i reagenti).

In sostanza, la conoscenza della variazione dell'energia libera ΔG_{m0} per la reazione reagenti-prodotti, fornita dalla sommatoria $\sum_k \nu_k \Delta G_{f0k}$, consente di valutare il termine di exergia chimica. I valori molari dei $\Delta G_{f0k} = \mu_{k0}$ (in condizioni di riferimento) sono disponibili per le principali specie chimiche. A questo punto si può definire l'**availability per sistemi reattivi aperti**:

$$b = h - T_a s - \sum_k \nu_k \mu_{k0} \quad (38)$$

e l'exergia – ora generalizzata ai sistemi reattivi - risulta definita come la differenza di availability (fisica+chimica) tra lo stato in esame e quello di riferimento, $x = b - b_a$.

Exergia chimica (2). Stato di riferimento.

Per la definizione dell'ambiente nel calcolo dell'exergia fisica è sufficiente fissare la pressione e la temperatura dell'ambiente di riferimento. Si parla di **equilibrio ristretto** quando si ha un equilibrio solo fisico, ovvero meccanico e termico, con l'ambiente. Se infatti si considera, ad esempio, un contenitore di anidride carbonica a pressione e temperatura ambiente, esso si trova in equilibrio ristretto, poiché se esso viene aperto avviene una variazione di composizione chimica dovuta al fatto che nell'ambiente la concentrazione di anidride carbonica non è unitaria.

Si parla di **equilibrio non ristretto** quando sono soddisfatte le condizioni di equilibrio non solo meccanico e termico ma anche chimico tra il sistema e l'ambiente. Lo stato di riferimento per l'equilibrio non ristretto è lo “**stato morto**”, ovvero quello per il quale, se un sistema lo raggiunge, non è più possibile estrarre alcun lavoro facendo interagire sistema ed ambiente.

Nel derivare il contributo chimico dell'exergia, si è fatto riferimento ad una reazione che avvenga nelle condizioni di riferimento, p_a , T_a . Non si è però parlato di interazione con l'ambiente di riferimento, che risulta ancora possibile in tali condizioni. Occorre quindi calcolare ancora un termine correttivo.

La vera **exergia chimica** è il massimo lavoro ottenibile quando la sostanza considerata è portata dallo stato ambiente a quello morto con soli processi di scambio termico e di sostanze. Confrontando con la definizione di exergia fisica si può anche dire che l'exergia chimica è l'exergia di un flusso di sostanze quando lo stato fisico (p , T) della sostanza corrisponde allo stato dell'ambiente.

Alternativamente si può definire l'exergia chimica a partire dallo stato morto: l'exergia chimica è la minima quantità di lavoro necessario per sintetizzare e portare allo stato ambiente la sostanza considerata trasformando le sostanze dell'ambiente per mezzo di soli scambi di calore e di sostanze.

La definizione dell'ambiente di riferimento ha quindi un'importanza fondamentale quando si eseguono calcoli sull'exergia chimica. Infatti non esiste un solo possibile ambiente di riferimento con cui definire lo stato morto. La presenza o meno di certe sostanze nel sistema in esame può richiedere la definizione di sostanze di riferimento che possano essere considerate come i reagenti da cui sono ricavate le sostanze considerate.

L'ambiente di riferimento viene pertanto definito con riferimento all'atmosfera gassosa, al mare degli oceani ed alla composizione della crosta terrestre.

Tabella 1: Pressioni medie convenzionali delle specie di riferimento gassose ed exergia chimica standard a 298.15 K e 101325 Pa (Szargut, et al., 1988).

Specie di riferimento					
Elemento	Sostanza	Frazione molare in aria secca	Pressione media convenzionale [kPa]	Exergia chimica standard [kJ/kmol]	Exergia chimica standard elemento [kJ/kmol]
Ar	Ar	0.009 33	0.906	11.69	11.69
C grafite	CO ₂	0.000 345	0.0335	19.87	410.26
D ₂	D ₂ O(g)	0	0.000 342	31.23	263.79
H ₂	H ₂ O(g)	0	2.2	9.49	236.09
He	He	0.000 005	0.000 485	30.37	30.37
Kr	Kr	0.000 001	0.000 097	34.36	34.36
N ₂	N ₂	0.7803	75.78	0.72	0.72
Ne	Ne	0.000 018	0.001 77	27.19	27.19
O ₂	O ₂	0.2099	20.39	3.97	3.97
Xe	Xe	0.000 000 09	0.000 008 7	40.33	40.33

Tabella 2: Concentrazioni medie convenzionali delle specie di riferimento disciolte nell'*acqua di mare* ed exergia chimica standard (Szargut, et al., 1988).

