

POLITECNICO DI MILANO

FACOLTÀ DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Aeronautica



Espansioni in serie di Taylor della curva di saturazione liquido–vapore

Relatore: Prof. Alberto GUARDONE

Co-relatori: Prof. Nawin Ryan NANNAN

Ing. Roberto ARMELLIN

Tesi di Laurea di:

Barbara RE

Matr. 766853

Anno Accademico 2011 – 2012

ai miei genitori

Ringraziamenti

Al termine di questi due anni di laurea magistrale, vorrei ringraziare tutte le persone che mi hanno aiutato e incoraggiato in questo periodo. In particolare desidero ringraziare il Prof. Guardone per gli insegnamenti e i consigli che ho ricevuto durante lo svolgimento di questo lavoro. Vorrei ringraziare anche il Prof. Nannan e l'Ing. Armellin, per avermi introdotto agli argomenti di questa tesi e per la disponibilità a rispondere ai miei dubbi. Desidero inoltre ringraziare i compagni di corso e tutti gli amici che hanno allietato i momenti di studio e non. Infine vorrei rivolgere un sentito ringraziamento alla mia famiglia: il vostro sostegno non è mai venuto a mancare e i vostri consigli e critiche mi hanno indubbiamente aiutato a crescere.

Sommario

Nelle simulazioni della fluidodinamica di fluidi in prossimità della transizione di fase liquido–vapore, è necessaria una modellazione del comportamento termodinamico accurata, attraverso, ad esempio, equazioni di stato tecniche. Il calcolo della curva di saturazione con modelli termodinamici complessi comporta purtroppo un elevato costo computazionale, quindi ripetute valutazioni dello stato termodinamico locale possono richiedere un tempo di calcolo considerevole. Può essere quindi vantaggioso introdurre un'approssimazione della curva di saturazione liquido–vapore sufficientemente accurata e, allo stesso tempo, meno onerosa da un punto di vista computazionale. Nel corso di questo lavoro viene proposta un'approssimazione basata su espansioni in serie di Taylor del quarto ordine, ottenuta attraverso tecniche di algebra differenziale. Questa tecnica garantisce che sia rispettata la consistenza termodinamica tra l'equazione di stato e la rappresentazione della curva di saturazione e può essere sviluppata per diverse equazioni di stato, sia tecniche che di riferimento. L'accuratezza del risultato dipende dal grado e dal numero di polinomi utilizzati per approssimare un determinato tratto di curva di saturazione. Per il modello di Span–Wagner per anidride carbonica, butano, metano e propano, si sono ottenuti sette sviluppi polinomiali per $0.7 < P_r < 1$ che garantiscono un errore massimo sulla densità ridotta rispettivamente del 0.02%, 0.005%, 0.025% e 0.007%. Per l'equazione di stato di riferimento dell'anidride carbonica, si è ottenuta un'approssimazione attraverso sette sviluppi polinomiali che rappresenta la curva di saturazione a $0.7 < P_r < 1$ con un errore sulla densità minore dello 0.01%, ad eccezione del punto critico dove l'errore è di circa 0.1%.

Parole chiave: curva di saturazione liquido–vapore, algebra differenziale, equazioni di stato di Span–Wagner, equazioni di stato di riferimento

Abstract

Computational fluid–dynamic simulations near liquid–vapor phase transition require to model accurately the thermodynamic behavior, by, for example, technical equations of state. The computation of the vapor–liquid equilibrium (VLE) curve by means of complex thermodynamic models is unfortunately computationally costly and several evaluations of the local thermodynamic state could take a long computational time. Thus it could be useful the introduction of an adequately accurate approximation of the VLE curve, which has also less computational cost. In the present work differential algebra techniques are employed to obtain an approximation of the VLE curve by fourth–order Taylor expansions. This technique guaranties that the thermodynamic consistency between the equation of state and the representation of the VLE curve is fulfilled and it could be applied to different equations of state, both technical and reference ones. The accuracy depends on both the order of the Taylor expansions and the number of polynomials employed to represent a certain portion of the VLE curve. For Span–Wagner model of carbon dioxide, butane, methane and propane, seven polynomials have been obtained for $0.7 < P_r < 1$, which guarantee a maximum error on reduced density of 0.02%, 0.005%, 0.025% and 0.007% respectively. As regard the reference equation of state for carbon dioxide, the resulting approximation consists in seven Taylor polynomials, which represent the VLE curve for $0.7 < P_r < 1$ with an error on density below 0.01%, except for the critical point where the error is around 0.1%.

Keywords: vapor–liquid equilibrium curve, differential algebra, Span–Wagner equations of state, reference equations of state

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Modellistica termodinamica in meccanica dei fluidi	1
1.2	Obiettivi e struttura del lavoro di tesi	6
2	Proprietà termodinamiche dei fluidi	7
2.1	Relazione fondamentale e proprietà termodinamiche	7
2.2	Modelli termodinamici	11
2.2.1	Equazioni cubiche	12
2.2.2	Equazione di Span–Wagner	13
2.2.3	Equazione di riferimento	17
3	La curva di saturazione liquido–vapore	19
3.1	Stabilità termodinamica e cambiamenti di fase	19
3.2	Rappresentazione della curva di saturazione	22
3.2.1	Modello di gas di Van der Waals	24
3.2.2	Modello di Span–Wagner	26
3.2.3	Equazioni ancillari	31
4	Approssimazione della curva di saturazione con tecniche di algebra differenziale	39
4.1	Introduzione all'algebra differenziale	39
4.1.1	Soluzione di equazioni implicite parametriche	40
4.1.2	Tecnica DA applicata al problema VLE	42
4.1.3	Scelta dei poli	44
4.2	Risultati per il modello di Span–Wagner	45
4.3	Risultati per il modello basato sull'equazione di riferimento dell'anidride carbonica	60
5	Conclusioni	65
A	Approssimazioni polinomiali	67

Elenco delle figure

3.1	Isoterme dell'equazione di stato di Van der Waals	22
3.2	Confronto tra isoterma instabile e instabile	23
3.3	Curva di saturazione del gas di Van der Waals	26
3.4	Curva di saturazione dell'anidride carbonica ottenuta con l'equazione di stato di Span–Wagner	28
3.5	Curva di saturazione del butano ottenuta con l'equazione di stato di Span–Wagner	28
3.6	Curva di saturazione del metano ottenuta con l'equazione di stato di Span–Wagner	29
3.7	Curva di saturazione del propano ottenuta con l'equazione di stato di Span–Wagner	29
3.8	Curva di saturazione dell'anidride carbonica ottenuta con l'equazione di stato di riferimento	30
3.9	Curva di saturazione dell'anidride carbonica ottenuta con le equazioni ancillari	33
3.10	Curva di saturazione del butano ottenuta con le equazioni ancillari	33
3.11	Curva di saturazione del metano ottenuta con le equazioni ancillari	34
3.12	Curva di saturazione del propano ottenuta con le equazioni ancillari	34
3.13	Deviazioni delle equazioni ancillari per il butano	35
3.14	Deviazioni delle equazioni ancillari per l'anidride carbonica e il metano	36
3.15	Deviazioni delle equazioni ancillari per il propano	37
4.1	Analogia tra la trasformazione in virgola mobile dei numeri reali e l'espansione in serie di Taylor delle funzioni	41
4.2	Approssimazione della curva VLE dell'anidride carbonica confrontata con la curva di riferimento	48

4.3	Approssimazione della curva VLE del butano confrontata con la curva di riferimento	49
4.4	Approssimazione della curva VLE del metano confrontata con la curva di riferimento	50
4.5	Approssimazione della curva VLE del propano confrontata con la curva di riferimento	51
4.6	Errori percentuali sulla densità ridotta	52
4.7	Confronto tra la curva di saturazione dell'anidride carbonica ottenuta con l'approssimazione polinomiale e quella con le equazioni ancillari	53
4.8	Confronto tra la curva di saturazione del butano ottenuta con l'approssimazione polinomiale e quella con le equazioni ancillari	53
4.9	Confronto tra la curva di saturazione del metano ottenuta con l'approssimazione polinomiale e quella con le equazioni ancillari	54
4.10	Confronto tra la curva di saturazione del propano ottenuta con l'approssimazione polinomiale e quella con le equazioni ancillari	54
4.11	Derivate $\frac{dv}{dP}$ e $\frac{dv}{dT}$ lungo la curva di saturazione dell'anidride carbonica e rispettivi errori percentuali	55
4.12	Derivate $\frac{dv}{dP}$ e $\frac{dv}{dT}$ lungo la curva di saturazione del butano e rispettivi errori percentuali	56
4.13	Derivate $\frac{dv}{dP}$ e $\frac{dv}{dT}$ lungo la curva di saturazione del metano e rispettivi errori percentuali	57
4.14	Derivate $\frac{dv}{dP}$ e $\frac{dv}{dT}$ lungo la curva di saturazione del propano e rispettivi errori percentuali	58
4.15	Particolare dell'andamento della derivata $\frac{dv}{dT}$ lungo la curva di saturazione dell'anidride carbonica	59
4.16	Approssimazione della curva VLE dell'anidride carbonica confrontata con la curva di riferimento	61
4.17	Confronto tra la curva di saturazione dell'anidride carbonica ottenuta con l'approssimazione polinomiale e quella con le equazioni ancillari	62
4.18	Ingrandimento della curva di saturazione dell'anidride carbonica in prossimità del punto critico	62
4.19	Errori percentuali sulla densità lungo la curva VLE basata sull'equazione di riferimento dell'anidride carbonica	63
4.20	Derivata $\frac{dv}{dT}$ lungo i due tratti della curva di saturazione calcolata con l'approssimazione polinomiale dell'equazione di riferimento e con le equazioni ancillari	63
4.21	Errori percentuali della derivata $\frac{dv}{dT}$ lungo la curva di saturazione calcolata con l'approssimazione percentuale e con le equazioni ancillari	63

Capitolo 1

Introduzione

In meccanica dei fluidi le equazioni di stato giocano un ruolo fondamentale nella chiusura delle equazioni di Navier–Stokes. In questa introduzione sono presentate alcune delle numerose equazioni di stato sviluppate nel corso degli anni, a partire dalla semplice equazione dei gas ideali, seguita dall’equazione di Van der Waals e dalle equazioni cubiche, per finire con le più recenti equazioni tecniche e di riferimento. Inoltre sono illustrate le motivazioni che hanno portato alla ricerca di un’approssimazione della curva di saturazione liquido–vapore, che sia termodinamicamente consistente e poco onerosa da un punto di vista computazionale. Questa è ottenuta attraverso tecniche di algebra differenziale.

1.1 Modellistica termodinamica in meccanica dei fluidi

La meccanica dei fluidi in prossimità della curva di saturazione liquido–vapore è rilevante per diverse applicazioni ingegneristiche, che comprendono le turbine impiegate nella produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili, nel processo di estrazione di idrocarburi o in sistemi refrigeranti. Un esempio di applicazione di turbine nel campo della produzione di energia è rappresentato dai turbogeneratori a ciclo Rankine organico (ORC, Organic Rankine Cycle), che utilizzano fluidi organici quali, ad esempio, i silossani, i perfluorocarburi o gli idrocarburi. Questi fluidi sono caratterizzati da temperature di ebollizione relativamente basse, il che ha portato all’utilizzo di cicli ORC nella produzione di energia a partire da fonti di calore a temperature medio–basse, come le biomasse e le sorgenti geotermiche, ma anche in impianti solari termodinamici e in sistemi di recupero termico. Nelle industrie petrolifere,

le turbine a gas sono utilizzate nel processo di estrazione degli idrocarburi pesanti dal gas naturale, per raffreddare il flusso. Infatti, a pari riduzione di pressione, un'espansione quasi isoentropica realizzata attraverso una turbina permette di raffreddare maggiormente il fluido rispetto ad un'espansione isoentalpica realizzata per mezzo di una valvola, dove il raffreddamento è dovuto solo all'effetto di Joule–Thompson.

Sia nella scelta del fluido di lavoro che nel progetto di turbine e di altri componenti, è di fondamentale importanza conoscere il comportamento del fluido nelle condizioni operative, per raggiungere la massima efficienza e ridurre al minimo i problemi di usura. Uno strumento utile nella progettazione delle turbine, per queste ed altre applicazioni, ma anche per altre macchine a fluido, sono le simulazioni di fluidodinamica computazionale (CFD), che richiedono però una corretta modellazione del comportamento del fluido di lavoro [8]. In molte condizioni operative, la dinamica dei fluidi reali può essere descritta dalle equazioni di Navier–Stokes, che esprimono il bilancio della massa, della quantità di moto e dell'energia totale, in termini delle variabili conservative densità ρ , momento della quantità di moto \mathbf{m} ed energia totale E^t , per un fluido continuo, isotropo, Newtoniano, localmente in equilibrio termodinamico e, eventualmente, soggetto ad una trasmissione di calore per conduzione secondo la legge di Fourier. Affinché il sistema di equazioni di Navier–Stokes sia chiuso, occorre definire anche due funzioni che descrivono la termodinamica del fluido, in particolare occorre definire due equazioni di stato che mettano in relazione le variabili di stato pressione P e temperatura T con le variabili conservative:

$$P = P(e, \rho) \quad \text{e} \quad T = T(e, \rho), \quad (1.1)$$

dove e è l'energia interna per unità di massa

$$e = \frac{E^t}{\rho} - \frac{|\mathbf{m}|^2}{2\rho^2}.$$

L'equazione di stato di forma analitica più semplice è quella dei gas ideali, espressa dalla relazione

$$P V = n R T, \quad (1.2)$$

dove V è il volume, n è il numero di moli di gas e R è la costante universale dei gas. Questa equazione di stato è basata sull'ipotesi che le molecole di cui è composto il gas siano tutte uguali, puntiformi, che si muovano lungo traiettorie rettilinee secondo le leggi del caos, che subiscano solo urti elastici e che non esistano forze di interazioni tra di esse. I gas ideali obbediscono alla legge di Boyle, secondo la quale ad una data temperatura la pressione

di una data massa di gas è inversamente proporzionale al volume V che essa occupa, quindi le isoterme nel piano P - V sono rappresentate da iperboli.

Se all'equazione (1.2) si accosta l'ipotesi di calore specifico costante, si ottiene il modello di gas ideale politropico (PIG, Polytropic Ideal Gas) o gas perfetto, che è il modello termodinamico più semplice. Come detto, il modello PIG non è adatto a rappresentare i gas reali in tutte le condizioni; negli altri casi le deviazioni dal modello ideale possono essere anche molto rilevanti, come ad esempio in prossimità della transizione liquido-vapore.

I composti bi-fase non sono gli unici casi in cui il modello PIG fallisce. Esso, ad esempio, non è in grado di descrivere nemmeno le proprietà termodinamiche dei gas reagenti, che cioè prendono parte ad una reazione chimica. Per quanto riguarda le miscele non chimicamente reagenti invece, può descrivere quelle composte solo da gas ideali, mentre non è in grado di descrivere accuratamente quelle composte da gas reali. Nel corso di questo lavoro non si considereranno gas reagenti o miscele.

Nel 1873 il fisico olandese Van der Waals ha proposto una nuova equazione di stato [23] che può essere espressa dalla relazione:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (1.3)$$

dove v è il volume specifico per unità di massa, mentre a e b sono due parametri caratteristici di ogni gas che tengono conto rispettivamente delle forze attrattive e del volume delle molecole e dipendono dalle proprietà critiche.

L'equazione di stato di Van der Waals è stata la prima in grado di descrivere, almeno qualitativamente, la transizione liquido-vapore, dando origine alla famiglia delle equazioni cubiche. Il termine cubico si riferisce al fatto che queste equazioni possono essere scritte come un polinomio di terzo grado in funzione del volume specifico.

Le più semplici equazioni cubiche sono state ottenute introducendo nel termine attrattivo dell'equazione di Van der Waals (l'ultimo dell'equazione 1.3) la dipendenza da volume e temperatura, con lo scopo di aumentare l'accuratezza. La prima equazione cubica in cui il termine attrattivo presenta una dipendenza dalla temperatura è quella proposta nel 1949 da Redlich e Kwong, che hanno modificato il termine attrattivo dell'equazione di Van der Waals introducendovi sia la radice quadrata della temperatura, sia il parametro b [16].

Appartiene alla famiglia delle equazioni cubiche anche l'equazione di stato nota con la sigla SRK (Soave-Redlich-Kwong), proposta nel 1972 da Giorgio Soave come modifica dell'equazione di Redlich-Kwong [18]. Nell'equazione SRK il parametro a è dipendente dalla temperatura e da un terzo parametro, il fattore acentrico, che permette di tener in considerazione la polarità e la

non sfericità delle molecole, ottenendo valori più accurati della tensione di vapore.

Un'ulteriore equazione di stato cubica, contenente anch'essa un parametro a dipendente dal fattore acentrico, è stata proposta nel 1976 da Peng e Robinson [15]. Rispetto all'equazione SRK, l'equazione di stato di Peng–Robinson risulta essere più accurata per quanto riguarda i valori della densità della fase liquida.

Un'ulteriore classe di equazioni di stato che possono essere utilizzate per modellare l'equilibrio tra la fase liquida e quella vapore è quella delle equazioni tecniche. Esse sono costituite da una serie empirica di termini e contengono numerosi parametri che devono essere determinati attraverso correlazioni di dati sperimentali. Solitamente sono formulate in termini dell'energia di Helmholtz ridotta, che viene suddivisa in una parte che descrive il comportamento del gas ideale e in una che descrive il comportamento cosiddetto residuo del fluido reale. I termini che compongono il funzionale sono di differenti tipologie, ma piuttosto semplici, perché queste equazioni sono state sviluppate per poter essere usate in applicazioni tecniche, dove sono richieste accuratezze intorno a 1-2 %. A questa tipologia, appartengono le equazioni di Span–Wagner, proposte nel 2003. Esse descrivono la parte residua dell'energia di Helmholtz come somma di dodici termini, alcuni polinomiali e altri esponenziali, e sono ottenute tramite una procedura di ottimizzazione simultanea di differenti fluidi, suddivisi solamente in polari e non polari, in modo da ottenere un funzionale specifico per ognuna delle due classi. Entrambi i funzionali ottenuti contengono dodici coefficienti, differenti per ogni fluido, calcolati correlando dati sperimentali.

Grazie a metodologie di misura che permettono di ottenere dati sperimentali con incertezze minori di quanto potesse essere fatto in passato, è nata un'ulteriore classe di equazioni, quella delle equazioni di riferimento. Esse sono costituite da funzioni multi-parametriche, comprendenti anche termini complessi, ottenute tramite procedure di ottimizzazione. La caratteristica di queste equazioni di stato è la loro capacità di calcolare le proprietà termodinamiche con un'accuratezza pari all'incertezza dei dati sperimentali.

Nonostante la maggior accuratezza, raramente le equazioni di riferimento sono utilizzate in meccanica dei fluidi, infatti occorre cercare un compromesso tra l'accuratezza del modello termodinamico e la complessità delle equazioni, compreso il numero di parametri di ingresso. Se si considera ad esempio una simulazione fluidodinamica in cui il numero di valutazioni dello stato termodinamico locale può essere elevato, il tempo del calcolo delle proprietà termodinamiche diventa di fondamentale importanza. In particolare, nel caso di simulazioni in prossimità della curva di saturazione liquido–vapore, o curva VLE (Vapor Liquid Equilibrium), il calcolo delle proprietà termodinamiche

locali del fluido deve essere preceduto da una valutazione della *quality*, da cui esse dipendono. Con il termine *quality* si intende la frazione massica del vapore rispetto alla massa totale m della soluzione bi-fase: $q = m_{\text{vap}}/m$, quindi $q = 1$ indica vapore saturo mentre $q = 0$ indica liquido saturo. Il calcolo della curva VLE ha però un costo computazionale elevato, soprattutto se si adottano modelli termodinamici complessi.

Appare quindi molto importante trovare delle alternative meno onerose da un punto di vista computazionale al calcolo diretto della curva di saturazione. Due esempi di ciò sono rappresentati dalle equazioni ancillari e dalle cosiddette *Look-Up Tables*.

Le equazioni ancillari sono funzioni arbitrarie contenenti un numero limitato di parametri, che possono essere usate al posto delle equazioni di stato per le stime della pressione e delle densità delle fasi sature. I parametri sono calcolati tramite una correlazione con i dati sperimentali della curva di equilibrio liquido-vapore.

Le *Look-Up Tables* (LTU) invece sono delle tabelle pre-compilate contenenti le proprietà termodinamiche calcolate con equazioni di stato sufficientemente accurate [6]. Attraverso un loro utilizzo, durante le simulazioni fluidodinamiche al posto di utilizzare le equazioni di stato, le proprietà termodinamiche del sistema sono calcolate attraverso un'adeguata interpolazione dei dati contenuti nelle tabelle. Questo permette di ridurre notevolmente i costi computazionali, ottenendo al tempo stesso un'accuratezza più elevata rispetto all'utilizzo del modello PIG. L'utilizzo delle LTU può essere esteso al calcolo della curva VLE ed alla valutazione dello stato termodinamico locale.

Sfortunatamente, l'utilizzo delle equazioni ancillari o delle LTU per il calcolo della curva VLE o per la valutazione dello stato termodinamico locale può portare a risultati termodinamicamente non consistenti. Come sarà meglio esposto nei capitoli successivi, le equazioni di stato $P = P(e, \rho)$ e $T = T(e, \rho)$, necessarie alla chiusura delle equazioni di Navier-Stokes, non sono indipendenti una dall'altra, ma discendono entrambe dalla stessa relazione fondamentale. Questo garantisce che, a partire da equazioni di stato consistenti, sia possibile ottenere l'equivalente equazione dell'energia interna: $e = e(T, \rho)$. Operando con equazioni ancillari o LTU, invece, questo non è garantito. Si considerino, per esempio, un valore di energia interna e e di densità ρ ; a partire da essi, attraverso le equazioni ancillari o le LTU, si ottengono i seguenti valori di pressione e di temperatura

$$\begin{aligned} P^*(e, \rho) &= P(e, \rho) + \delta P \\ T^*(e, \rho) &= T(e, \rho) + \delta T \end{aligned}$$

dove δP e δT sono errori introdotti dalle operazioni di correlazione e di interpolazione, che possono precludere la possibilità di risalire, a partire dai

valori calcolati di pressione e temperatura, al corretto valore di energia

$$e = e(T, \rho) \neq e(T + \delta T, \rho).$$

1.2 Obiettivi e struttura del lavoro di tesi

Lo scopo di questo lavoro di tesi è di ottenere un'approssimazione sufficientemente accurata della curva di equilibrio liquido–vapore, ma con un costo computazionale minore rispetto alla soluzione esatta con le equazioni di stato. In particolare si è cercata un'approssimazione che garantisca la consistenza termodinamica e che possa essere utilizzata nei calcoli CFD per la valutazione dello stato termodinamico locale dei vapori. Per fare questo verranno utilizzate alcune tecniche di algebra differenziale, allo scopo di ottenere delle espressioni polinomiali che descrivono in funzione della sola temperatura la porzione della curva VLE riferita al liquido saturo e quella relativa al vapore saturo. Più dettagliatamente si è cercata un'approssimazione della curva VLE calcolata con l'equazione di stato di Span–Wagner e sono stati considerati quattro fluidi: metano, butano, propano e anidride carbonica.

I risultati ottenuti con l'approssimazione polinomiale saranno utilizzati anche per il calcolo di altre grandezze termodinamiche (come la pressione e alcune derivate lungo la curva di saturazione) e saranno confrontati con quelli forniti dal software **FluidProp** [7] usando le equazioni di Span–Wagner.

L'approssimazione proposta sarà infine applicata anche all'equazione di riferimento dell'anidride carbonica ed il risultato sarà confrontato con quelli ottenuti attraverso le equazioni ancillari.

Il presente lavoro di tesi è strutturato come segue. Prima di esporre i metodi usati per calcolare la curva di saturazione, nel capitolo 2 vengono richiamati alcuni concetti termodinamici rilevanti, come la relazione fondamentale, e vengono presentati in modo più approfondito alcuni dei modelli termodinamici citati nella presente introduzione. Nel capitolo 3 viene presentato il problema dell'equilibrio liquido–vapore e viene risolto il sistema di equazioni algebriche che descrivono la curva di saturazione; vengono anche introdotte le equazioni ancillari. Il capitolo 4 descrive la metodologia di approssimazione della curva di saturazione tramite polinomi: all'inizio viene introdotta brevemente l'algebra differenziale e vengono esposte le tecniche utilizzate nel problema in esame, successivamente sono mostrati i risultati ottenuti per l'equazione di Span–Wagner per le quattro sostanze considerate e per l'equazione di riferimento dell'anidride carbonica. Infine il capitolo 5 riporta le conclusioni e i possibili sviluppi futuri del presente lavoro.

Capitolo 2

Proprietà termodinamiche dei fluidi

In questo capitolo è brevemente illustrata la termodinamica assiomatica, seguendo quanto proposto da L. Galgani, A. Scotti e H.B. Callen. Viene quindi introdotta la relazione fondamentale nelle sue differenti rappresentazioni e ne sono enunciate le proprietà. Questa funzione è in grado di rappresentare in modo completo un sistema termodinamico e da essa discendono le equazioni di stato. Sono poi presentate le condizioni di compatibilità che le equazioni di stato devono soddisfare per assicurare una descrizione termodinamica completa, equivalente alla relazione fondamentale. In seguito sono riportate le espressioni delle equazioni di stato di Van der Waals, di Span–Wagner e l’equazione di riferimento per l’anidride carbonica proposta da Span–Wagner nel 1996.

2.1 Relazione fondamentale e proprietà termodinamiche

Da alcune delle considerazioni fatte nel capitolo precedente, emerge l’importanza di saper rappresentare il comportamento di un fluido reale con la necessaria accuratezza. Ogni sistema termodinamico può essere rappresentato in modo completo dalla cosiddetta relazione fondamentale, sulla quale si basa la termodinamica assiomatica, di cui ora verranno brevemente richiamate alcune nozioni, seguendo quanto proposto da Luigi Galgani e Antonio Scotti in [11] e da Herbert B. Callen in [5].

La relazione fondamentale è una singola equazione che fornisce l’entropia S di un sistema come una funzione dei parametri estensivi. Considerando un sistema costituito da sottosistemi differenti, sono detti estensivi quei pa-

Capitolo 2

rametri il cui valore nel sistema totale è pari alla somma dei valori in ogni sottosistema, come il volume V , la massa M e il numero di moli N . Per un sistema composto da un solo componente, la relazione fondamentale può essere scritta come:

$$S = S(E, V, M) \quad \text{oppure} \quad S = S(E, V, N) \quad (2.1)$$

dove E è l'energia interna. Questa funzione gode di tre importanti proprietà, assunte come assiomi, che sono le seguenti:

- i. L'entropia di un sistema è una funzione omogenea del primo ordine rispetto ai tutti gli argomenti, quindi se tutti questi sono moltiplicati da una costante λ , l'entropia è moltiplicata dalla stessa costante:

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda M) = \lambda S(E, V, M) \quad (2.2)$$

- ii. L'entropia è superadditiva: l'entropia di un sistema composto da più sottosistemi è maggiore della somma di tutte le entropie dei singoli sottosistemi. Ad esempio, per un sistema composto da due sottosistemi si ha:

$$S(E_1 + E_2, V_1 + V_2, M_1 + M_2) \geq S(E_1, V_1, M_1) + S(E_2, V_2, M_2) \quad (2.3)$$

- iii. L'entropia è una funzione continua e differenziabile ed è monotonicamente crescente rispetto all'energia, quest'ultima caratteristica implica che la derivata parziale rispetto all'energia sia positiva:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, M} > 0. \quad (2.4)$$

L'ultima proprietà garantisce che l'entropia sia una funzione invertibile rispetto all'energia, quindi un'alternativa del tutto equivalente all'equazione (2.1), che è detta rappresentazione entropica della relazione fondamentale, è la cosiddetta rappresentazione energetica:

$$E = E(S, V, M) \quad \text{oppure} \quad E = E(S, V, N) \quad (2.5)$$

dove l'entropia diventa la variabile indipendente. Entrambe le rappresentazioni possono essere scalate rispetto alla massa (o al numero di moli):

$$s = s(e, v) \quad \text{e} \quad e = e(s, v). \quad (2.6)$$

dove s , e e v sono rispettivamente l'entropia, l'energia e il volume specifici e sono grandezze intensive, perché il loro valore per una qualsiasi porzione del sistema è uguale al valore per l'intero sistema.

Se è nota la relazione fondamentale di un sistema, si possono determinare tutte le sue proprietà termodinamiche attraverso questa equazione e le sue derivate, ovvero:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,M} = T = \text{temperatura}, \quad (2.7)$$

$$-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,M} = P = \text{pressione}, \quad (2.8)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial M}\right)_{S,V} = \mu = \text{potenziale chimico}. \quad (2.9)$$

Dalle loro definizioni, è evidente che temperatura, pressione e potenziale chimico sono funzioni di S , V ed M , quindi esistono delle relazioni che descrivono questi legami:

$$T = T(S, V, M) \quad (2.10)$$

$$P = P(S, V, M) \quad (2.11)$$

$$\mu = \mu(S, V, M). \quad (2.12)$$

Queste funzioni prendono il nome di equazioni di stato.

Siccome l'operazione di derivazione fa perdere parte delle informazioni contenute nella relazione fondamentale, non è sufficiente una sola equazione di stato per avere la completa conoscenza termodinamica di un sistema, ma occorre definire un set di equazioni di stato adeguate; in particolare per un fluido puro ne occorrono due. Un'equazione di stato di particolare interesse, perché mette in relazione grandezze direttamente misurabili, è l'equazione di stato termica, che coinvolge pressione, temperatura e volume specifico. Solitamente è scritta nella forma

$$P = P(T, v) \quad (2.13)$$

oppure può essere espressa in forme alternative, come $f(P, T, v) = 0$ o $v = v(P, T)$. Esistono diverse equazioni di stato di questo tipo, come ad esempio quella per i gas ideali e le equazioni cubiche di Van der Waals, di Soave-Redlich-Kwong e di Peng-Robinson. Per avere una descrizione termodinamica completa, l'equazione (2.13) deve essere affiancata da un'altra relazione, ad esempio da un'equazione di stato calorica, nella forma

$$e = e(T, v). \quad (2.14)$$

Capitolo 2

Siccome entrambe le equazioni di stato (2.13) e (2.14) discendono dalla relazione fondamentale, esse non sono indipendenti una dall'altra, ma devono soddisfare una condizione di compatibilità. Differenziando infatti la relazione $e = e(T, v) = e(s(T, v), v)$ rispetto al volume specifico si ottiene:

$$\left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial e}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_s \quad (2.15)$$

che sostituendo le definizioni di T e P e sfruttando la relazione di Maxwell $(\partial s/\partial v)_T = (\partial P/\partial T)_v$ diventa:

$$\left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P. \quad (2.16)$$

Integrando quest'equazione rispetto al volume, si ottiene l'equazione di stato calorica compatibile con l'equazione $P = P(T, v)$:

$$e(T, v) = e_0 + \phi(T) + \int_{v_0}^v \left[T \frac{\partial P(T, \nu)}{\partial T} - P(T, \nu) \right] d\nu \quad (2.17)$$

dove il pedice 0 indica uno stato di riferimento, scelto secondo convenzioni in uso nell'industria o raccomandazioni di organi di enti internazionali, come ad esempio lo IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Una scelta possibile può essere il punto di ebollizione in condizioni normali. La funzione $\phi(T)$ invece descrive la dipendenza dell'energia interna dalla temperatura per gas molto diluiti. Infatti per $v \rightarrow \infty$, il gas tende a seguire la legge dei gas ideali e $P(T, v) \rightarrow RT/v$, quindi il termine integrale dell'equazione (2.17) tende a zero. Solitamente $\phi(T)$ è definita:

$$\phi(T) = \int_{T_0}^T c_{v\infty}(\tau) d\tau \quad (2.18)$$

dove $c_{v\infty}$ è detto calore specifico ideale ed è il limite del calore specifico a volume costante c_v per gas molto diluiti:

$$c_{v\infty}(T) = \lim_{v \rightarrow \infty} c_v(T, v). \quad (2.19)$$

Sfruttando le grandezze appena definite, la relazione di compatibilità (2.17) può essere scritta nella forma:

$$c_v(T, v) = \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_v = c_{v\infty}(T) + T \int_{v_0}^v \frac{\partial^2 P(T, \nu)}{\partial T^2} d\nu. \quad (2.20)$$

Un modello per il calore specifico ideale $c_{v\infty}$ si può ottenere dai dati sperimentali o attraverso la meccanica statistica, ad esempio sfruttando il

principio di equipartizione dell'energia [10]. Per quanto riguarda la funzione $\phi(T)$ invece, essa può essere lineare o non lineare rispetto alla temperatura: nel primo caso il modello del fluido è detto politropico e il calore specifico $c_{v\infty}$ è costante, nel secondo il modello è detto non politropico.

2.2 Modelli termodinamici

Un modello termodinamico completo può essere costituito da un'equazione di stato termica e da un'equazione calorica compatibile. La maggior parte delle equazioni termiche sono nella forma $P = P(T, v)$ e permettono di ottenere, associate all'equazione (2.17) o (2.20), in modo abbastanza agevole molte altre funzioni termodinamiche.

Ad esempio, la velocità del suono c che è definita

$$c^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s = -v^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s, \quad (2.21)$$

può essere calcolata come

$$c^2 = -v^2 \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \quad (2.22)$$

dove γ è il rapporto tra il calore specifico a pressione costante e quello a volume costante:

$$\gamma = \frac{c_P}{c_v}. \quad (2.23)$$

I passaggi dettagliati con i quali, a partire da un'equazione di stato nella forma $P = P(T, v)$ e da un'equazione per il calore specifico ideale $c_{v\infty}(T)$, si può ottenere l'equazione (2.22), ma anche altre funzioni termodinamiche come le derivate parziali della pressione e dell'entropia e la derivata fondamentale, sono riportati in [9].

In alternativa al set di equazioni di stato, è teoricamente possibile usare come modello termodinamico direttamente una relazione fondamentale, da cui è possibile ottenere tutte le altre proprietà termodinamiche attraverso le derivate. Occorre però sottolineare che non esistono strumenti che permettano la misura diretta dell'energia o dell'entropia di un sistema, da qui nasce la necessità di un approccio equivalente basato sulle equazioni di stato termiche.

2.2.1 Equazioni cubiche

Una possibile scelta per l'equazione di stato termica è l'equazione di Van der Waals [23]:

$$P(T, v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.24)$$

dove i coefficienti a e b in funzione dei parametri critici, indicati con il pedice C, sono:

$$a = \frac{27 R^2 T_C^2}{64 P_C} \quad b = \frac{1 R T_C}{8 P_C}. \quad (2.25)$$

Le equazioni per l'energia interna $e(T, v)$ e per l'entropia $s(T, v)$ sono riportate nella tabella 2.1.

Per confrontare differenti fluidi e risultati ottenuti con differenti modelli termodinamici, può essere utile ricorrere alla forma adimensionale (o ridotta) dell'equazione di stato. Per fare questo si definiscono le seguenti grandezze ridotte rispetto ai valori critici:

$$T_r = \frac{T}{T_C}, \quad P_r = \frac{P}{P_C}, \quad v_r = \frac{v}{v_C}$$

che permettono di riscrivere l'equazione (2.24) come:

$$P_r(T_r, v_r) = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2}. \quad (2.26)$$

Confrontando le due forme dell'equazione di Van der Waals, si può notare che la forma dimensionale dipende da tre parametri specifici per ogni fluido, che sono la costante del gas R , la temperatura e la pressione critiche, mentre la forma adimensionale è valida per tutti i fluidi che rispettino le ipotesi di Van der Waals. Quest'ultima equazione di stato rispetta quindi il *Principio degli stati corrispondenti*, secondo il quale è possibile descrivere il comportamento di tutti i fluidi utilizzando la stessa equazione di stato espressa nelle variabili ridotte v_r, P_r, T_r . Come conseguenza di questo principio, solo due tra i valori specifici di volume, pressione e temperatura sono indipendenti. Se si definisce il fattore di comprimibilità:

$$Z(T, v) = \frac{P(T, v)v}{RT} \quad (2.27)$$

e si calcola il suo valore nel punto critico, si ottiene un valore costante per tutti i fluidi di Van der Waals, pari a:

$$Z_C^{\text{vdW}} = Z(T_C, v_C) = \frac{3}{8} = 0.375. \quad (2.28)$$

Nella realtà la maggior parte dei fluidi più comuni ha un valore di Z_C pari a circa 0.27 quindi l'equazione di Van der Waals non è in grado di rappresentare correttamente tutti e tre i parametri critici delle sostanze reali: solitamente, assegnate T_C e P_C , l'errore è nel calcolo del volume specifico. Questa incapacità deriva dalle ipotesi restrittive su cui si basa l'equazione (2.24), in particolare sul fatto che i parametri a e b sono costanti. Alcuni miglioramenti da questo punto di vista sono raggiunti con altre equazioni di stato cubiche, ottenute modificando l'equazione (2.24). Tra di esse, le già citate equazioni SRK e PR sono molto utilizzate perché permettono di ottenere valori di Z_C più simili alla realtà (anche se costanti per tutti i fluidi) con l'utilizzo di soli tre parametri.

Nelle equazioni di Soave–Redlich–Kwong [18] e di Peng–Robinson [15], mostrate in tabella 2.1, oltre alla temperatura e alla pressione critica, è presente un terzo parametro, il fattore acentrico, definito come:

$$\omega = -1 - \log_{10} \left(\frac{P^s}{P_C} \right) \quad \text{a} \quad \frac{T}{T_C} = 0.7 \quad (2.29)$$

dove P^s è la pressione del vapore saturo. L'introduzione del fattore acentrico serve per tenere in considerazione la polarità e la non simmetria delle molecole, però la sua influenza è rilevante solo lontano dal punto critico. Le equazioni SRK e PR, quindi, rispettano ancora il *Principio degli stati corrispondenti*. Sfortunatamente, come l'equazione di Van der Waals, non consentono di calcolare accuratamente il volume specifico nel punto critico, anche se l'errore è minore, perché il fattore di comprimibilità critico è pari a:

$$Z_C^{\text{SRK}} \simeq 0.3333 \quad Z_C^{\text{PR}} \simeq 0.3214.$$

Per ovviare a questa difficoltà, si possono utilizzare equazioni di stato più complesse, con un maggior numero di parametri dipendenti dalla sostanza considerata, anche nel punto critico.