Specie di riferimento				
Elemento	Sostanza	Molarità [kmol/kgH ₂ O]	Coefficient e di attività	Exergia Chimica Standard Elemento [kJ/kmol]
Ag(s)	AgCl ₂ ⁻	2.7*10 ⁻⁹	0.6	70.2
As(s)	HAsO ₄ ²⁻	2.1*10 ⁻⁸	0.1	494.6
Au(s)	AuCl ₂ ⁻	5.8*10 ⁻¹¹	0.6	15.4
B(s)	B(OH) ₃	3.4*10 ⁻⁴	1.0	628.5
Ba(s)	Ba ²⁺	1.4*10 ⁻⁷	0.2	747.7
Bi(s)	BiO ⁺	1*10 ⁻¹⁰	0.6	274.5
Br ₂ (l)	Br ⁻	8.7*10 ⁻⁴	0.68	101.2
Ca(s)	Ca ²⁺	9.6*10 ⁻³	0.21	712.4
Cd(s)	CdCl ₂	6.9*10 ⁻¹¹	1.0	293.8
Cl₂(g)	Cl⁻	0.5657	0.68	123.6
Co(s)	Co ²⁺	6.8*10 ⁻⁹	0.2	248.6
Cs(s)	Cs ⁺	2.3*10 ⁻⁹	0.6	404.4
Cu(s)	Cu ²⁺	7.3*10 ⁻¹⁰	0.2	134.2
F ₂ (g)	F ⁻	3.87*10 ⁻⁵	0.68	466.3
Hg(l)	HgCl ₄ ²⁻	3.4*10 ⁻¹⁰	0.1	115.9
I ₂ (s)	IO ₃ ⁻	5.2*10 ⁻⁷	0.6	174.7
K(s)	K ⁺	1.04*10 ⁻²	0.64	366.6
Li(s)	Li ⁺	2.5*10 ⁻⁵	0.68	393.0
Mg(s)	Mg ²⁺	4.96*10 ⁻²	0.23	611.0
Mn(s)	Mn ²⁺	7.5*10 ⁻⁹	0.2	422.0
Mo(s)	MoO ₄ ²⁻	1.1*10 ⁻⁷	0.1	730.3
Na(s)	Na⁺	0.474	0.68	336.6
Ni(s)	Ni ²⁺	1.2*10 ⁻⁷	0.2	232.7
P(s)	HPO ₄ ²⁻	4.9*10 ⁻⁷	0.1	861.4
Pb(s)	PbCl ₂	4.2*10 ⁻¹¹	1.0	232.8
Rb(s)	Rb ⁺	1.42*10 ⁻⁶	0.6	388.6
S(s)	SO ₄ ²⁻	1.17*10 ⁻²	0.11	609.6
Se(s)	SeO ₄ ²⁻	1.2*10 ⁻⁹	0.1	346.5
Sr(s)	Sr ²⁺	8.7*10 ⁻⁵	0.2	730.2
W(s)	WO ₄ ²⁻	5.6*10 ⁻¹⁰	0.1	827.5
Zn(s)	Zn ²⁺	1.7*10 ⁻⁸	0.2	339.2

Grassetto: contributi > 10-1 Verde Contributi > 10-2

Tabella 3: Concentrazioni medie convenzionali delle specie di riferimento nella *crosta terrestre* ed exergia chimica standard (Szargut, et al., 1988).