2.2.2 Equazione di Span–Wagner

L'equazione di Span–Wagner [20, 21, 22] è un'equazione tecnica formulata in modo da fornire esplicitamente l'energia (o potenziale) di Helmholtz. Questa grandezza, indicata con la lettera A , è definita come la trasformata di Legendre dell'energia in cui la temperatura viene sostituita all'entropia come variabile indipendente. Siccome è una trasformazione di Legendre della relazione fondamentale (2.5), la relazione

$$A = A(T, V, M) \quad \text{oppure} \quad A = A(T, V, N) \quad (2.30)$$

Tabella 2.1: Equazioni di stato cubiche

VAN DER WAALS		
$P(T, v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$	$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_C^2}{P_C}$	$b = \frac{1}{8} \frac{RT_C}{P_C}$
$e(T, v) = e_0 + \int_{T_0}^T c_v(\tau) d\tau - \frac{a}{v}$		
$s(T, v) = s_0 + \int_{T_0}^T \frac{c_v(\tau)}{\tau} d\tau + R \ln \left(\frac{v-b}{v_0-b} \right)$		
SOAVE-REDLICH-KWONG		
$P(T, v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a \alpha_\omega^2(T)}{v^2 + vb}$	$a = 0.42748 \frac{R^2 T_C^2}{P_C}$	$b = 0.08664 \frac{RT_C}{P_C}$
$e(T, v) = e_0 + \phi(T) - \frac{a \alpha_\omega(T)}{b} \left[\alpha_\omega(T) + f_\omega \sqrt{T/T_C} \right] \ln \left(\frac{v+b}{v} \right)$		
$s(T, v) = s_0 + \psi(T) + R \ln \frac{v-b}{v_0-b} - \frac{a \alpha_\omega(T) f_\omega}{b \sqrt{T T_C}} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right)$		
PENG-ROBINSON		
$P(T, v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a \alpha_\omega^2(T)}{v^2 + 2vb - b^2}$	$a = 0.45724 \frac{R^2 T_C^2}{P_C}$	$b = 0.07780 \frac{RT_C}{P_C}$
$e(T, v) = e_0 + \phi(T) - \frac{a \alpha_\omega(T)}{b \sqrt{2}} \left[\alpha_\omega(T) + f_\omega \sqrt{T/T_C} \right] \tanh^{-1} \left(\frac{b \sqrt{2}}{v+b} \right)$		
$s(T, v) = s_0 + \psi(T) + R \ln(v-b) - \frac{a \alpha_\omega(T) f_\omega}{b \sqrt{2 T T_C}} \tanh^{-1} \left(\frac{b \sqrt{2}}{v+b} \right)$		
<p>con $\phi(T) = \int_{T_0}^T c_{v_\infty}(\tau) d\tau$</p> <p>$\psi(T) = \int_{T_0}^T \frac{c_{v_\infty}}{\tau} d\tau$</p> <p>$\alpha_\omega(T) = 1 + f_\omega \left[1 - \sqrt{T/T_C} \right]$</p> <p>$f_\omega^{\text{SRK}} = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$</p> <p>$f_\omega^{\text{PR}} = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$</p>		

è anch'essa una relazione fondamentale e quindi tutte le proprietà termodinamiche dei fluidi mono-componenti possono essere calcolate in termini delle sue derivate. In termini di grandezze specifiche, la relazione (2.30) può essere espressa come $a = a(T, v)$.

Per rappresentare correttamente il comportamento dei gas reali, nelle equazioni di stato sviluppate in questa forma l'energia di Helmholtz è suddivisa in una parte che descrive il comportamento del gas ideale e in una parte residua

$$a(\rho, T) = a^{\text{ID}}(\rho, T) + a^{\text{R}}(\rho, T) \quad (2.31)$$

dove ρ è la densità. In quest'equazione e nelle seguenti, gli apici ID e R indicano rispettivamente grandezze relative al comportamento ideale e alla parte residua.

L'equazione di Span–Wagner, in particolare, è formulata in termini di energia di Helmholtz ridotta:

$$\frac{a(\rho, T)}{RT} = \alpha(\delta, \tau) = \alpha^{\text{ID}}(\delta, \tau) + \alpha^{\text{R}}(\delta, \tau) \quad (2.32)$$

e le variabili indipendenti sono la densità ridotta $\delta = \rho/\rho_C$ e l'inverso della temperatura ridotta $\tau = T_C/T$.

Per quanto riguarda la parte relativa al comportamento ideale, l'energia di Helmholtz è [13]:

$$a^{\text{ID}}(\rho, T) = h^{\text{ID}} - RT - Ts^{\text{ID}} \quad (2.33)$$

dove h^{ID} e s^{ID} sono l'entalpia e l'entropia del gas ideale:

$$h^{\text{ID}} = h_0^{\text{ID}} + \int_{T_0}^T c_P^{\text{ID}} dT \quad (2.34)$$

$$s^{\text{ID}} = s_0^{\text{ID}} + \int_{T_0}^T \frac{c_P^{\text{ID}}}{T} dT - R \ln \left(\frac{\rho T}{\rho_0 T_0} \right). \quad (2.35)$$

La forma adimensionale dell'equazione (2.33) è

$$\alpha^{\text{ID}}(\delta, \tau) = \frac{h_0^{\text{ID}} \tau}{R T_C} - \frac{s_0^{\text{ID}}}{R} - 1 + \ln \left(\frac{\delta \tau_0}{\delta_0 \tau} \right) - \frac{\tau}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_P^{\text{ID}}}{\tau^2} d\tau + \frac{1}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_P^{\text{ID}}}{\tau} d\tau \quad (2.36)$$

e richiede la conoscenza del calore specifico ideale a pressione costante c_P^{ID} . Questo valore può essere ricavato attraverso misurazioni sperimentali o metodi statistici.

Per descrivere il comportamento residuo del gas reale, Span e Wagner hanno utilizzato tecniche di ottimizzazione della forma del funzionale e di correlazione di differenti dati sperimentali appartenenti a sostanze diverse [20].

Capitolo 2

Tabella 2.2: Coefficienti n_i delle equazioni di Span–Wagner

i	ANIDRIDE CARBONICA	BUTANO	METANO	PROPANO
1	$0.898\,751\,08 \cdot 10^{+0}$	$0.106\,262\,77 \cdot 10^{+1}$	$0.892\,696\,76 \cdot 10^{+0}$	$0.104\,039\,73 \cdot 10^{+1}$
2	$-0.212\,819\,85 \cdot 10^{+1}$	$-0.286\,209\,52 \cdot 10^{+1}$	$-0.254\,382\,82 \cdot 10^{+1}$	$-0.283\,184\,04 \cdot 10^{+1}$
3	$-0.681\,903\,20 \cdot 10^{-1}$	$0.887\,382\,33 \cdot 10^{+0}$	$0.649\,809\,78 \cdot 10^{+0}$	$0.843\,938\,10 \cdot 10^{+0}$
4	$0.763\,553\,06 \cdot 10^{-1}$	$-0.125\,705\,81 \cdot 10^{+0}$	$0.207\,934\,71 \cdot 10^{-1}$	$-0.765\,595\,92 \cdot 10^{-1}$
5	$0.220\,532\,53 \cdot 10^{-3}$	$0.102\,863\,09 \cdot 10^{+0}$	$0.701\,891\,04 \cdot 10^{-1}$	$0.946\,973\,73 \cdot 10^{-1}$
6	$0.415\,418\,23 \cdot 10^{+0}$	$0.253\,580\,41 \cdot 10^{-3}$	$0.237\,003\,78 \cdot 10^{-3}$	$0.247\,964\,75 \cdot 10^{-3}$
7	$0.713\,356\,57 \cdot 10^{+0}$	$0.323\,252\,00 \cdot 10^{+0}$	$0.166\,533\,34 \cdot 10^{+0}$	$0.277\,437\,60 \cdot 10^{+0}$
8	$0.303\,542\,34 \cdot 10^{-3}$	$-0.379\,507\,61 \cdot 10^{-1}$	$-0.438\,556\,69 \cdot 10^{-1}$	$-0.438\,460\,01 \cdot 10^{-1}$
9	$-0.366\,431\,43 \cdot 10^{+0}$	$-0.325\,348\,02 \cdot 10^{+0}$	$-0.157\,267\,80 \cdot 10^{+0}$	$-0.269\,910\,65 \cdot 10^{+0}$
10	$-0.144\,077\,81 \cdot 10^{-2}$	$-0.790\,509\,69 \cdot 10^{-1}$	$-0.353\,116\,75 \cdot 10^{-1}$	$-0.693\,134\,13 \cdot 10^{-1}$
11	$-0.891\,667\,07 \cdot 10^{-1}$	$-0.206\,367\,21 \cdot 10^{-1}$	$-0.295\,700\,24 \cdot 10^{-1}$	$-0.296\,321\,46 \cdot 10^{-1}$
12	$-0.236\,998\,87 \cdot 10^{-1}$	$0.570\,538\,09 \cdot 10^{-2}$	$0.140\,198\,42 \cdot 10^{-1}$	$0.140\,401\,27 \cdot 10^{-1}$

Il risultato finale è un funzionale composto da 12 termini, alcuni polinomiali ed altri esponenziali, valido per un'intera classe di sostanze.

Per sostanze non polari o debolmente tali, l'energia di Helmholtz ridotta è data da:

$$\begin{aligned}
 \alpha^R(\tau, \delta) = & n_1 \delta \tau^{0.25} + n_2 \delta \tau^{1.125} + n_3 \delta \tau^{1.5} \\
 & + n_4 \delta^2 \tau^{1.375} + n_5 \delta^3 \tau^{0.25} + n_6 \delta^7 \tau^{0.875} \\
 & + n_7 \delta^2 \tau^{0.625} \exp(-\delta) + n_8 \delta^5 \tau^{1.75} \exp(-\delta) \\
 & + n_9 \delta \tau^{3.625} \exp(-\delta^2) + n_{10} \delta^4 \tau^{3.625} \exp(-\delta^2) \\
 & + n_{11} \delta^3 \tau^{14.5} \exp(-\delta^3) + n_{12} \delta^4 \tau^{12} \exp(-\delta^3) .
 \end{aligned} \tag{2.37}$$

Per sostanze polari, come l'anidride carbonica, invece, si ha:

$$\begin{aligned}
 \alpha^R(\tau, \delta) = & n_1 \delta \tau^{0.25} + n_2 \delta \tau^{1.125} + n_3 \delta \tau^{1.5} \\
 & + n_4 \delta^3 \tau^{0.25} + n_5 \delta^7 \tau^{0.875} + n_6 \delta \tau^{2.375} \exp(-\delta) \\
 & + n_7 \delta^2 \tau^2 \exp(-\delta) + n_8 \delta^5 \tau^{2.125} \exp(-\delta) \\
 & + n_9 \delta \tau^{3.5} \exp(-\delta^2) + n_{10} \delta \tau^{6.5} \exp(-\delta^2) \\
 & + n_{11} \delta^4 \tau^{4.75} \exp(-\delta^2) + n_{12} \delta^2 \tau^{12.5} \exp(-\delta^3) .
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

I dodici coefficienti, indicati nelle equazioni precedenti con n , sono tipici per ogni sostanza e sono ricavati da correlazioni di differenti proprietà termodinamiche. I loro valori per i fluidi considerati in questo lavoro sono riportati in tabella 2.2.

2.2.3 Equazione di riferimento

Le equazioni di riferimento sono, per definizione, equazioni di stato che descrivono le proprietà termodinamiche con un'accuratezza pari alle incertezze sulle misure sperimentali. Sono anch'esse espresse nella forma dell'energia di Helmholtz, ma, a differenza delle equazioni tecniche, includono nel funzionale un numero maggiore di termini e di parametri. Un'ulteriore differenza rispetto alle equazioni tecniche consiste nel fatto che l'ottimizzazione del funzionale viene fatta su una specifica sostanza e non su un'intera classe.

Per garantire l'elevata accuratezza, oltre ai termini polinomiali ed esponenziali, il funzionale che esprime la parte residua dell'energia di Helmholtz contiene termini più complessi, come ad esempio quelli cosiddetti gaussiani:

$$n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp \left[-\alpha_i (\delta - \epsilon_i)^2 - \beta_i (\tau - \gamma_i)^2 \right] \quad (2.39)$$

dove $\alpha_i, \beta_i, \epsilon_i, \gamma_i$ sono ulteriori parametri dipendenti dalla sostanza. Questi termini permettono una migliore modellazione delle proprietà dei fluidi nella regione critica, infatti si annullano rapidamente allontanandosi dal punto critico [17].

È ora riportata l'equazione di stato di riferimento per l'anidride carbonica di cui, nel corso di questo lavoro, viene proposta un'approssimazione attraverso l'algebra differenziale.

$$\begin{aligned} \alpha^R(\tau, \delta) = & \sum_{i=1}^7 n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \quad + \quad \sum_{i=8}^{34} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp(-\delta^{c_i}) \\ & + \sum_{i=35}^{39} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp \left[-\alpha_i (\delta - \epsilon_i)^2 - \beta_i (\tau - \gamma_i)^2 \right] \quad (2.40) \\ & + \sum_{i=40}^{42} n_i \Delta^{b_i} \delta \exp \left[-C_i (\delta - 1)^2 - D_i (\tau - 1)^2 \right] \end{aligned}$$

con:

$$\Delta = \left\{ (1 - \tau) + A_i [(\delta - 1)^2]^{\frac{1}{2\beta_i}} \right\}^2 + B_i [(\delta - 1)^2]^{a_i}$$

Quest'equazione è stata proposta da Span e Wagner nel 1996, ulteriori dettagli sulla procedura con cui è stata ottenuta sono descritti nel loro articolo [19]. I parametri e gli esponenti dell'equazione (2.40) sono riportati nella tabella 2.3.

Capitolo 2

Tabella 2.3: Coefficienti ed esponenti dell'equazione di riferimento per l'anidride carbonica

i	n_i	d_i	t_i					
1	$0.388\,568\,232\,032 \cdot 10^{+0}$	1	0.00					
2	$0.293\,854\,759\,427 \cdot 10^{+1}$	1	0.75					
3	$-0.558\,671\,885\,349 \cdot 10^{+1}$	1	1.00					
4	$-0.767\,531\,995\,925 \cdot 10^{+0}$	1	2.00					
5	$0.317\,290\,055\,804 \cdot 10^{+0}$	2	0.75					
6	$0.548\,033\,158\,978 \cdot 10^{+0}$	2	2.00					
7	$0.122\,794\,112\,203 \cdot 10^{+0}$	3	0.75					
i	n_i	d_i	t_i	c_i				
8	$0.216\,589\,615\,432 \cdot 10^{+1}$	1	1.50	1				
9	$0.158\,417\,351\,097 \cdot 10^{+1}$	2	1.50	1				
10	$-0.231\,327\,054\,055 \cdot 10^{+0}$	4	2.50	1				
11	$0.581\,169\,164\,314 \cdot 10^{-1}$	5	0.00	1				
12	$-0.553\,691\,372\,054 \cdot 10^{+0}$	5	1.50	1				
13	$0.489\,466\,159\,094 \cdot 10^{+0}$	5	2.00	1				
14	$-0.242\,757\,398\,435 \cdot 10^{-1}$	6	0.00	1				
15	$0.624\,947\,905\,017 \cdot 10^{-1}$	6	1.00	1				
16	$-0.121\,758\,602\,252 \cdot 10^{+0}$	6	2.00	1				
17	$-0.370\,556\,852\,701 \cdot 10^{+0}$	1	3.00	2				
18	$-0.167\,758\,797\,004 \cdot 10^{-1}$	1	6.00	2				
19	$-0.119\,607\,366\,380 \cdot 10^{+0}$	4	3.00	2				
20	$-0.456\,193\,625\,088 \cdot 10^{-1}$	4	6.00	2				
21	$0.356\,127\,892\,703 \cdot 10^{-1}$	4	8.00	2				
22	$-0.744\,277\,271\,321 \cdot 10^{-2}$	7	6.00	2				
23	$-0.173\,957\,049\,024 \cdot 10^{-2}$	8	0.00	2				
24	$-0.218\,101\,212\,895 \cdot 10^{-1}$	2	7.00	3				
25	$0.243\,321\,665\,592 \cdot 10^{-1}$	3	12.00	3				
26	$-0.374\,401\,334\,235 \cdot 10^{-1}$	3	16.00	3				
27	$0.143\,387\,157\,569 \cdot 10^{+0}$	5	22.00	4				
28	$-0.134\,919\,690\,833 \cdot 10^{+0}$	5	24.00	4				
29	$-0.231\,512\,250\,535 \cdot 10^{-1}$	6	16.00	4				
30	$0.123\,631\,254\,929 \cdot 10^{-1}$	7	24.00	4				
31	$0.210\,583\,219\,729 \cdot 10^{-2}$	8	8.00	4				
32	$-0.339\,585\,190\,264 \cdot 10^{-3}$	10	2.00	4				
33	$0.559\,936\,517\,716 \cdot 10^{-2}$	4	28.00	5				
34	$-0.303\,351\,180\,556 \cdot 10^{-3}$	8	14.00	6				
i	n_i	d_i	t_i	α_i	β_i	γ_i	ϵ_i	
35	$-0.213\,654\,886\,883 \cdot 10^{+3}$	2	1.00	25	325	1.16	1.0	
36	$0.266\,415\,691\,493 \cdot 10^{+5}$	2	0.00	25	300	1.19	1.0	
37	$-0.240\,272\,122\,046 \cdot 10^{+5}$	2	1.00	25	300	1.19	1.0	
38	$-0.283\,416\,034\,240 \cdot 10^{+3}$	3	3.00	15	275	1.25	1.0	
39	$0.212\,472\,844\,002 \cdot 10^{+3}$	3	3.00	20	275	1.22	1.0	
i	n_i	a_i	b_i	β_i	A_i	B_i	C_i	D_i
40	$-0.666\,422\,765\,408 \cdot 10^{+0}$	3.5	0.875	0.3	0.7	0.3	10.0	275
41	$0.726\,086\,323\,499 \cdot 10^{+0}$	3.5	0.925	0.3	0.7	0.3	10.0	275
42	$0.550\,686\,686\,128 \cdot 10^{-1}$	3.0	0.875	0.3	0.7	1.0	12.5	275

Capitolo 3

La curva di saturazione liquido–vapore

All'inizio di questo capitolo vengono esposte le condizioni di stabilità che discendono dalle proprietà della relazione fondamentale e che determinano, attraverso un loro fallimento, i cambiamenti di fase. Successivamente sono presentati alcuni metodi di rappresentazione della curva di saturazione liquido–vapore, che delimita la regione di coesistenza delle due fasi. In particolare vengono ricavati i sistemi di equazioni algebriche che permettono di determinare la curva di saturazione usando i modelli di gas di Van der Waals, di Span–Wagner e l'equazione di riferimento per l'anidride carbonica. Infine è presentata la tecnica di rappresentazione basata sulla correlazione di dati sperimentali attraverso equazioni ancillari, unitamente ai risultati ottenuti per i fluidi in esame.