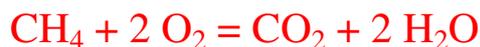
Componente litosfera			Specie di riferimento			
Elemento	Sostanza nella litosfera	Frazione di massa	Formula	Frazione molare Standard	Exergia chimica standard [kJ/kmol]	Exergia chimica elemento [kJ/kmol]
Al	Al₂O₃	0.152	Al₂SiO₅	2*10⁻³	15.4	888.4
Ba	BaO	5.1*10 ⁻³				
Ca	CaO	5.1*10 ⁻²				
Cl ₂	Cl	4.5*10 ⁻⁴				
Co(s)	Co	4*10 ⁻⁵	Co ₃ O ₄	2*10 ⁻⁷	38.2	265.0
Cr(s)	Cr ₂ O ₃	5.2*10 ⁻⁴	Cr ₂ O ₃	4*10 ⁻⁷	36.5	544.3
Fe(s)	FeO	3.72*10 ⁻²				
	Fe ₂ O ₃	3.10*10 ⁻²	Fe ₂ O ₃	1.3*10 ⁻³	16.5	376.4
K	K ₂ O	3.11*10 ⁻²				
Mg(s)	MgO	3.45*10 ⁻²	MgCO ₃	2.3*10 ⁻³	15.1	633.8
Mn(s)	MnO	1.18*10 ⁻³	MnO ₂	2*10 ⁻⁴	21.1	482.3
Na	Na ₂ O	3.71*10 ⁻²				
P(s)	P ₂ O ₅	2.85*10 ⁻³	Ca ₃ (PO ₄) ₂	4*10 ⁻⁴	19.4	875.8
S	SO ₃	2.6*10 ⁻⁴				
Sb(s)	Sb	1*10 ⁻⁶	Sb ₂ O ₅	7*10 ⁻¹⁰	52.3	435.8
Si(s)	SiO₂	0.591	SiO₂	0.472	1.9	854.6
Sn(s)	Sn	4*10 ⁻⁵	SnO ₂	8*10 ⁻⁶	29.1	544.8
Ti(s)	TiO ₂	1.03*10 ⁻²	TiO ₂	1.8*10 ⁻⁴	21.4	906.9
U(s)	U	4*10 ⁻⁶	UO ₃	2*10 ⁻⁸	43.9	1190.7
V(s)	V ₂ O ₅	2.3*10 ⁻⁴	V ₂ O ₅	2*10 ⁻⁶	32.5	712.1

Grassetto: contributi > 10⁻¹ Verde Contributi > 10⁻²

Interazione dei prodotti con l'ambiente.

Lo stato di riferimento (detto di *Equilibrio termochimico* con l'ambiente) è a questo punto specificato anche in termini di composizione.

Anche in condizioni di equilibrio termomeccanico ($p_a = 1$ bar; $T_a = 25^\circ\text{C}$) si è visto che è possibile raccogliere un lavoro utile con una ipotetica trasformazione chimica che trasformi i prodotti della reazione nelle specie e nelle concentrazioni presenti nell'ambiente di riferimento. Ma anche nelle reazioni di combustione finora scritte, le pressioni parziali dei prodotti (e quella dell'ossigeno che deve partecipare alla reazione lato reagenti) sono ben diverse da quelle delle stesse specie (se presenti) nell'ambiente di riferimento. Si prenda ad esempio la reazione per il CH_4 :



In questa reazione, se avviene ad 1 bar, le pressioni parziali sono:

Prodotti $p_{\text{CO}_2} = 0,33$ bar; $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,66$ bar

Reagenti $p_{\text{O}_2} = 0,66$ bar.

Ciò comporta una correzione dovendo considerare l'interazione con l'ambiente di riferimento:

- a) l'ossigeno presente nell'aria ha una pressione parziale di circa 0,21 bar, e deve essere compresso per partecipare alla reazione;
- b) CO_2 ed H_2O hanno invece pressioni parziali nei prodotti molto superiori a quelle dell'ambiente di riferimento, e dalla loro espansione reversibile si potrebbe concettualmente estrarre lavoro utile.

All'exergia chimica di un combustibile - data dal termine ΔG_{M0} escludendo lo scarico nell'ambiente, cioè con i prodotti della combustione ad 1 bar e 25°C - occorre aggiungere un termine correttivo legato all'interazione con l'ambiente (tale termine é massimo per il metano e vale circa il 5% di ΔG_{M0})

Se una sostanza è in equilibrio termico e meccanico con l'ambiente, ma presenta una concentrazione nell'ambiente - e quindi una pressione parziale - diversa, nel caso in cui lo stato sia gassoso, si può ipotizzare una trasformazione isoterma reversibile che porti la pressione al valore della pressione parziale nell'ambiente, p_{a0} .