3.1 Stabilità termodinamica e cambiamenti di fase

Nel paragrafo 2.1 sono state enunciate le proprietà di cui gode la funzione entropia, che sono omogeneità, monotonia rispetto all'energia e superadditività. Queste proprietà implicano che la relazione fondamentale $s = s(e, v)$ sia una funzione concava e, di conseguenza, che un sistema termodinamico libero da vincoli evolva verso uno stato di equilibrio caratterizzato da un valore massimo di entropia. In termini matematici, questo può essere espresso dalle seguenti relazioni:

$$ds = 0 \quad \text{e} \quad d^2s < 0, \quad (3.1)$$

la seconda delle quali esprime la concavità della funzione entropia, che risulta essere la condizione di stabilità di uno stato di equilibrio termodinamico. Affinché una qualsiasi relazione fondamentale rispetti la condizione di stabilità, essa deve soddisfare le condizioni di concavità locali

$$\frac{\partial^2 s(e, v)}{\partial e^2} \leq 0 \quad \frac{\partial^2 s(e, v)}{\partial v^2} \leq 0 \quad (3.2)$$

unitamente alla seguente disuguaglianza mista

$$\frac{\partial^2 s}{\partial e^2} \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 s}{\partial e \partial v} \right)^2 \geq 0. \quad (3.3)$$

Le condizioni di stabilità appena esposte possono essere alternativamente formulate per la rappresentazione energetica della relazione fondamentale. In questo caso, la condizione di equilibrio corrisponde ad un valore minimo dell'energia e l'equivalente della concavità dell'entropia è la convessità dell'energia. Quest'ultima condizione può essere espressa in termini matematici dalla combinazione delle condizioni locali

$$\frac{\partial^2 e(s, v)}{\partial s^2} = \frac{\partial T}{\partial s} \geq 0 \quad \frac{\partial^2 e(s, v)}{\partial v^2} = -\frac{\partial P}{\partial v} \geq 0 \quad (3.4)$$

e della relazione

$$\frac{\partial^2 e}{\partial s^2} \frac{\partial^2 e}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 e}{\partial s \partial v} \right)^2 \geq 0. \quad (3.5)$$

Un grandezza di particolare rilievo nelle trasformazioni di fase è l'energia di Gibbs (o potenziale di Gibbs), che si mantiene costante in processi a pressione e temperatura costanti. Essa è definita come la trasformata di Legendre che esprime l'energia in funzione delle variabili indipendenti temperatura e pressione ed è indicata con la lettera G

$$G = E + P V - T S \quad \text{oppure} \quad \mu = e + P v - T s \quad (3.6)$$

dove si è indicato con μ il potenziale di Gibbs per unità di massa, che per un sistema mono-componente, corrisponde al potenziale chimico. Essendo una trasformazione di Legendre della relazione fondamentale (2.5), anche

$$G = G(T, P, M) \quad \text{oppure} \quad \mu = \mu(T, P) \quad (3.7)$$

è una relazione fondamentale. Le condizioni di equilibrio e di stabilità possono essere allora espresse in termini di energia di Gibbs: lo stato di equilibrio di un sistema termodinamico a pressione e temperatura costanti e libero da vincoli è identificato da un valore minimo dell'energia di Gibbs, la condizione

di stabilità si traduce invece nella concavità dell'energia di Gibbs rispetto a temperatura e pressione e convessità rispetto alle variabili estensive.

Una relazione fondamentale, ottenuta ad esempio attraverso l'estrapolazione di dati sperimentali o tecniche di termodinamica statistica, può violare in alcuni tratti la condizione di stabilità. Si consideri, per esempio, la relazione fondamentale del modello di gas politropico di Van der Waals, ottenuta a partire dall'equazione di stato 2.24 e dall'ipotesi che il calore specifico a volume costante sia una costante. In figura 3.1 sono mostrate alcune isoterme relative a questo modello nel piano P - v . A temperatura elevata, le isoterme assomigliano a iperboli, come descritto dal modello di gas ideale. Al diminuire della temperatura, le isoterme si scostano sempre di più da iperboli, fino al raggiungimento della temperatura critica T_c , in corrispondenza della quale l'isoterma presenta un punto di flesso a tangente orizzontale, detto punto critico. Al di sotto di questa temperatura, la fase gassosa viene definita vapore e non gas. Le isoterme relative a temperature inferiori a quella critica non rispettano, in alcuni tratti, la condizione di stabilità

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \leq 0. \quad (3.8)$$

Nel caso in cui le condizioni di stabilità siano violate, si distinguono una relazione fondamentale di base e una relazione fondamentale stabile, ottenuta attraverso le superfici tangenti alla prima. Considerando, ad esempio, le condizioni (3.1); la relazione fondamentale stabile è ottenuta come involuppo delle tangenti che si trovano sotto la relazione di base. La relazione fondamentale stabile determina i valori medi delle grandezze estensive, mentre quella di base influenza profondamente le fluttuazioni che si generano continuamente nel fluido per mantenere l'equilibrio termodinamico, in accordo con il *Principio di Le Chatelier* [5].

Un fallimento del criterio di stabilità della relazione di base indica la possibilità di un cambiamento di fase e comporta il “salto” da uno stato di equilibrio caratterizzato da un certo massimo locale di entropia (o minimo locale di energia) ad un altro. Nelle transizioni di prim'ordine i due stati sono distinti e caratterizzati dallo stesso potenziale di Gibbs, ma da differenti valori delle grandezze specifiche entropia, volume, energia interna e di Helmholtz.

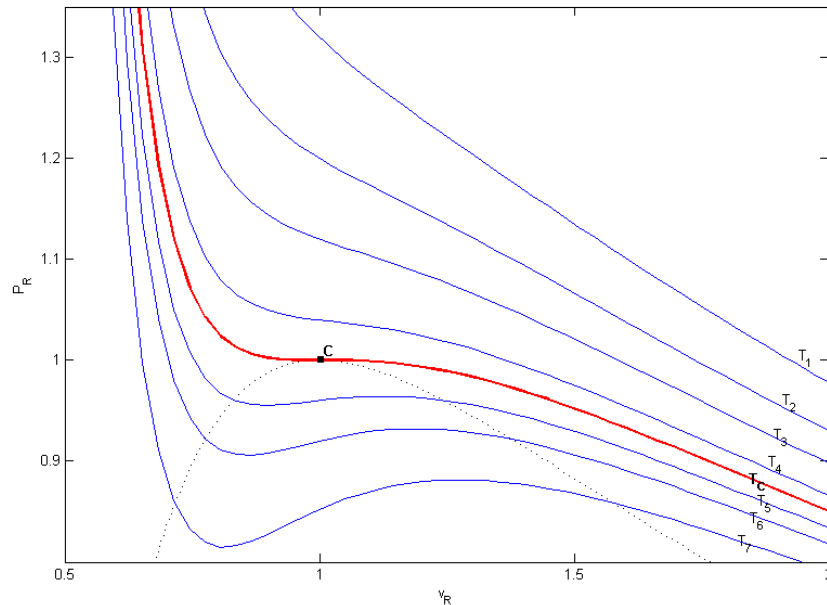


Figura 3.1: Isotherme dell’equazione di stato di Van der Waals a differenti temperature: $T_1 > T_2 > \dots > T_7$; l’isoterma corrispondente alla temperatura T_C presenta un punto di flesso, il punto critico, indicato con la lettera C. La curva punteggiata è la curva di saturazione liquido–vapore.

3.2 Rappresentazione della curva di saturazione

I tratti instabili delle isoterme del modello di gas politropico di Van der Waals, mostrate nelle figura 3.1, rappresentano un comportamento privo di significato fisico, quindi devono essere “corretti”. Senza descrivere tutti i dettagli attraverso i quali ciò avviene (che possono essere trovati nel [libro H.B. Callen, capitolo 9]), si ottiene che le isoterme stabili sono quelle corrispondenti al valore minimo del potenziale di Gibbs, per una data temperatura e pressione.

La figura 3.2 mostra il confronto tra un’isoterma instabile del modello di gas di Van der Waals e quella corrispondente alla relazione fondamentale stabile. Si può notare che il tratto orizzontale dell’isoterma stabile si trova ad una pressione tale che le due aree comprese tra essa e l’isoterma instabile siano uguali. Il tratto rettilineo rappresenta il cambiamento di fase: diminuendo il volume a temperatura e pressione costanti, il vapore saturo inizia a liquefarsi, finché, al termine del tratto orizzontale, risulta completamen-

La curva di saturazione liquido–vapore

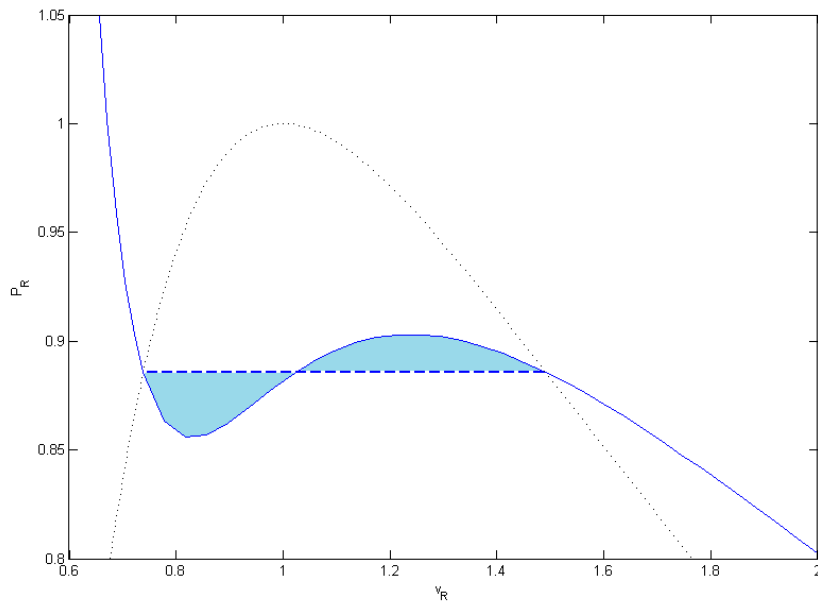


Figura 3.2: Confronto tra l'isoterma instabile, indicata dalla linea continua, e quella stabile, indicata dalla linea tratteggiata. L'area compresa tra di esse è colorata per evidenziare il fatto che la regione sopra il tratto orizzontale e quella sotto di esso hanno un'area uguale.

te liquefatto. Le isoterme relative a temperature inferiori a quella critica si possono quindi suddividere in tre tratti: uno corrispondente alla sola fase gassosa, uno alla coesistenza tra fase liquida e fase gassosa, uno alla sola fase liquida. Quest'ultimo tratto è molto inclinato, quasi verticale, a prova della bassa comprimibilità della fase liquida, per la quale piccole variazioni di volume causano elevati aumenti di pressione. La curva a forma di parabola inversa che racchiude la regione di coesistenza delle due fasi prende il nome di curva di saturazione o curva di equilibrio liquido–vapore (VLE). Il punto critico separa il tratto di curva VLE relativo al vapore saturo dal tratto relativo al liquido saturo.

La rappresentazione della curva di saturazione sul piano P – T prende il nome di curva di coesistenza delle fasi liquida e vapore e la sua pendenza è determinata dalla legge di Clausius–Clapeyron (valida anche per gli altri cambiamenti di fase)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T \Delta v} \quad (3.9)$$

dove Δv la discontinuità tra i volumi specifici delle due differenti fasi e λ è il calore latente per unità di massa, cioè la quantità di calore per unità di

massa necessaria per la transizione di fase.

Per calcolare i valori del volume specifico sul tratto della curva di saturazione relativo alla fase liquida v_L e su quello relativo alla fase vapore v_V , ad una data temperatura $\bar{T} < T_C$, occorre eguagliare il potenziale chimico e la pressione del liquido saturo e del vapore saturo, ovvero

$$\begin{cases} \mu(\bar{T}, v_L) = \mu(\bar{T}, v_V) \\ P(\bar{T}, v_L) = P(\bar{T}, v_V) \end{cases} \quad (3.10)$$

dove v_L e v_V indicano rispettivamente il volume specifico sul tratto della curva di saturazione relativo alla fase liquida e su quello relativo alla fase vapore, ad una data temperatura $\bar{T} < T_C$.

Alternativamente si può eguagliare il potenziale chimico e la temperatura su i due tratti per una data pressione $\bar{P} < P_C$:

$$\begin{cases} \mu(\bar{P}, v_L) = \mu(\bar{P}, v_V) \\ T(\bar{P}, v_L) = T(\bar{P}, v_V) \end{cases} \quad (3.11)$$

Occorre notare che la curva di saturazione ottenuta risolvendo uno dei sistemi precedenti dipende dall'equazione di stato adottata per descrivere il fluido, quindi scelte differenti portano a risultati differenti, più o meno vicini alle misure sperimentali. Nel caso non si utilizzi una relazione fondamentale, non è comunque necessario specificare un'equazione per il calore specifico del gas ideale. Infatti, per calcolare la differenza di potenziale chimico tra due punti lungo la stessa isoterma si può ricorrere alla relazione di Gibbs–Duhem

$$d\mu = -s dT + v dP. \quad (3.12)$$

Integrando la precedente relazione a temperatura costante $T = \bar{T}$ si ottiene infatti

$$\mu(\bar{T}, v_V) - \mu(\bar{T}, v_L) = \int_{\text{liq}}^{\text{vap}} v(P) dP \quad (3.13)$$

dove la valutazione della funzione $v = v(P, T)$ richiede solo la conoscenza dell'equazione di stato $P = P(T, v)$.

3.2.1 Modello di gas di Van der Waals

Per risolvere il sistema (3.10) che descrive la curva VLE, anziché integrare la relazione di Gibbs–Duhem, può essere più conveniente, da un punto di vista pratico, utilizzare la definizione di potenziale chimico (3.6). Per le equazioni di stato cubiche, si procede sostituendo le equazioni di stato della pressione e dell'energia nella definizione (3.6).

La curva di saturazione liquido–vapore

In particolare, per il modello di gas di Van der Waals, il potenziale chimico può essere espresso dalla relazione

$$\begin{aligned}
 \mu(T, v) &= e(T, v) + P(T, v)v - Ts(T, v) \\
 &= e_0 + \int_{T_0}^T c_v(T) dT - \frac{a}{v} + \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) v \\
 &\quad - T s_0 - T \int_{T_0}^T \frac{c_v(T)}{T} dT - RT \ln \left(\frac{v-b}{v_0-b} \right).
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

Per ottenere la relazione espressa dalla prima equazione del sistema (3.10), occorre eguagliare la relazione (3.14) valutata in condizioni di liquido saturo, cioè per $v = v_L$, con quella valutata in condizioni di vapore saturo, cioè per $v = v_V$, alla stessa temperatura $T = \bar{T}$. Ovviamente i valori di riferimento e_0 , s_0 , T_0 e v_0 sono identici per entrambe le fasi, quindi si elidono a vicenda:

$$\begin{aligned}
 \mu(\bar{T}, v_L) - \mu(\bar{T}, v_V) &= -2 \frac{a}{v_L} + \frac{R\bar{T}}{v_L - b} v_L - R\bar{T} \ln(v_L - b) \\
 &\quad + 2 \frac{a}{v_V} - \frac{R\bar{T}}{v_V - b} v_V + R\bar{T} \ln(v_V - b).
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

Il sistema finale di equazioni algebriche che determina la curva VLE per il modello di gas di Van der Waals è

$$\begin{cases} R\bar{T} \left(\frac{v_L}{v_L - b} - \frac{v_V}{v_V - b} \right) - 2a \left(\frac{1}{v_L} - \frac{1}{v_V} \right) - R\bar{T} \ln \left(\frac{v_L - b}{v_V - b} \right) = 0 \\ R\bar{T} \left(\frac{1}{v_L - b} - \frac{1}{v_V - b} \right) - a \left(\frac{1}{v_L^2} - \frac{1}{v_V^2} \right) = 0. \end{cases} \tag{3.16}$$

Con un procedimento analogo è possibile ottenere il sistema che descrive la curva VLE in variabili ridotte e quindi, in accordo al *Principio degli stati corrispondenti*, valido per tutti i fluidi di Van der Waals:

$$\begin{cases} \frac{3}{4} \left(\frac{v_{Lr} - 3}{v_{Lr}} - \frac{v_{Vr} - 3}{v_{Vr}} \right) + \bar{T}_r \left[\frac{3v_{Lr}}{3v_{Lr} - 1} - \frac{3v_{Vr}}{3v_{Vr} - 1} - \ln \left(\frac{3v_{Lr} - 1}{3v_{Vr} - 1} \right) \right] = 0 \\ 8\bar{T}_r \left(\frac{1}{3v_{Lr} - 1} - \frac{1}{3v_{Vr} - 1} \right) - 3 \left(\frac{1}{v_{Lr}^2} - \frac{1}{v_{Vr}^2} \right) = 0. \end{cases}$$

La figura 3.3 mostra la curva VLE ottenuta con il sistema precedente.