Con queste modalità il lavoro ottenuto per una mole di sostanza k che si ritrovi inizialmente, pura, alla pressione p_a è data per un gas ideale da:

$$\tilde{\epsilon}_{0k} = \tilde{R}T_a \ln \frac{p_a}{p_{a0k}} \quad (39)$$

Nella realtà, i prodotti della combustione si trovano (si veda l'esempio del metano) non puri alla pressione p_a , bensì ciascuno alla propria pressione parziale all'interno della miscela. Considerando anche l'interazione con l'ambiente aeriforme, **l'exergia chimica** è in definitiva data dalla seguente espressione:

$$\tilde{\epsilon}_0 = -\Delta\tilde{h}_0 + T_a\Delta\tilde{s}_0 + \tilde{R}T_a \left(x_{O_2} \ln \frac{p_{a0O_2}}{p_a} - \sum_i x_i \ln \frac{p_{a0i}}{p_a} \right) \quad (40)$$

**Esempio applicativo – combustione di metano puro
(Flametgpm1.ees)**

Il software EES consente di calcolare i valori dei DG di formazione a partire dalla entalpie ed entropie di formazione, ad es.:

$$\begin{aligned}
 h_{\text{ch40}} &= \mathbf{h} (\text{'CH4'} ; T = t_0) & h_{\text{o20}} &= \mathbf{h} (\text{'O2'} ; T = t_0) \\
 h_{\text{n20}} &= \mathbf{h} (\text{'N2'} ; T = t_0) & s_{\text{ch40}} &= \mathbf{s} (\text{'CH4'} ; T = t_0 ; P = p_0) \\
 s_{\text{o20}} &= \mathbf{s} (\text{'O2'} ; T = t_0 ; P = p_0) \\
 s_{\text{n20}} &= \mathbf{s} (\text{'N2'} ; T = t_0 ; P = p_0) & h_{\text{cO20}} &= \mathbf{h} (\text{'CO2'} ; T = t_0) \\
 h_{\text{H2O0}} &= \mathbf{h} (\text{'H2O'} ; T = t_0) \\
 s_{\text{cO20}} &= \mathbf{s} (\text{'CO2'} ; T = t_0 ; P = p_0) \\
 s_{\text{H2O0}} &= \mathbf{s} (\text{'H2O'} ; T = t_0 ; P = p_0) \\
 \text{DG}_{\text{ch4}} &= h_{\text{ch40}} - t_0 \cdot s_{\text{ch40}} \\
 \text{DG}_{\text{O2}} &= h_{\text{o20}} - t_0 \cdot s_{\text{o20}} & \text{DG}_{\text{N2}} &= h_{\text{n20}} - t_0 \cdot s_{\text{n20}} \\
 \text{DG}_{\text{CO2}} &= h_{\text{cO20}} - t_0 \cdot s_{\text{cO20}} \\
 \text{DG}_{\text{H2O}} &= h_{\text{H2O0}} - t_0 \cdot s_{\text{H2O0}}
 \end{aligned}$$

Reaction:



T is the adiabatic combustion temperature, assuming no dissociation. X is the % excess air.

Soluzione: Entalpie:

$Ex_R = -681379 \text{ [kJ]}$	$h_{\text{ch4}} = -74875 \text{ [kJ/kmol]}$	$h_{\text{ch40}} = -74875 \text{ [kJ/kmol]}$
$h_{\text{cO2}} = -282149 \text{ [kJ/kmol]}$	$h_{\text{cO20}} = -393526 \text{ [kJ/kmol]}$	$h_{\text{H2O}} = -152062 \text{ [kJ/kmol]}$
$h_{\text{H2O0}} = -241825 \text{ [kJ/kmol]}$	$h_{\text{n20}} = -4.376 \text{ [kJ/kmol]}$	$h_{\text{N2p}} = 67999 \text{ [kJ/kmol]}$
$h_{\text{n2R}} = -4.376 \text{ [kJ/kmol]}$	$h_{\text{o20}} = -4.425 \text{ [kJ/kmol]}$	$h_{\text{O2p}} = 71740 \text{ [kJ/kmol]}$
$h_{\text{o2R}} = -4.425 \text{ [kJ/kmol]}$	$H_P = -74917 \text{ [kJ]}$	$H_R = -74917 \text{ [kJ]}$