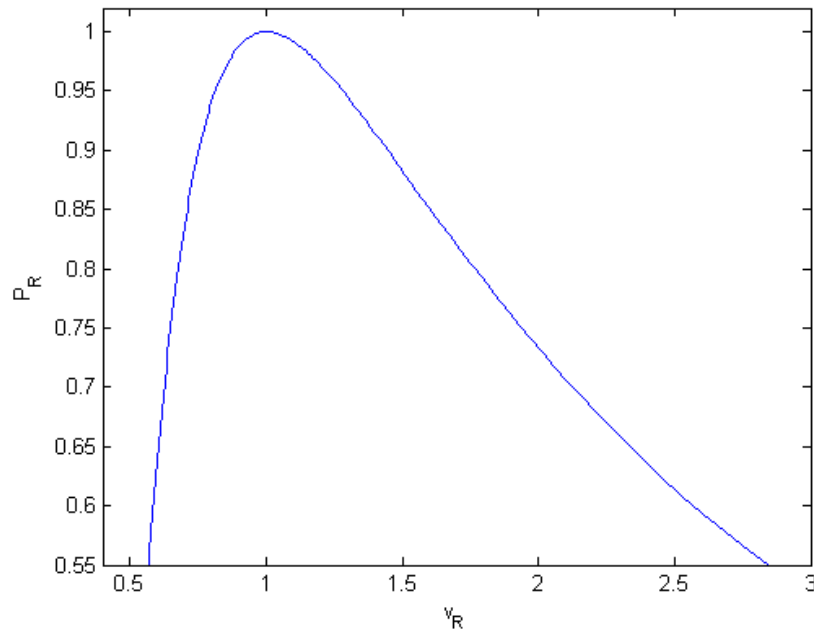


Figura 3.3: Curva di saturazione del gas di Van der Waals

3.2.2 Modello di Span–Wagner

Per risolvere il sistema (3.10) utilizzando equazioni di stato espresse in termini di energia di Helmholtz, occorre esprimere il potenziale chimico e la pressione in termini di energia di Helmholtz. A questo scopo è utile ricordare le definizioni dei potenziali termodinamici di Gibbs e di Helmholtz specifici

$$\begin{aligned}\mu &= e + P v - T s \\ a &= e - T s .\end{aligned}$$

Da esse si ricava immediatamente la relazione che esprime il potenziale chimico in funzione dell'energia di Helmholtz specifica, della pressione e del volume specifico:

$$\mu = a + P v .$$

Sostituendo la definizione di pressione $P(T, v) = -(\partial a / \partial v)_T$ si ottiene

$$\mu(T, v) = a(T, v) - \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T v .$$

La curva di saturazione liquido–vapore

L'equazione di Span–Wagner è formulata in termini di variabili ridotte, quindi è opportuno riscrivere le relazioni precedenti nella stessa forma. Dalla definizione di pressione si ottiene direttamente

$$\frac{P(\tau, \delta)}{\rho_C RT} = \delta [1 + \delta \alpha_\delta^R(\tau, \delta)] \quad (3.17)$$

dove con α_δ^R si è indicata la derivata parziale $(\partial\alpha^R/\partial\delta)_\tau$, mentre per il potenziale chimico si ha

$$\begin{aligned} \frac{\mu(\tau, \delta)}{RT} &= \alpha^{\text{ID}}(\tau, \delta) + \alpha^R(\tau, \delta) + \frac{P(\tau, \delta)}{RT} \frac{1}{\rho} \\ &= \alpha^{\text{ID}}(\tau, \delta) + \alpha^R(\tau, \delta) + 1 + \delta \alpha_\delta^R(\tau, \delta). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Il sistema che descrive la curva VLE si ottiene valutando le equazioni (3.17) e (3.18) in condizioni di liquido saturo e di vapore saturo alla stessa temperatura (e quindi per lo stesso valore di $\tau = \bar{\tau}$). Per far ciò, è necessario sostituire nell'equazione del potenziale chimico l'equazione (2.36) che descrive il comportamento del gas ideale; gran parte dei suoi termini però si elidono a vicenda in quanto le grandezze di riferimento sono le stesse per entrambe le fasi. Il sistema finale da risolvere per determinare la curva VLE per i fluidi modellati con le equazioni di stato di Span–Wagner è

$$\begin{cases} \ln\left(\frac{\rho_L}{\rho_V}\right) + \alpha^R(\bar{\tau}, \delta_L) - \alpha^R(\bar{\tau}, \delta_V) + \delta_L \alpha_\delta^R(\bar{\tau}, \delta_L) - \delta_V \alpha_\delta^R(\bar{\tau}, \delta_V) = 0 \\ \delta_L [1 + \delta_L \alpha_\delta^R(\bar{\tau}, \delta_L)] - \delta_V [1 + \delta_V \alpha_\delta^R(\bar{\tau}, \delta_V)] = 0. \end{cases} \quad (3.19)$$

Le figure 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7 mostrano la curva di saturazione nel piano P – v dei quattro fluidi in esame, ottenuta risolvendo il sistema precedente con l'equazione di stato di Span–Wagner.

Il sistema (3.19) è valido per tutte le equazioni di stato in forma di energia di Helmholtz ridotta. La figura mostra 3.8 la curva VLE ottenuta risolvendolo con l'equazione di stato di riferimento per l'anidride carbonica (2.40).

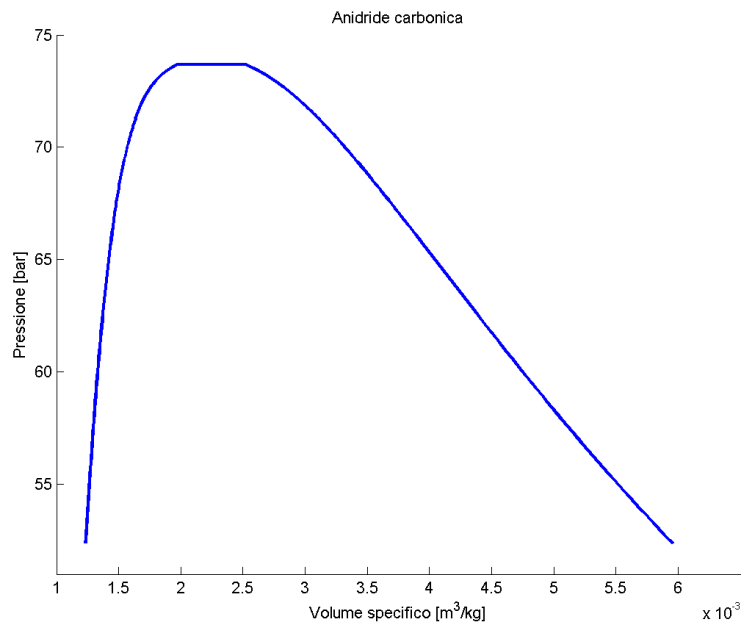


Figura 3.4: Curva di saturazione dell'anidride carbonica ottenuta con l'equazione di stato di Span-Wagner

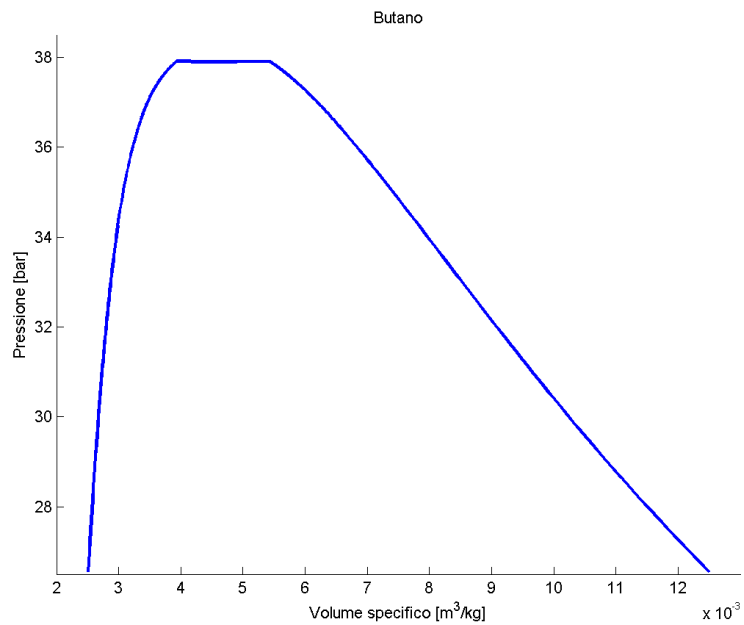


Figura 3.5: Curva di saturazione del butano ottenuta con l'equazione di stato di Span-Wagner

La curva di saturazione liquido–vapore

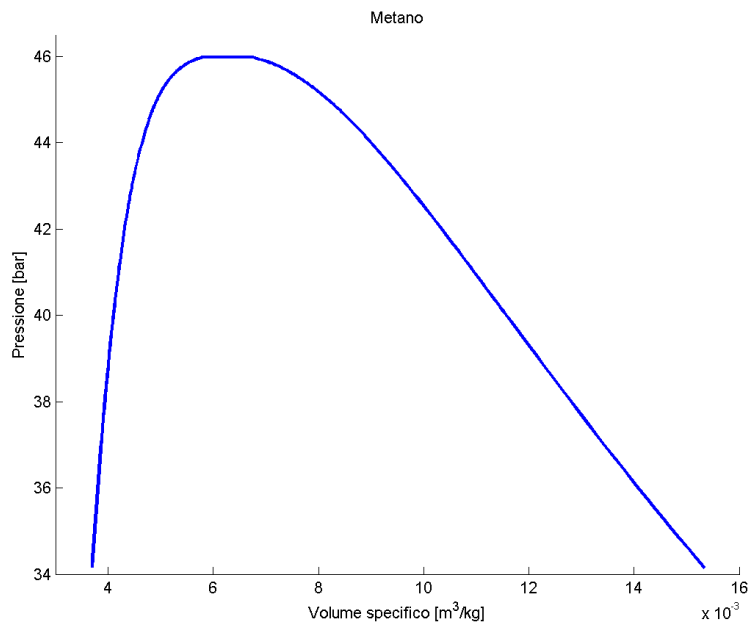


Figura 3.6: Curva di saturazione del metano ottenuta con l'equazione di stato di Span–Wagner

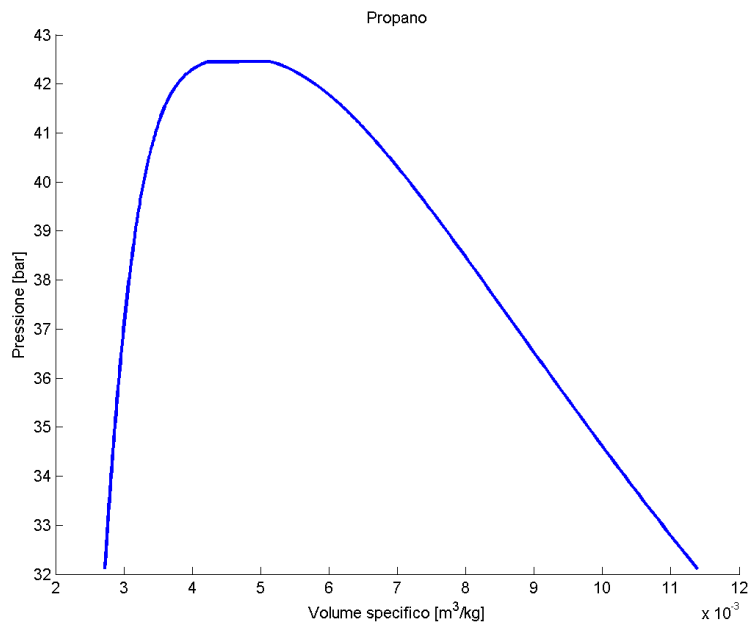


Figura 3.7: Curva di saturazione del propano ottenuta con l'equazione di stato di Span–Wagner

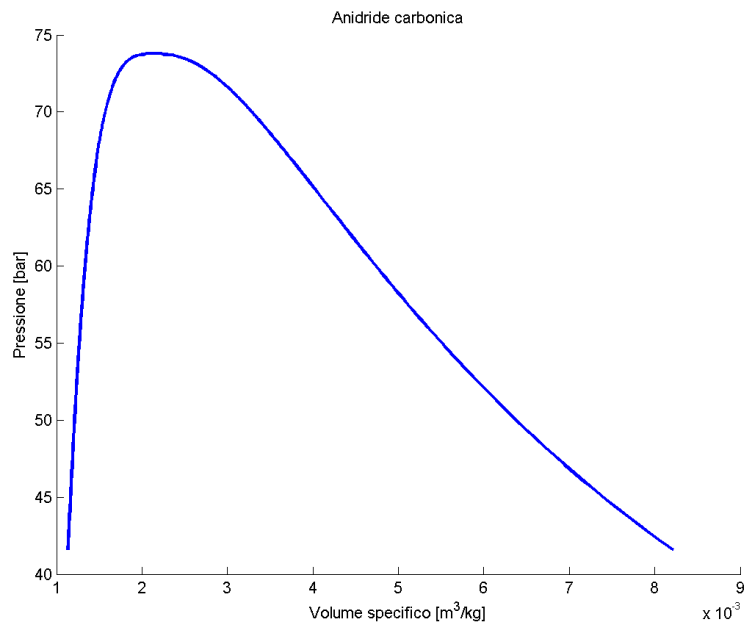


Figura 3.8: Curva di saturazione dell'anidride carbonica ottenuta con l'equazione di stato di riferimento

3.2.3 Equazioni ancillari

Nel corso degli anni, sono state presentate numerose funzioni ancillari, che possono essere usate per approssimare la curva di equilibrio tra la fase liquida e quella vapore. Esse contengono un numero variabile di termini (solitamente esponenziali) e permettono di ottenere i valori della pressione e della densità delle fasi sature in funzione della temperatura.

In questo lavoro sono stati utilizzate le seguenti funzioni:

$$\frac{\rho_L}{\rho_C} = 1 + a_1\theta^{\frac{1}{3}} + a_2\theta^{\frac{2}{3}} + a_3\theta^{\frac{7}{3}} + a_4\theta^{\frac{20}{3}} \quad (3.20a)$$

$$\frac{\rho_V}{\rho_C} = \exp \left[b_1\theta^{\frac{1}{3}} + b_2\theta^{\frac{2}{3}} + b_3\theta^{\frac{5}{3}} + b_4\theta^{\frac{8}{3}} + b_5\theta^{\frac{22}{3}} \right] \quad (3.20b)$$

$$\frac{P}{P_C} = \exp \left[c_1\theta + c_2\theta^{1.5} + c_3\theta^{3.5} + c_4\theta^7 + c_5\theta^{10.5} \right] \quad (3.20c)$$

dove si è definito $\theta = 1 - \frac{T}{T_C}$.

Per determinare i coefficienti indicati con le lettere a , b e c è stata utilizzata la tecnica dei minimi quadrati; per il butano ed il propano sono state considerate due serie di dati, pesate in modo differente per tenere in considerazione le differenti incertezze sperimentali. I coefficienti ottenuti per ogni fluido considerato sono riportati nella tabella 3.1.

Le figure 3.9, 3.10, 3.11 e 3.12 mostrano sia i dati sperimentali che le curve di saturazione ottenute con le equazioni (3.20).

Infine le figure 3.13, 3.14 e 3.15 mostrano le deviazioni percentuali tra i valori calcolati con le equazioni ancillari e i dati sperimentali: in generale si può notare che gli errori sono maggiori sul tratto di curva VLE relativo al vapore e in prossimità del punto critico.

Tabella 3.1: Coefficienti delle equazioni ancillari

ANIDRIDE CARBONICA					
a_1	1.682 959	b_1	-1.605 071	c_1	-6.978 589
a_2	0.897 143	b_2	-2.926 083	c_2	1.216 980
a_3	0.353 873	b_3	-7.379 254	c_3	-7.025 053
a_4	-6.476 158	b_4	-6.000 816	c_4	197.311 927
		b_5	-453.936 079	c_5	-6 488.004 466
BUTANO					
a_1	1.730 952	b_1	-1.344 488	c_1	-6.977 842
a_2	0.762 833	b_2	-3.919 405	c_2	1.281 968
a_3	0.240 295	b_3	-2.176 116	c_3	-3.532 741
a_4	0.123 083	b_4	-16.496 524	c_4	2.169 086
		b_5	-71.597 482	c_5	-6.388 088
METANO					
a_1	1.519 658	b_1	-1.317 065	c_1	-5.950 392
a_2	0.815 604	b_2	-3.057 058	c_2	1.035 967
a_3	0.080 693	b_3	-3.426 968	c_3	-0.930 498
a_4	0.182 119	b_4	-9.841 729	c_4	-2.551 519
		b_5	-57.813 654	c_5	6.633 962
PROPANO					
a_1	1.657 480	b_1	-1.879 736	c_1	-6.654 666
a_2	0.802 409	b_2	-2.001 722	c_2	1.084 365
a_3	0.213 446	b_3	-7.529 555	c_3	-2.613 154
a_4	0.102 394	b_4	-8.397 901	c_4	-0.560 384
		b_5	-76.846 287	c_5	-0.303 356

La curva di saturazione liquido-vapore

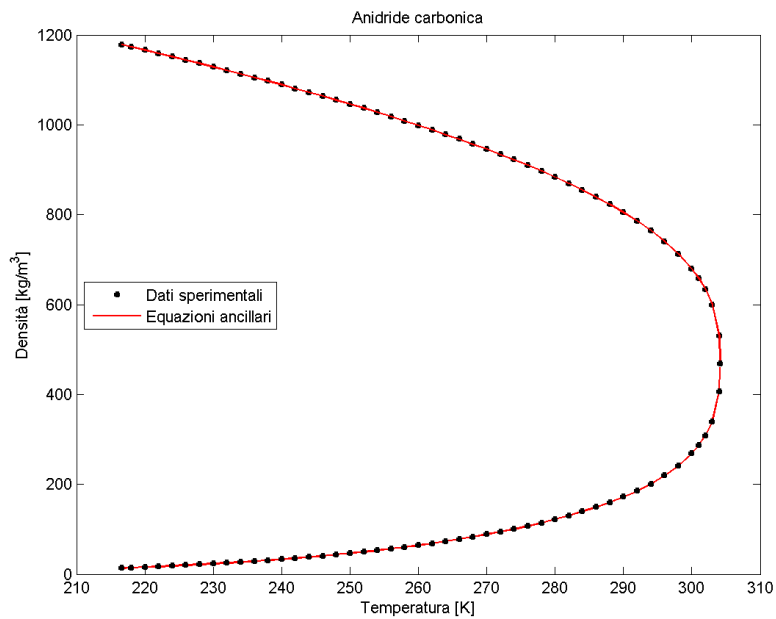


Figura 3.9: Curva di saturazione dell'anidride carbonica ottenuta con le equazioni ancillari e dati sperimentali utilizzati per calcolarne i coefficienti, tratti da [19].

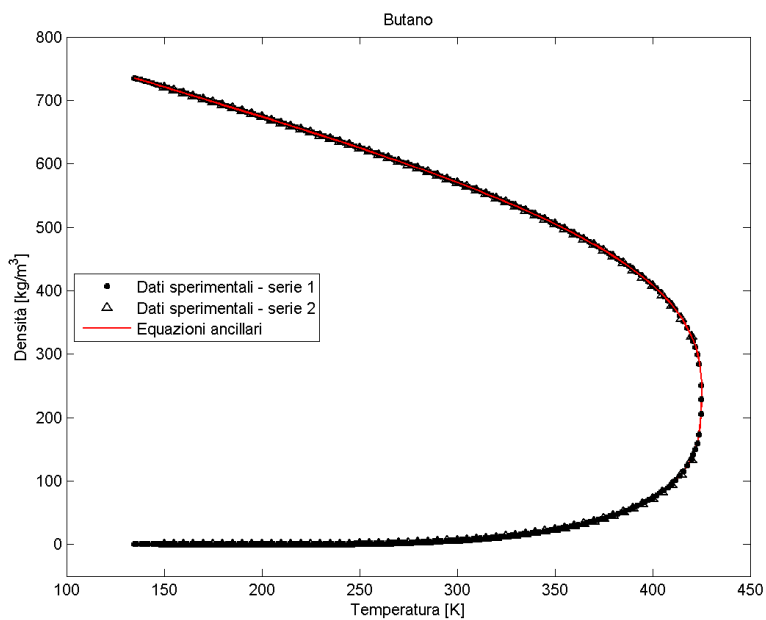


Figura 3.10: Curva di saturazione del butano ottenuta con le equazioni ancillari e dati sperimentali utilizzati per calcolarne i coefficienti: la serie 1 è stata tratta da [4] e la serie 2 da [24].

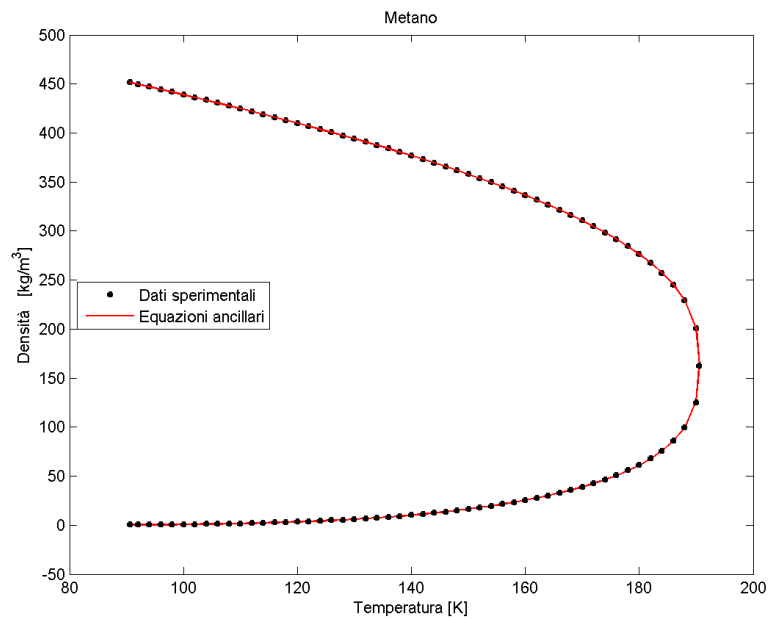


Figura 3.11: Curva di saturazione del metano ottenuta con le equazioni ancillari e dati sperimentali utilizzati per calcolarne i coefficienti, tratti da [17].

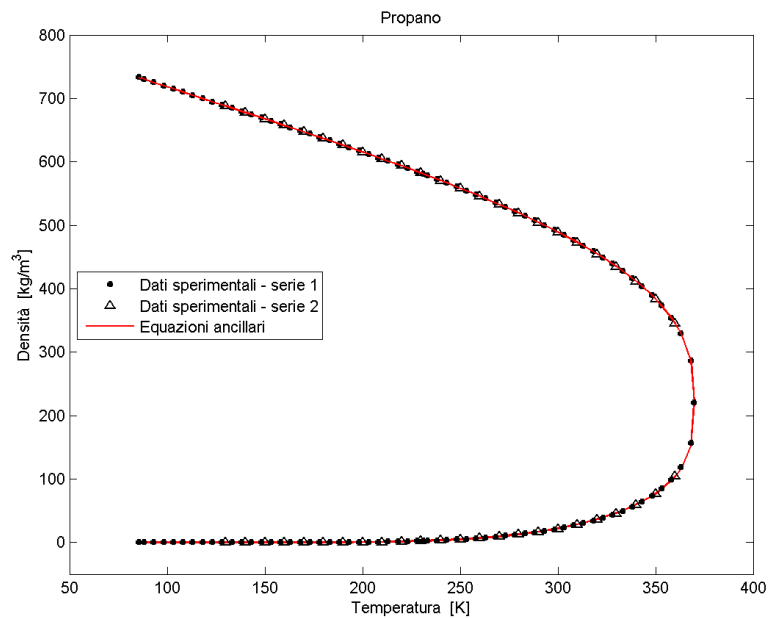


Figura 3.12: Curva di saturazione del propano ottenuta con le equazioni ancillari e dati sperimentali utilizzati per calcolarne i coefficienti: la serie 1 è stata tratta da [12] e la serie 2 da [24].

La curva di saturazione liquido-vapore

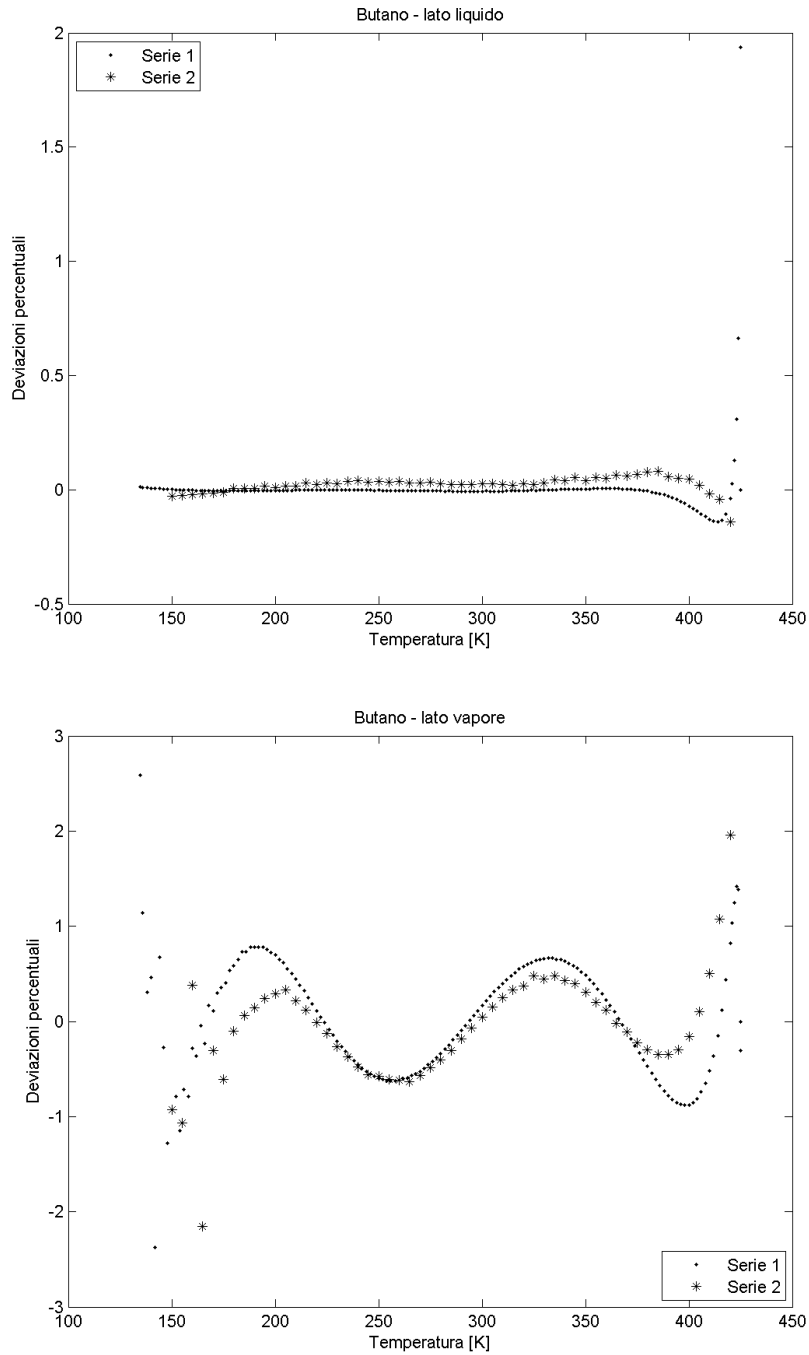


Figura 3.13: Deviazioni percentuali delle equazioni ancillari per il butano.

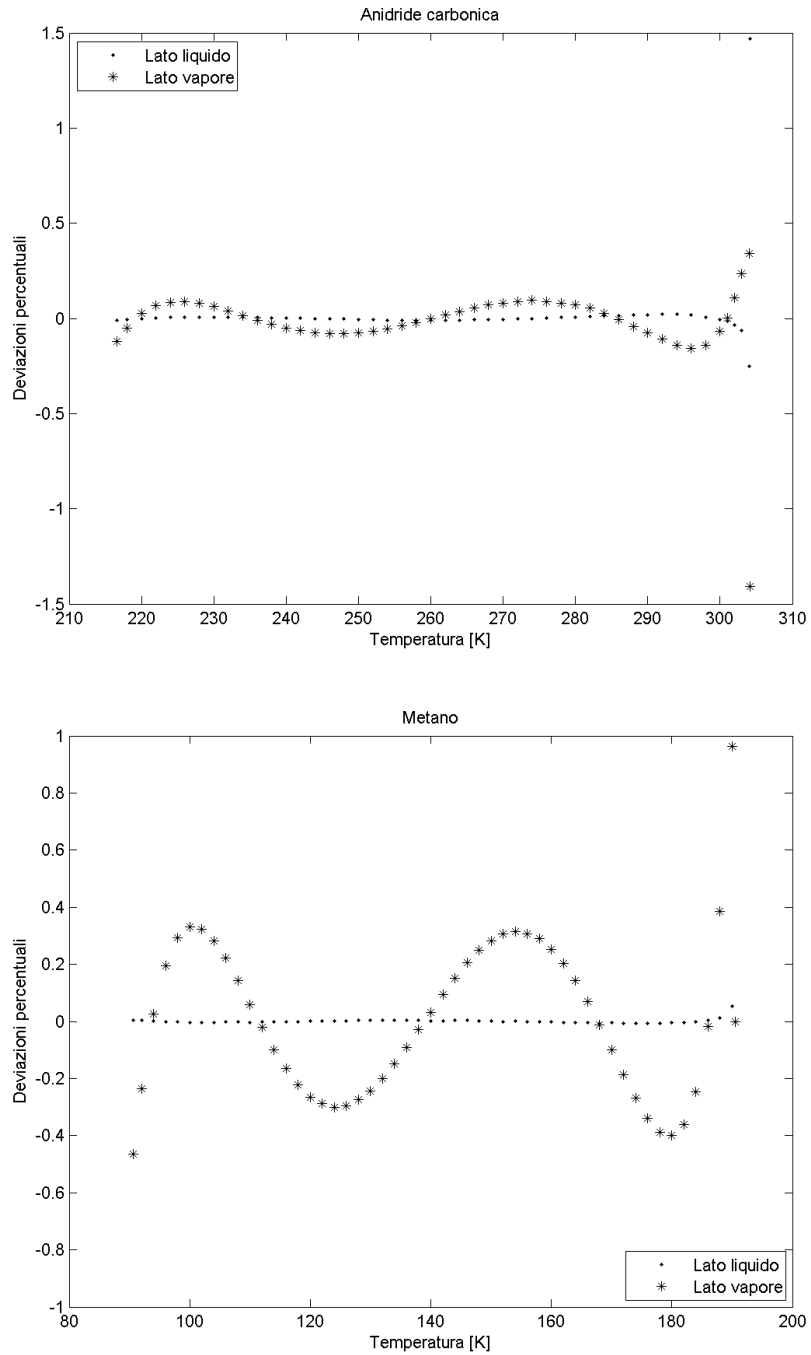


Figura 3.14: Deviazioni percentuali delle equazioni ancillari per l'anidride carbonica e il metano.

La curva di saturazione liquido-vapore

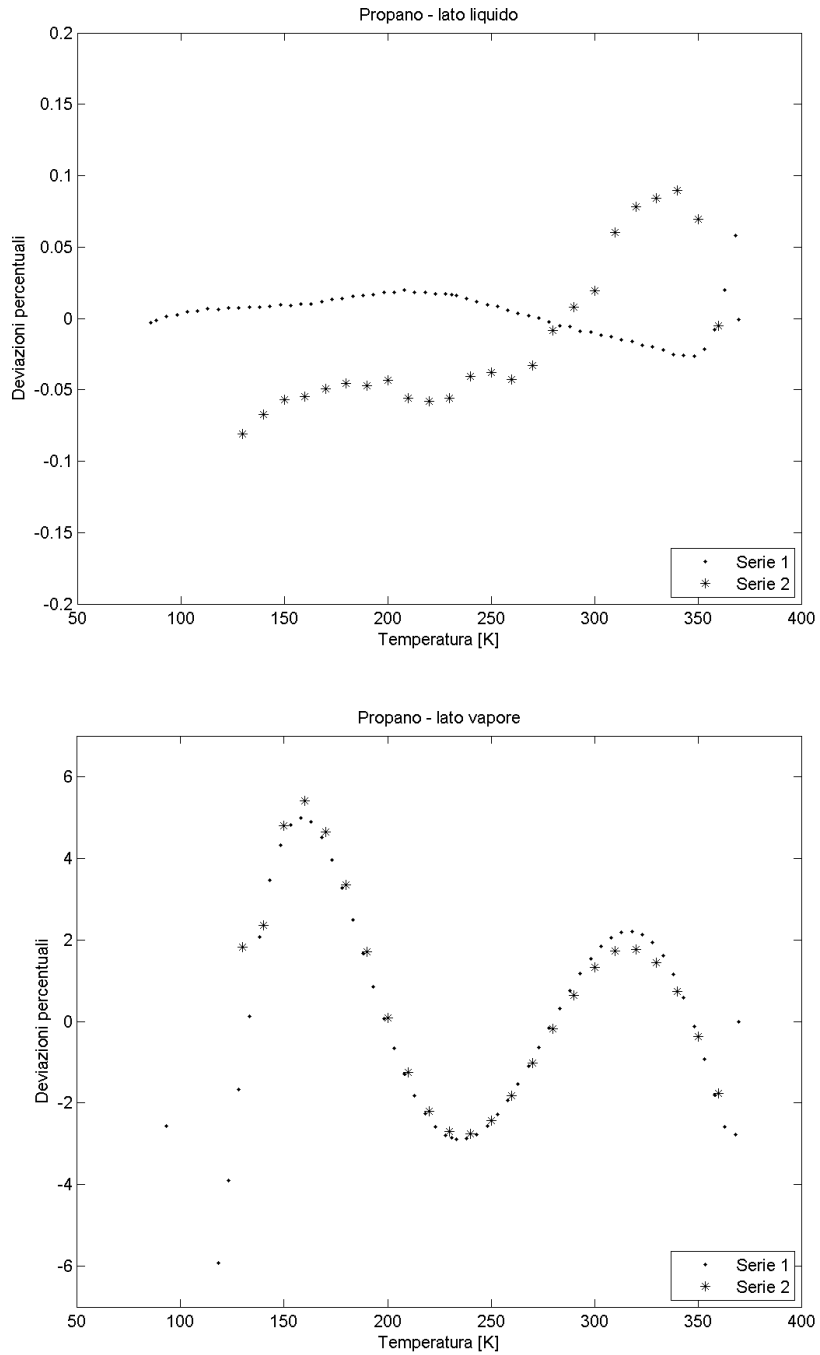


Figura 3.15: Deviazioni percentuali delle equazioni ancillari per il propano.

Capitolo 4

Approssimazione della curva di saturazione con tecniche di algebra differenziale

Questo capitolo inizia con una breve introduzione sull'algebra differenziale, i cui strumenti possono essere utilizzati per ottenere la soluzione di equazioni parametriche implicite. Sono poi descritte le tecniche DA utilizzate nel corso di questo lavoro per approssimare la soluzione del sistema che descrive la curva di saturazione: a partire da una soluzione nota in un polo, si è cercata l'espansione in serie di Taylor della soluzione in un intorno del polo. L'ultima parte del capitolo riporta le approssimazioni ottenute per la curva VLE per i modelli di Span–Wagner dei quattro fluidi in esame e per l'equazione di riferimento dell'anidride carbonica, che sono confrontate con la rappresentazione della curva di saturazione ottenuta con le equazioni ancillari.

4.1 Introduzione all'algebra differenziale

Le tecniche di algebra differenziale (DA) traggono origine dai tentativi di risolvere problemi analitici attraverso l'uso di strumenti algebrici e possono trovare diverse applicazioni, come ad esempio lo studio delle equazioni differenziali sottoposte a vincoli algebrici, la soluzione di equazioni alle derivate parziali e di equazioni implicite parametriche.

Il trattamento classico delle funzioni nel calcolo numerico è basato sulla loro valutazione in un numero finito di punti. Le tecniche DA, invece, si basano sull'osservazione che è possibile estrarre da esse altre informazioni, oltre al loro valore puntuale; in particolare permettono di ottenere un'efficiente espansione in serie di Taylor della funzione.

L'idea alla base delle tecniche DA è la possibilità di trattare al computer le funzioni e le loro operazioni in un modo simile a quanto viene fatto con i numeri reali. Un qualsiasi numero reale può essere memorizzato in un computer con un numero finito di cifre attraverso la sua rappresentazione in virgola mobile, che evita la perdita di informazioni rilevanti. Inoltre le operazioni tra numeri reali possono essere eseguite tra numeri in virgola mobile grazie alla definizione di operazioni equivalenti. Con riferimento alla figura 4.1, se a e b sono i numeri reali e \bar{a} e \bar{b} le loro rappresentazioni in virgola mobile, una qualunque operazione \otimes eseguita tra \bar{a} e \bar{b} dà un risultato identico alla rappresentazione in virgola mobile del risultato dell'operazione $*$ eseguita tra a e b , a meno degli inevitabili errori di troncamento.

In modo analogo, si può considerare l'operazione di estrazione dei coefficienti di Taylor (indicata nella figura con il simbolo \mathcal{P}) come una rappresentazione delle funzioni alternativa alla loro valutazione puntuale. Applicando le tecniche DA alle funzioni f e g , in n variabili e differenziabili fino all'ordine k , si possono ottenere le loro espansioni in serie di Taylor al k -esimo ordine F e G , che appartengono allo spazio dei polinomi ${}_kD_n$. Per ogni operazione tra f e g si può quindi definirne una analoga tra F e G , in modo che il corrispondente diagramma, mostrato nella figura 4.1, commuti; cioè in modo che il risultato dell'operazione $F \otimes G$ sia pari all'estrazione dei coefficienti di Taylor della funzione risultante da $f * g$.

In termini matematici, l'operazione \mathcal{P} è una relazione di equivalenza e la sua applicazione ad una funzione f corrisponde alla trasformazione di f nella classe di equivalenza comprendente tutte le funzioni con la stessa espansione in serie di Taylor. L'insieme di queste classi di equivalenza può essere dotato di ben definite operazioni, infatti i coefficienti di Taylor di ordine k per le somme e i prodotti di funzioni, così come per i prodotti scalari tra numeri reali, possono essere calcolati a partire dai coefficienti degli addendi e dei fattori. Questo porta alla definizione dell'algebra delle serie di potenze troncate, indicata dalla sigla TSPA [1], per la quale sono stati sviluppati algoritmi per svolgere operazioni algebriche in modo simile a quanto fatto per i numeri in virgola mobile. Questa struttura matematica può essere potenziata con l'aggiunta delle operazioni di differenziazione e di integrazione, dando origine all'algebra differenziale, implementata da Martin Berz e Kyoko Makino nel software COSY INFINITY [3].

4.1.1 Soluzione di equazioni implicite parametriche

Nel corso di questo lavoro le tecniche DA sono state utilizzate per risolvere un sistema implicito di equazioni parametriche. Questo argomento è trattato

$$\begin{array}{ccc}
 a, b \in \mathbb{R} & \xrightarrow{\mathcal{T}} & \bar{a}, \bar{b} \in FP \\
 \downarrow * & & \downarrow \otimes \\
 a * b \in \mathbb{R} & \xrightarrow{\mathcal{T}} & \bar{a} \otimes \bar{b} \in FP
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{ccc}
 f, g \in \mathbb{C}^k & \xrightarrow{\mathcal{P}} & F, G \in {}_k D_n \\
 \downarrow * & & \downarrow \otimes \\
 f * g \in \mathbb{C}^k & \xrightarrow{\mathcal{P}} & F \otimes G \in {}_k D_n
 \end{array}$$

Figura 4.1: Analogia tra la trasformazione in virgola mobile dei numeri reali (indicata dalla lettera \mathcal{T} nel diagramma a sinistra) e l'operatore di espansione in serie di Taylor delle funzioni utilizzato nelle tecniche di DA (indicato con la lettera \mathcal{P} nel diagramma a destra).

dettagliatamente in [2] ed ora verrà brevemente illustrato per un'equazione implicita parametrica scalare; l'estensione al caso di sistemi è immediata.