Soluzione: Entropie:

p1 = 101325	R = 8,314	s _{ch4} = 186,1 [kJ/kmolK]
s _{ch40} = 186,1	s _{cO2} = 318,2	s _{cO20} = 213,6
s _{H2O} = 272,4	s _{H200} = 188,6	s _{n20} = 191,4
s _{n2p} = 257,4	s _{n2R} = 191,4	s _{o20} = 204,9
s _{o2p} = 274,3	s _{o2R} = 204,9	s _p = 2798
s _R = 2035	T = 2328,6 [K]	t0 = 298

Soluzione: DeltaG formazione:

Unit Settings: [kJ]/[K]/[Pa]/[kmol]/[degrees]

DG_{ch4} = -130342 [kJ/kmol]

DG_{CO2} = -457166 [kJ/kmol]

DG_{H2O} = -298026 [kJ/kmol]

DG_{N2} = -57035 [kJ/kmol]

DG_{O2} = -61067 [kJ/kmol]

DG_{React} = -800741 [kJ/kmol]

Equazione DG reazione:

$$DG_{React} = -1 * DG_{ch4} - 2 * (1 + X/100) * DG_{O2} \\ - 2 * (1 + X/100) * 3,76 * DG_{N2} + DG_{CO2} + 2 * DG_{H2O} \\ + 2 * (1 + X/100) * 3,76 * DG_{N2} + 2 * X/100 * DG_{O2}$$

Nota: Il riferimento delle proprietà per i gas perfetti utilizzato da EES è diverso da quello delle tabelle JANAF. Pertanto i ΔG_{f0} degli elementi non sono nulli e devono essere considerati esplicitamente.

La somma algebrica dei ΔG_{f0} è comunque pari al valore che risulterebbe dal computo sulle tabelle JANAF.

Equazione Termine di interazione con ambiente:

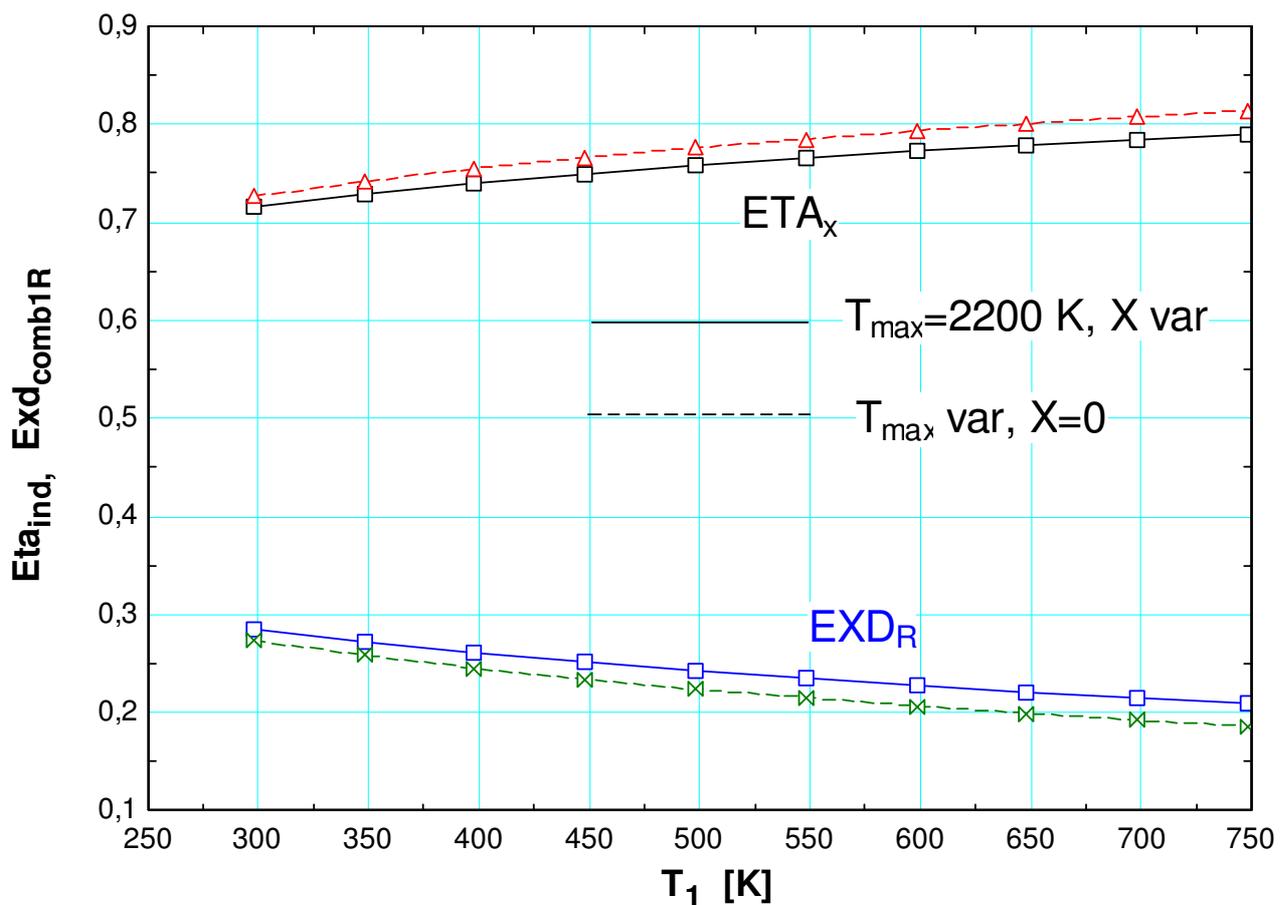
$$ESS = -R \cdot T_a \cdot \left(\underbrace{2 \cdot \ln(0,2039/1,01325)}_{O_2 \text{ (2 moli reagenti)}} - \underbrace{\ln(0,000345/1,01325)}_{CO_2 \text{ (1 mole prodotti)}} - \underbrace{\ln(2,2/101,325)}_{H_2O \text{ (2 moli prodotti)}} \right)$$