Si consideri un'equazione parametrica del tipo

$$f(x, p) = 0 \tag{4.1}$$

dove p è il parametro rispetto al quale la funzione f ha una dipendenza esplicita. Trovare la soluzione di quest'equazione consiste nel determinare la funzione $x(p)$ che, per ogni valore di p , fornisca i valori di x che soddisfino $f(x) = 0$.

Le tecniche DA permettono di ottenere la funzione $x(p)$ come sviluppo in serie di Taylor rispetto al parametro p . Per fare ciò occorre trovare un valore di riferimento del parametro, indicato con p^* , e calcolare la soluzione x^* dell'equazione (4.1), attraverso ad esempio un metodo numerico classico come quello di Newton.

Supponendo che la funzione f sia continua e derivabile almeno fino all'ordine k , cioè $f \in \mathcal{C}^{k+1}$, si definiscono la variabile x ed il parametro p come variabili DA del k -esimo ordine:

$$\begin{aligned}
 [x] &= x^* + \Delta x \\
 [p] &= p^* + \Delta p.
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

Nell'ambito della DA è possibile esprimere la funzione f attraverso la sua espansione di ordine k rispetto a x e p :

$$\Delta f = \mathcal{M}_f(\Delta x, \Delta p) \tag{4.3}$$

dove \mathcal{M}_f è la mappa di Taylor di f . Si noti che questa mappa preserva l'origine in quanto x^* è soluzione dell'equazione implicita (4.1) per p^* ; perciò Δf rappresenta la deviazione di f dal suo valore di riferimento.

Alla mappa (4.3) viene poi aggiunta quella corrispondente alla funzione identità su p , indicata da \mathcal{I}_p

$$\begin{bmatrix} \Delta f \\ \Delta p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{M}_f \\ \mathcal{I}_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x \\ \Delta p \end{bmatrix}. \quad (4.4)$$

Tramite gli strumenti implementati in COSY INFINITY, è possibile invertire la precedente mappa polinomiale, ottenendo

$$\begin{bmatrix} \Delta x \\ \Delta p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{M}_f \\ \mathcal{I}_p \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \Delta f \\ \Delta p \end{bmatrix}. \quad (4.5)$$

Siccome l'obiettivo è trovare l'espansione in serie di Taylor all'ordine k della soluzione $x(p)$ dell'equazione (4.1), la mappa (4.5) deve essere valutata per $\Delta f = 0$, cioè

$$\begin{bmatrix} \Delta x \\ \Delta p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{M}_f \\ \mathcal{I}_p \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 0 \\ \Delta p \end{bmatrix}. \quad (4.6)$$

La prima riga di questa mappa può essere riscritta come $\Delta x = \mathcal{M}_x(\Delta p)$ e descrive, attraverso un polinomio di grado k , la variazione della soluzione dell'equazione implicita dovuta ad una variazione del parametro Δp . Sostituendo ora Δx nella prima equazione delle (4.2) si ottiene

$$[x] = x^* + \mathcal{M}_x(\Delta p) \quad (4.7)$$

che è l'espansione in serie di Taylor del k -esimo ordine della soluzione dell'equazione implicita. Per ogni valore di Δp , la soluzione approssimata dell'equazione (4.1) può essere calcolata valutando semplicemente il polinomio di Taylor espresso dall'equazione (4.7). L'accuratezza dell'approssimazione dipende dall'ordine k scelto per l'espansione in serie e dallo scostamento Δp dal valore di riferimento p^* .

4.1.2 Tecnica DA applicata al problema VLE

Nella ricerca della soluzione del problema VLE, la temperatura è il parametro fondamentale rispetto al quale si cerca l'espansione in serie di Taylor della soluzione. Nel corso di questo lavoro, le tecniche DA sono state applicate alla soluzione del sistema (3.19), che definisce la curva VLE delle equazioni di stato espresse in termini di energia di Helmholtz ridotta e che è qui riportato per chiarezza

$$\begin{cases} \ln \left(\frac{\rho_L}{\rho_V} \right) + \alpha^R(\bar{\tau}, \delta_L) - \alpha^R(\bar{\tau}, \delta_V) + \delta_L \alpha_\delta^R(\bar{\tau}, \delta_L) - \delta_V \alpha_\delta^R(\bar{\tau}, \delta_V) = 0 \\ \delta_L [1 + \delta_L \alpha_\delta^R(\bar{\tau}, \delta_L)] - \delta_V [1 + \delta_V \alpha_\delta^R(\bar{\tau}, \delta_V)] = 0. \end{cases} \quad (4.8)$$

Per ricondursi alla tecnica di soluzione di equazioni implicite parametriche presentata nel paragrafo 4.1.1, si può notare che il sistema (4.8) è nella forma

$$\mathbf{f}(\boldsymbol{\delta}, \tau) = \mathbf{0} \quad \text{dove} \quad \boldsymbol{\delta} = \begin{bmatrix} \delta_L \\ \delta_V \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

e la sua soluzione è rappresentata dalla funzione $\boldsymbol{\delta}(\tau)$, dove si è scelto come parametro τ , cioè l'inverso della temperatura ridotta al posto della temperatura. Per le equazioni di stato espresse in forma di energia Helmholtz, questa scelta è più naturale, in quanto la parte residua dell'energia ridotta di Helmholtz, presente in entrambe le equazioni del sistema (4.8), mostra una dipendenza esplicita da τ .

Per trovare la soluzione del sistema (4.8) si possono definire tre variabili DA di ordine k

$$\begin{aligned} [\delta_L] &= \delta_L^* + \Delta\delta_L \\ [\delta_V] &= \delta_V^* + \Delta\delta_V \\ [\tau] &= \tau^* + \Delta\tau \end{aligned} \quad (4.10)$$

ed esprimere il problema attraverso la sua mappa di Taylor \mathcal{M}_f affiancata a quella corrispondente alla funzione identità \mathcal{I}_τ :

$$\begin{bmatrix} \Delta\mathbf{f} \\ \Delta\tau \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{M}_f \\ \mathcal{I}_\tau \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\boldsymbol{\delta} \\ \Delta\tau \end{bmatrix}. \quad (4.11)$$

Attraverso gli strumenti implementati in COSY INFINITY si può facilmente ottenere l'inversa della mappa polinomiale (4.11). Per far sì che essa soddisfi il sistema (4.8), si impone una condizione di deviazione nulla dalla soluzione di riferimento, cioè $\Delta\mathbf{f} = \mathbf{0}$. Il risultato di queste operazioni è

$$\begin{bmatrix} \Delta\boldsymbol{\delta} \\ \Delta\tau \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{M}_f \\ \mathcal{I}_\tau \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \mathbf{0} \\ \Delta\tau \end{bmatrix}, \quad (4.12)$$

da cui

$$\begin{cases} \Delta\boldsymbol{\delta} = \mathcal{M}_\delta(\Delta\tau) \\ \Delta\tau = \Delta\tau. \end{cases} \quad (4.13)$$

Sostituendo la prima riga della mappa $\mathcal{M}_\delta(\Delta\tau)$ nella definizione della variabile DA δ_L e la seconda in quella di δ_V , si ottengono gli sviluppi in serie della soluzione del problema VLE:

$$\begin{aligned} [\delta_L] &= \delta_L^* + \mathcal{M}_{\delta_L}(\Delta\tau) \\ [\delta_V] &= \delta_V^* + \mathcal{M}_{\delta_V}(\Delta\tau). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Le equazioni (4.14) forniscono rispettivamente lo sviluppo in serie di ordine k della densità ridotta sul lato liquido e su quello vapore della curva di saturazione rispetto al parametro τ .

Una caratteristica della curva VLE è che, in prossimità del punto critico, le variazioni delle proprietà termodinamiche conseguenti ad una variazione, anche piccola, della temperatura possono essere elevate. Per questo motivo, nelle definizioni delle variabili DA si introduce un fattore di scala, indicato con la lettera σ , minore di uno, che assicura che le variazioni del parametro τ siano piccole. In particolare il fattore di scala assume valori dell'ordine di 10^{-4} vicino al punto critico per poi aumentare fino a valori dell'ordine di 10^{-1} per valori di $P_r \approx 0.7$.

Con l'introduzione del fattore di scala rimane comunque valido il procedimento esposto per risolvere il sistema (4.8), però le definizioni (4.10) delle variabili DA diventano

$$\begin{aligned} [\delta_L] &= \delta_L^* + \sigma \Delta \delta_L \\ [\delta_V] &= \delta_V^* + \sigma \Delta \delta_V \\ [\tau] &= \tau^* + \sigma \Delta \tau \end{aligned} \quad (4.15)$$

e di conseguenza le equazioni che esprimono lo sviluppo in serie della soluzione sono

$$\begin{aligned} [\delta_L] &= \delta_L^* + \sigma \mathcal{M}_{\delta_L}(\Delta \tau) \\ [\delta_V] &= \delta_V^* + \sigma \mathcal{M}_{\delta_V}(\Delta \tau). \end{aligned} \quad (4.16)$$

Dato che lo scopo di questo lavoro è quello di fornire uno strumento che possa essere utilizzato nelle simulazioni CFD per eseguire numerose valutazioni dello stato termodinamico locale del sistema in esame, si è scelto di arrestare gli sviluppi polinomiali al quarto ordine. Questa scelta riesce a garantire una buona accuratezza dell'approssimazione unitamente ad un ridotto tempo di calcolo.

4.1.3 Scelta dei poli

Il primo passo dell'applicazione delle tecniche di algebra differenziale consiste, come detto, nella scelta della soluzione di riferimento. Per ottenere un ampio set di valori tra i quali scegliere δ_L^* , δ_V^* e τ^* , si è utilizzato il software `FluidProp`, che permette di calcolare le proprietà termodinamiche scegliendo tra differenti equazioni di stato. A partire dal punto critico fino ad una pressione ridotta di circa $P_r = 0.7$ sono stati calcolati attraverso `FluidProp` i valori di densità e pressione lungo la curva di saturazione al variare della temperatura ridotta, per i quattro fluidi in esame con l'equazione di stato di Span–Wagner e con quella di riferimento per l'anidride carbonica. Le figure 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8 mostrano le curve VLE ottenute, considerate d'ora

in poi, le curve di riferimento di cui si cerca un'approssimazione tramite le tecniche DA.

Con la tecnica illustrata nel paragrafo 4.1.2 si ottengono due sviluppi polinomiali che approssimano i valori della densità ridotta del liquido e del vapore saturo nell'intorno di due valori di riferimento δ_L^* e δ_V^* , detti poli, per lo stesso valore di τ^* . Siccome le approssimazioni ottenute con la tecnica DA hanno un'accuratezza che diminuisce allontanandosi dai poli, per una corretta rappresentazione della curva VLE è necessario utilizzare più sviluppi polinomiali, che devono poi essere raccordati tra loro. Trovato il primo sviluppo in serie, è necessario fissare una soglia massima per lo scostamento dalla soluzione di riferimento accettabile, superata la quale si cerca un nuovo sviluppo. Ovviamente, minore è lo scostamento massimo accettabile, maggiore sarà il numero di sviluppi in serie di Taylor necessari all'approssimazione dell'intera curva di saturazione.

Si è scelto di limitare ad un massimo di sette il numero di polinomi necessari a descrivere il tratto di curva VLE corrispondente ad una pressione ridotta $0.7 < P_r < 1$. Per poter far ciò sono stati adottati i seguenti limiti sullo scostamento massimo delle densità ridotte:

- 0.01% per le equazioni di stato di Span–Wagner per butano e propano,
- 0.02% per le equazioni di stato di Span–Wagner per metano ed anidride carbonica,
- 0.05% per l'equazione di stato di riferimento per l'anidride carbonica.

4.2 Risultati per il modello di Span–Wagner

In questa sezione sono mostrati i risultati ottenuti tramite le tecniche DA per l'approssimazione della curva di saturazione con l'equazione di stato di Span–Wagner per anidride carbonica, butano, metano e propano.

Le figure 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 mostrano l'approssimazione della curva VLE nel piano P - v e nel piano T - ρ e la curva VLE di riferimento ottenuta con il software **FluidProp**. Sono inoltre mostrati i limiti delle regioni di validità di ogni polinomio, per evidenziare la regione di sovrapposizione di circa il 5% tra gli sviluppi polinomiali continui, all'interno della quale i polinomi sono stati raccordati attraverso una *error function*

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt.$$

Si può notare che la curva ottenuta con gli sviluppi polinomiali approssima molto bene la curva di riferimento per tutti e quattro i fluidi in esame. Questo si evince più chiaramente dalla figura 4.6, che mostra gli errori percentuali sulla densità ridotta

$$Errore = \frac{\delta - \delta_{\text{RIF}}}{\delta_{\text{RIF}}} 100. \quad (4.17)$$

La scelta di utilizzare espansioni in serie del quarto ordine e un numero massimo di sette polinomi per approssimare il tratto di curva VLE corrispondente a $0.7 < P_r < 1$ ha portato ad ottenere accuratèzze leggermente differenti per i quattro fluidi. Come già detto, l'accuratèzza dell'approssimazione ottenuta con le tecniche DA diminuisce allontanandosi dal polo, per questo gli errori percentuali massimi si verificano in prossimità degli estremi dei polinomi. Aumentando il numero di sviluppi polinomiale si ottengono errori minori, perché si può scegliere un minore scostamento massimo tra approssimazione polinomiale e curva di riferimento.

Le figure 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 mettono a confronto le curve di saturazione ottenute con l'approssimazione polinomiale e quelle ottenute con le equazioni ancillari, rispetto alla curva di riferimento ottenuta con **FluidProp**. La rappresentazione della curva VLE con le equazioni ancillari è basata solo su dati sperimentali e non sul modello termodinamico di Span–Wagner, come invece è l'approssimazione ottenuta con le tecniche di algebra differenziale. Per questo motivo, le quattro curve VLE ottenute con le equazioni ancillari hanno deviazione dalle curve di riferimento maggiori di quelle mostrate dalle rispettive approssimazioni polinomiali. Queste deviazioni sono più elevate lungo il tratto corrispondente alla fase vapore, soprattutto per il butano ed il propano.

Oltre alla rappresentazione della curva VLE, le approssimazioni polinomiali sono state utilizzate per il calcolo di alcune derivate lungo la curva di saturazione. In particolare sono state calcolate le derivate dv/dP e dv/dT sul tratto di curva VLE relativo alla fase vapore e su quello relativo alla fase liquida. Queste derivate sono state confrontate con quelle di riferimento ottenute con **FluidProp** e, per la derivata dv/dT , il confronto è stato fatto anche con le equazioni ancillari. I risultati sono mostrati nelle figure 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14, dove sono riportati anche gli errori percentuali tra le derivate dv/dP e dv/dT calcolate con l'approssimazione polinomiale e quelle calcolate con il software **FluidProp**. Da questi grafici si può notare che gli errori percentuali sulle derivate sono maggiori degli errori sulla densità. Anche per queste grandezze gli errori massimi si presentano in corrispondenza degli estremi delle regioni di validità dei polinomi.

Per il calcolo delle derivate dv/dP e dv/dT in FuidProp, sono state utilizzate le seguenti formule [14]:

$$\frac{dP^s}{dT} = \frac{s_v - s_L}{v_v - v_L}, \quad (4.18)$$

$$\frac{dv^s}{dP} = - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \Big|_{T^s, v^s}}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T^s}} \frac{dP^s}{dT} + \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T^s}}, \quad (4.19)$$

$$\frac{dv^s}{dT} = \frac{dv^s}{dP} \frac{dP^s}{dT}, \quad (4.20)$$

dove l'apice S indica le condizioni di saturazione, quindi v^s sarà v_v o v_L a seconda del fatto che si voglia calcolare le derivate lungo il tratto della curva di saturazione corrispondente al vapore saturo od al liquido saturo.

La figura 4.15 evidenzia un problema relativo alle derivate che si manifesta nella zona di raccordo tra due sviluppi polinomiali, dove le derivate calcolate con l'approssimazione polinomiale mostrano una discontinuità. Questo comportamento si è manifestato per tutti i fluidi nelle zone di raccordo più vicine al punto critico, allontanandosi da esso il modulo del valore delle derivate dv/dP e dv/dT diminuisce e quindi le differenze tra due sviluppi contigui si assottigliano.

Ad eccezione delle zone di raccordo, l'approssimazione polinomiale riesce a rappresentare meglio l'andamento delle derivate dv/dP e dv/dT lungo la curva di saturazione, rispetto a quella ottenuta con le equazioni ancillari. Questo è giustificato ancora dal fatto che queste ultime non sono consistenti con il modello termodinamico adottato.