Equazione Potere exergetico: $\epsilon = -(DG_{React} + ESS)$

$$\epsilon = 831558 \text{ [kJ/kmol]}$$

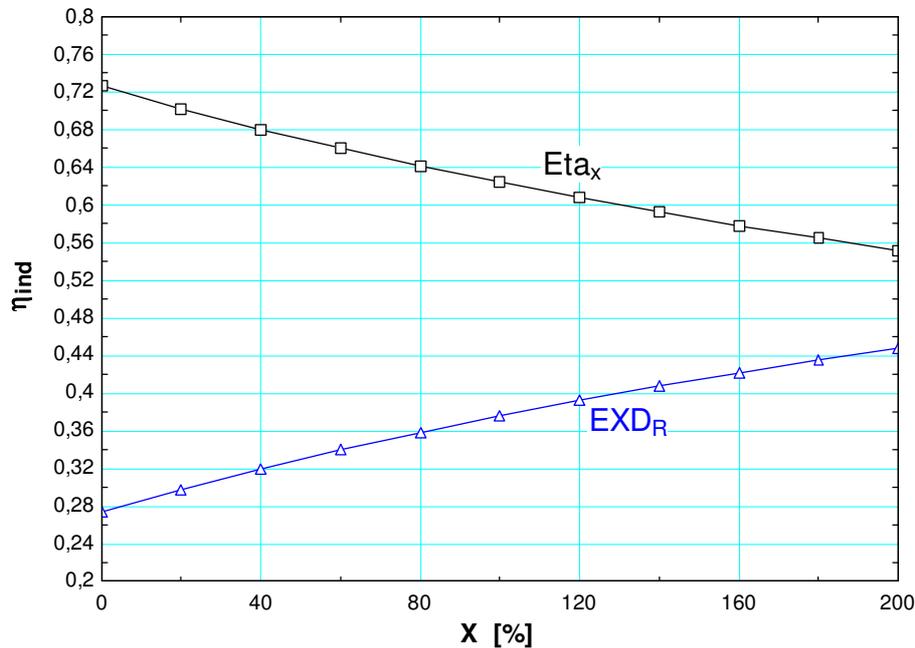
$$ESS = -30817 \text{ [kJ/kmol]}$$

Analisi parametrica dell'efficienza exergetica della combustione e della distruzione di exergia in funzione della temperatura di preriscaldamento dei reagenti:



La figura mostra chiaramente che il preriscaldamento dei reagenti è una delle soluzioni migliori per ridurre l'irreversibilità nella combustione.

Analisi parametrica dell'efficienza exergetica della combustione e della distruzione di exergia in funzione dell'eccesso d'aria ($T_1 = 298$ K):



La figura mostra chiaramente che la distruzione di exergia nella combustione aumenta sensibilmente con il crescere dell'eccesso d'aria. Le condizioni migliori si ottengono in condizioni stechiometriche.

Altre simulazioni potrebbero dimostrare che:

- a) La combustione in aria arricchita in ossigeno, od al limite in ossigeno puro, ha anch'essa un effetto di aumentare la distruzione di exergia (a parte il costo, sempre in termini di exergia, della produzione dell'ossigeno)*
- b) L'irreversibilità nella combustione potrebbe essere ulteriormente ridotta adottando, in luogo di semplici sistemi di combustione, dei "reattori chimici" capaci di produrre (anche) energia elettrica, come ad esempio le SOFC che vengono in effetti proposte con soluzioni "topper" dei cicli di conversione termodinamica dell'energia.*
- c) Generalizzando ad altri combustibili, prestazioni migliori si ottengono da combustibili "poveri (basso PCi) utilizzati in condizioni stechiometriche e con ridotte temperatura di combustione adiabatica*

Exergia chimica (3). Combustibili tecnici.

I combustibili industriali sia solidi che liquidi sono costituiti da numerosi composti chimici, a volte molto complessi. Risulta quindi difficile determinare la variazione di entropia e di entalpia con sufficiente precisione. Sono state quindi ricavate correlazioni che legano l'exergia chimica di un combustibile con il suo potere calorifico inferiore:

$$\varphi = \frac{\mathcal{E}_0}{P_{ci}} \quad (41)$$

Nella determinazione del parametro φ possono essere utilizzate tecniche simili a quelle mostrate per il calcolo del calore standard di formazione e del potere calorifico dei combustibili.

E' stato mostrato che il rapporto φ dipende in modo significativo dalla composizione chimica e che il tipo di legame del carbonio con gli altri elementi contenuti nel combustibile è un fattore di primaria importanza. Inoltre a seconda del tipo di combustibile, certi legami del carbonio hanno una minore importanza nel calcolo del rapporto φ : ad esempio per carboni subbituminosi i legami tipo cicloparaffinici comportano un contributo trascurabile rispetto agli altri tipi di legame.

Formule di Szargut e Styrylska

Szargut e Styrylska hanno proposto un metodo statistico per il calcolo del rapporto φ basato sui rapporti atomici N_H/N_C , N_O/N_C , N_N/N_C e N_S/N_C per le sostanze di composizione nota e sulle frazioni di massa per quelle di cui si conosce l'analisi finale. Le equazioni sono state determinate per gruppi diversi di sostanze organiche omogenee.

Idrocarburi gassosi

$$\varphi = 1.0334 + 0.0183 \frac{N_H}{N_C} - 0.0694 \frac{1}{N_C}$$

Idrocarburi liquidi

$$\varphi = 1.0406 + 0.0144 \frac{N_H}{N_C}$$

Idrocarburi solidi

$$\varphi = 1.0435 + 0.0159 \frac{N_H}{N_C}$$

Composti liquidi contenenti C,H,O

$$\varphi = 1.0374 + 0.0159 \frac{N_H}{N_C} + 0.0567 \frac{N_O}{N_C}$$

Composti solidi contenenti C,H,O

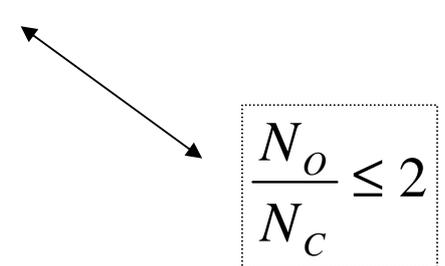
$$\varphi = 1.0438 + 0.0158 \frac{N_H}{N_C} + 0.0813 \frac{N_O}{N_C}; \quad \frac{N_O}{N_C} \leq 0.5$$
$$\varphi = \frac{\left[1.0414 + 0.0177 \frac{N_H}{N_C} - 0.3328 \frac{N_O}{N_C} \left(1 + 0.0537 \frac{N_H}{N_C} \right) \right]}{1 - 0.4021 \frac{N_O}{N_C}}; \quad \frac{N_O}{N_C} \leq 2$$

Composti liquidi contenenti C,H,O,S

$$\varphi = 1.0407 + 0.0154 \frac{N_H}{N_C} + 0.0562 \frac{N_O}{N_C} + 0.5904 \frac{N_S}{N_C} \left(1 - 0.175 \frac{N_H}{N_C} \right)$$

Composti solidi contenenti C,H,O,N

$$\varphi = 1.0437 + 0.0140 \frac{N_H}{N_C} + 0.0968 \frac{N_O}{N_C} + 0.0467 \frac{N_N}{N_C}; \quad \frac{N_O}{N_C} \leq 0.5$$
$$\varphi = \frac{\left[1.044 + 0.016 \frac{N_H}{N_C} - 0.3493 \frac{N_O}{N_C} \left(1 + 0.0531 \frac{N_H}{N_C} \right) \right] + 0.0493 \frac{N_N}{N_C}}{1 - 0.4124 \frac{N_O}{N_C}}$$


$$\frac{N_O}{N_C} \leq 2$$

Carbone bituminoso, lignite, coke e torba (SS-carbone)

$$\varphi = 1.0437 + 0.1896 \frac{H}{C} + 0.0617 \frac{O}{C} + 0.0428 \frac{N}{C}$$

Legno (SS-legna)

$$\varphi = \frac{\left[1.0412 + 0.216 \frac{H}{C} - 0.2499 \frac{O}{C} \left(1 + 0.7884 \frac{H}{C} \right) \right] + 0.0450 \frac{N}{C}}{1 - 0.3035 \frac{O}{C}}$$

Combustibili tecnici liquidi (SS-liquidi)

$$\varphi = 1.0401 + 0.1728 \frac{H}{C} + 0.0432 \frac{O}{C} + 0.2169 \frac{S}{C} \left(1 - 2.0628 \frac{H}{C} \right)$$

Formula di Shieh-Fan

E' una formula alternativa a quelle di Szargut-Styrylska, adatta ad esempio per CDR (combustibile derivato da rifiuti) in quanto considera le specie alogene, normalmente presenti in questo combustibile.

L'energia libera di Gibbs per la reazione chimica allo stato standard è calcolata come:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T_a \Delta S_r^0$$

in cui ΔH_r^0 è il calore di reazione, che può essere o calcolato (sempre mediante una formula relativa alla composizione) o di origine sperimentale (ricavato dal PCI, cambiato di segno e moltiplicato per il peso molecolare); ΔS_r^0 è la variazione di entropia nella reazione chimica, che viene valutata con la formula:

$$\Delta S_r^0 = 0.1718[C] - 3.86[H] + 1.5314[O] + 0.3217[S] + 1.634[N] + 2.389[F] + 1.369[Cl] + 0.6426[Br] + 0.4195[I] - s_{fuel}^0$$

dove i termini [] rappresentano concentrazioni molari nel combustibile.

<i>Confronto di alcuni sistemi di calcolo del potere exergetico</i>				
	RDF	Cippato di legno	Sorgo di fibra	Comb. Ensyn
Composizione				
C [%]	44.2	46.2	44.8	56.4
H [%]	6.6	5.8	6.3	6.2
N [%]	0.5	0.2	1.1	0.2
S [%]	0.4	0.3	0.14	< 0.01
O [%]	32.0	37.7	52.34	37.09
Cl [%]			0.625	
F [%]			0.0236	
Ceneri				0.1
Potere calorifico superiore [kJ/kg]				
Pcs (exp.)	18800	17600	16530	23000
Pci (exp)	17375	16350	15170	21660
Pci (S-F)	17990	16440	14200	20550
φ (SS-Carbone)	1.117			
φ (SS- Legna)		1.122	1.159	
φ (SS-Liquidi)				1.0875
φ (SF+PCI_exp)	1.231	1.232	1.187	1.142

Combustibile Ensyn: biofuel liquido (olio) prodotto da pirolisi veloce di biomassa agricola