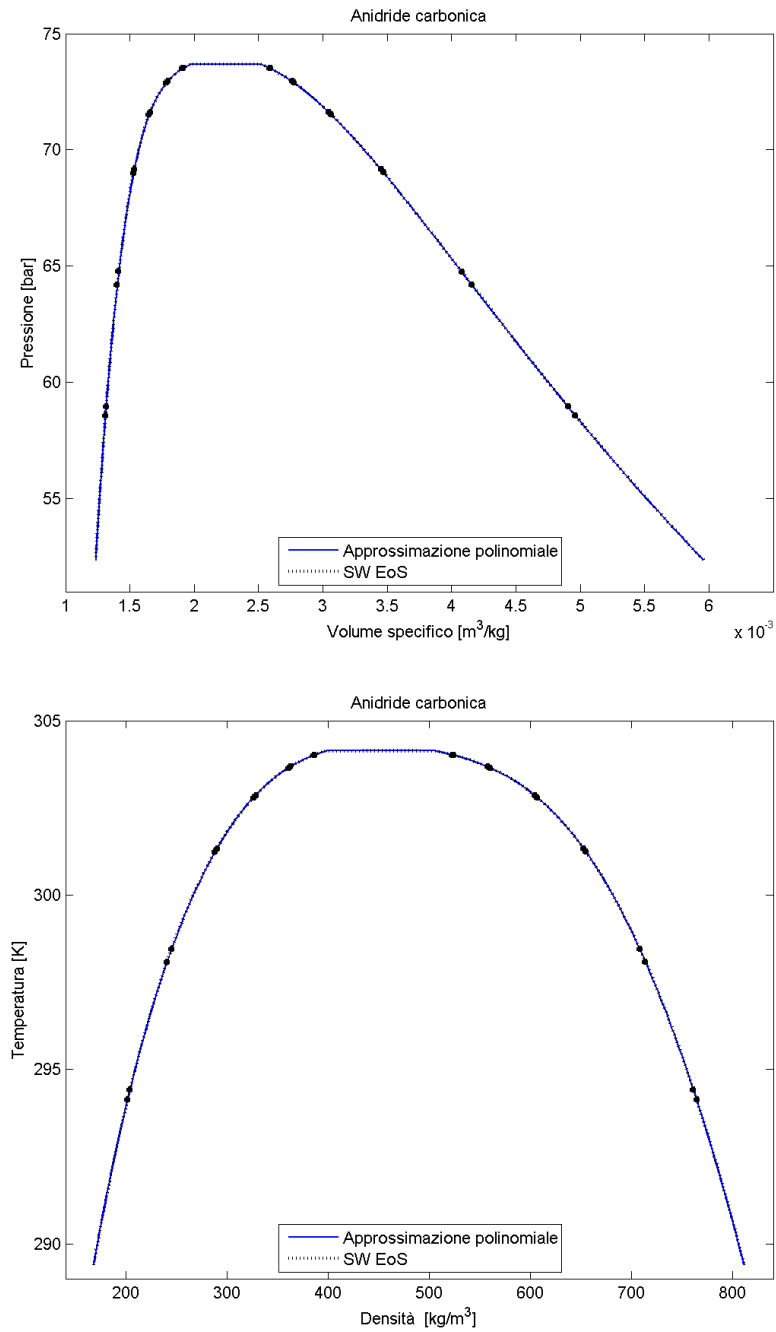


Figura 4.2: Approssimazione della curva VLE dell'anidride carbonica confrontata con la curva di riferimento, i cerchietti indicano gli estremi dell'intervallo di validità di ogni sviluppo polinomiale

Approssimazione della curva di saturazione con tecniche DA

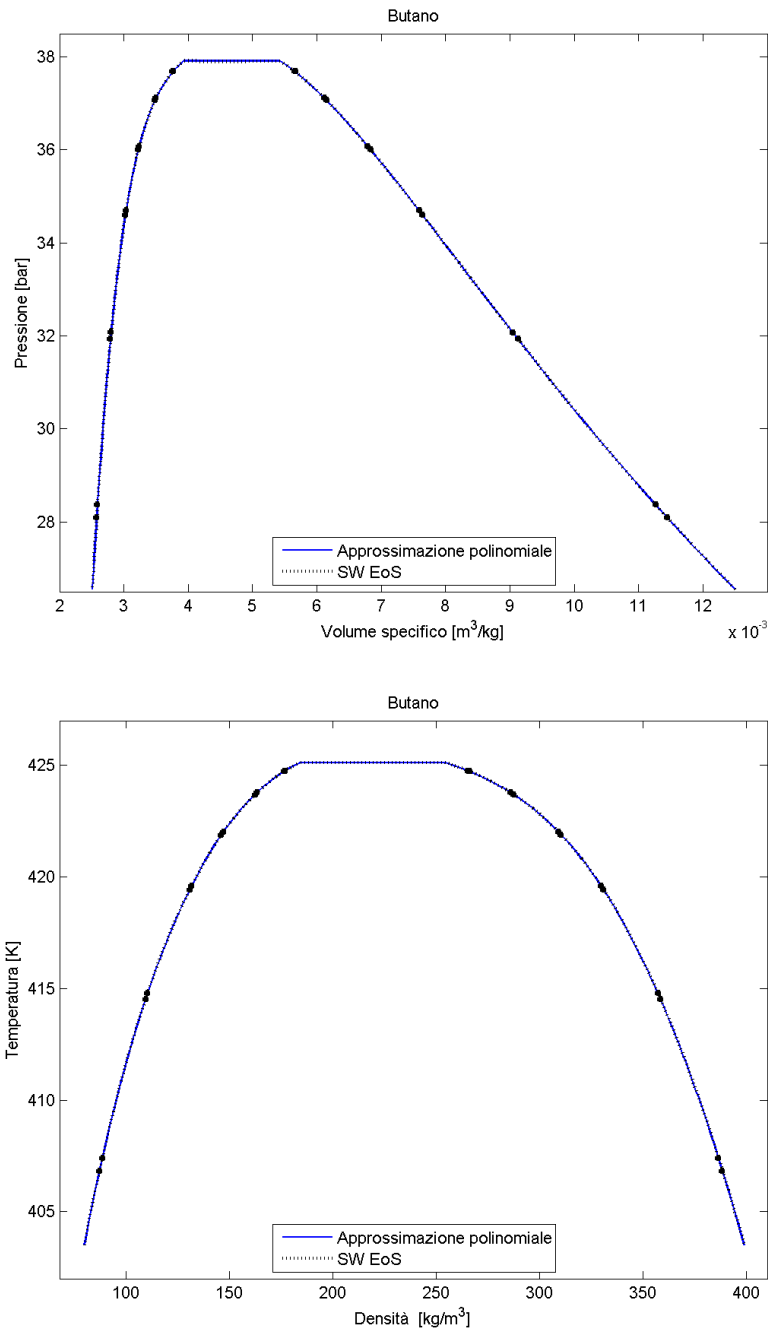


Figura 4.3: Approssimazione della curva VLE del butano confrontata con la curva di riferimento, i cerchietti indicano gli estremi dell'intervallo di validità di ogni sviluppo polinomiale

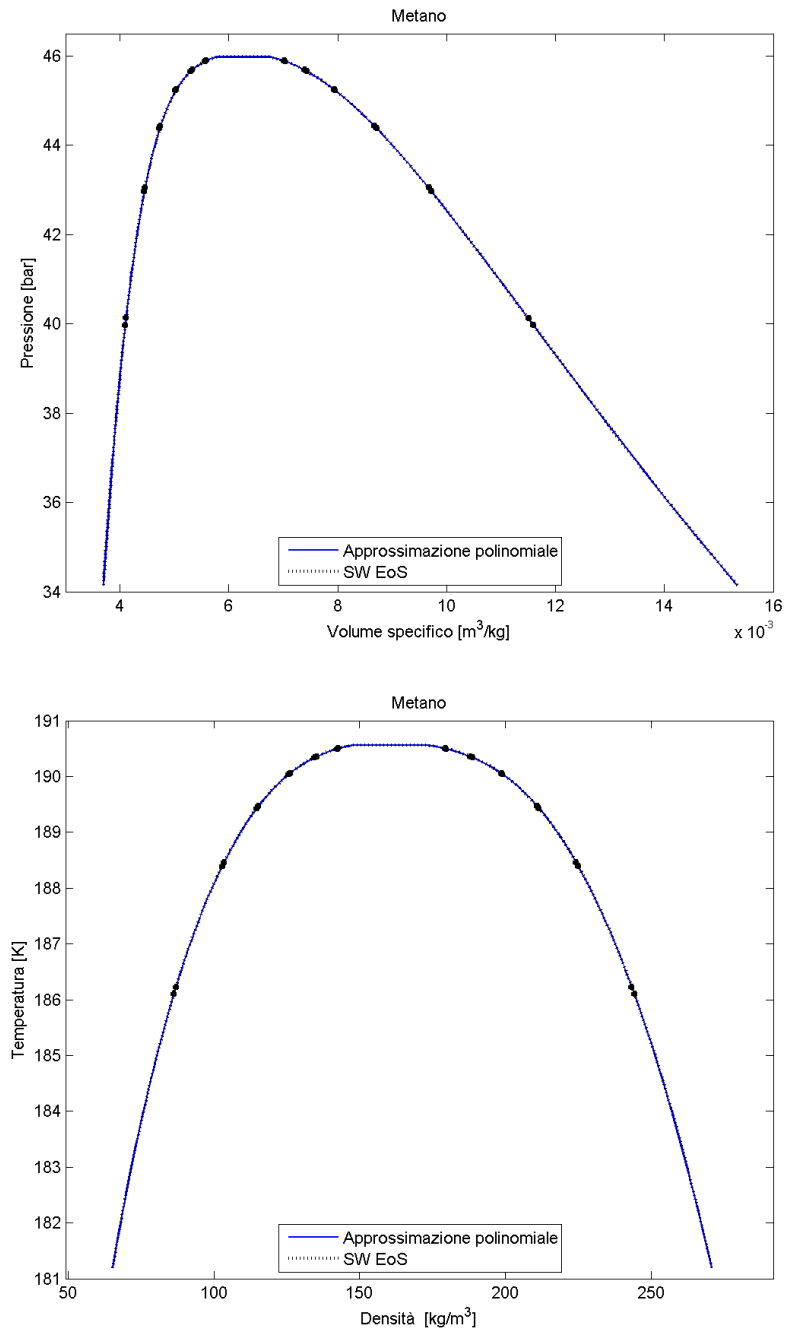


Figura 4.4: Approssimazione della curva VLE del metano confrontata con la curva di riferimento, i cerchietti indicano gli estremi dell'intervallo di validità di ogni sviluppo polinomiale

Approssimazione della curva di saturazione con tecniche DA

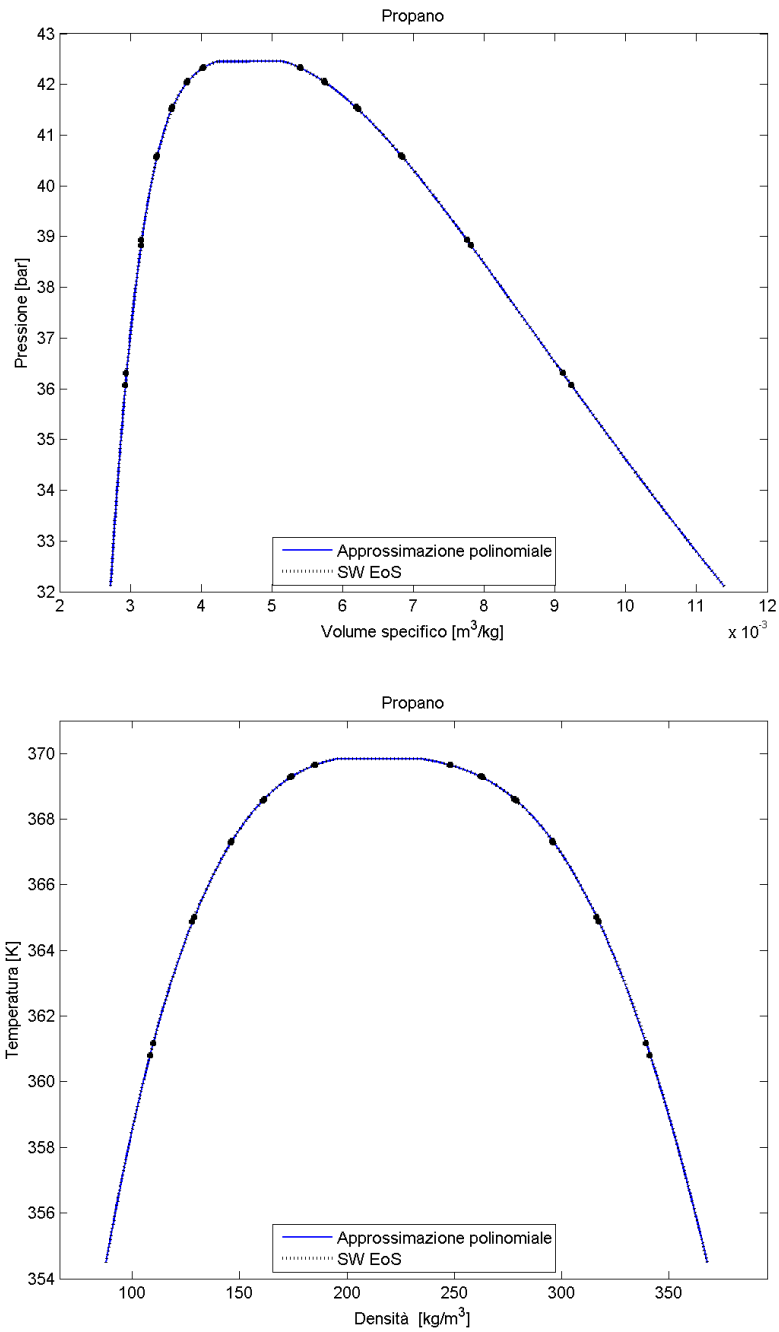


Figura 4.5: Approssimazione della curva VLE del propano confrontata con la curva di riferimento, i cerchietti indicano gli estremi dell'intervallo di validità di ogni sviluppo polinomiale

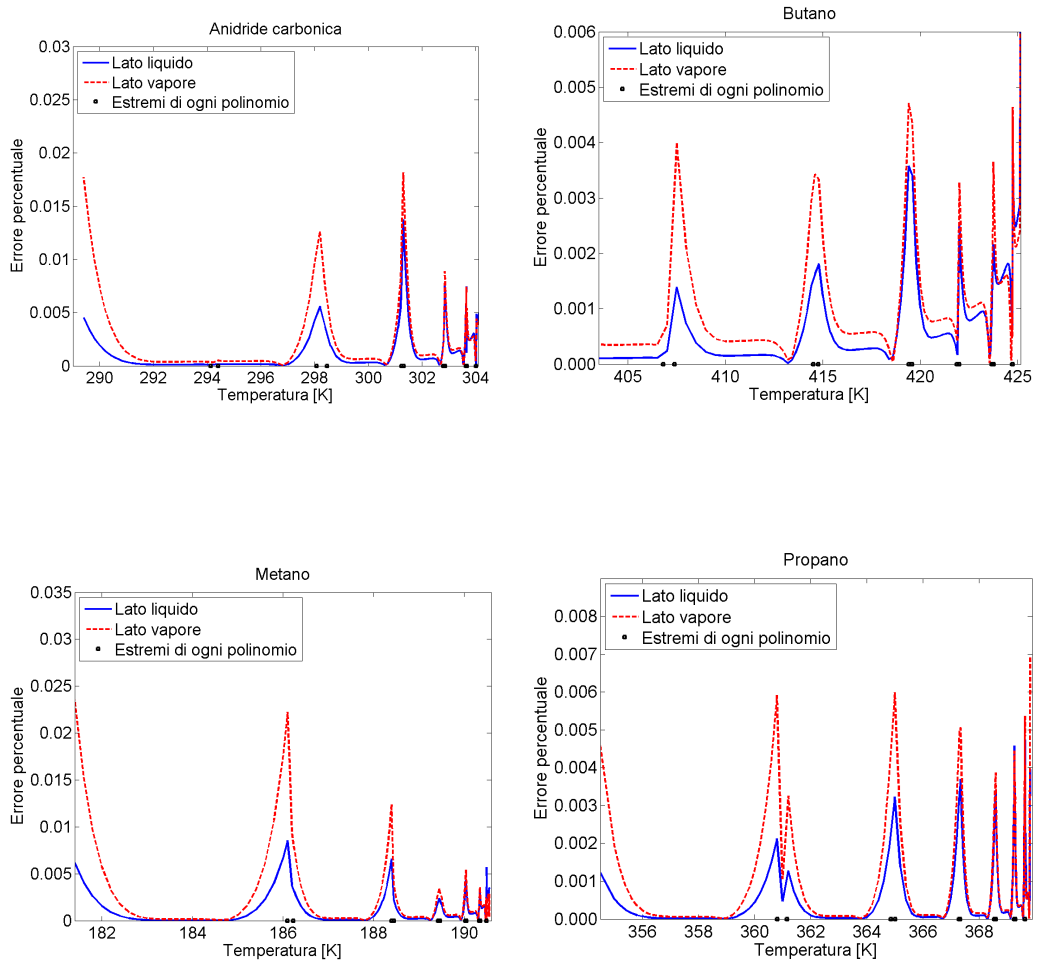


Figura 4.6: Errori percentuali sulla densità ridotta

Approssimazione della curva di saturazione con tecniche DA

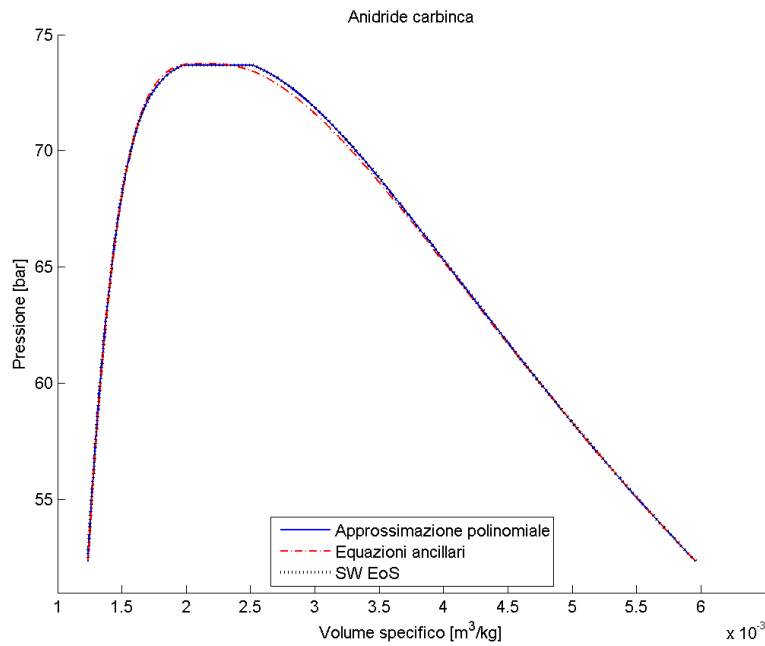


Figura 4.7: Confronto tra la curva di saturazione dell'anidride carbonica ottenuta con l'approssimazione polinomiale e quella con le equazioni ancillari

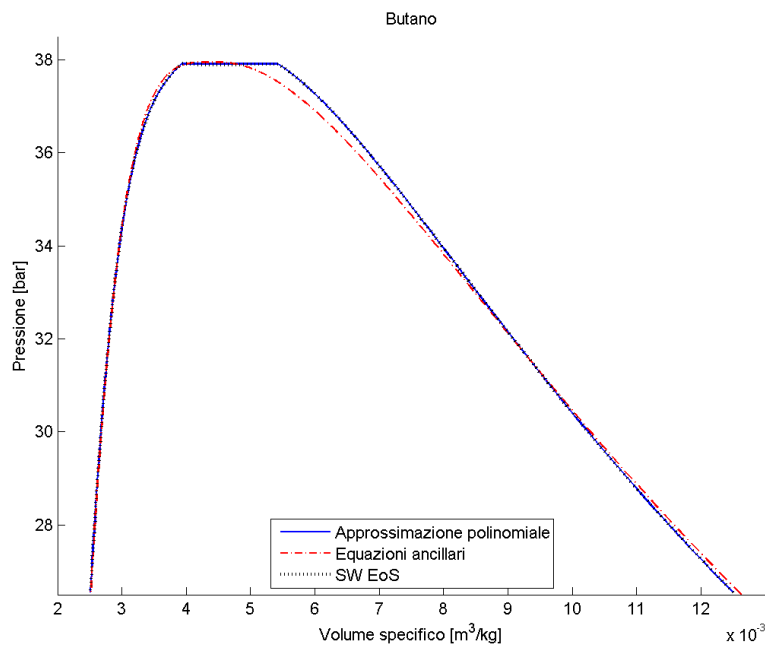


Figura 4.8: Confronto tra la curva di saturazione del butano ottenuta con l'approssimazione polinomiale e quella con le equazioni ancillari

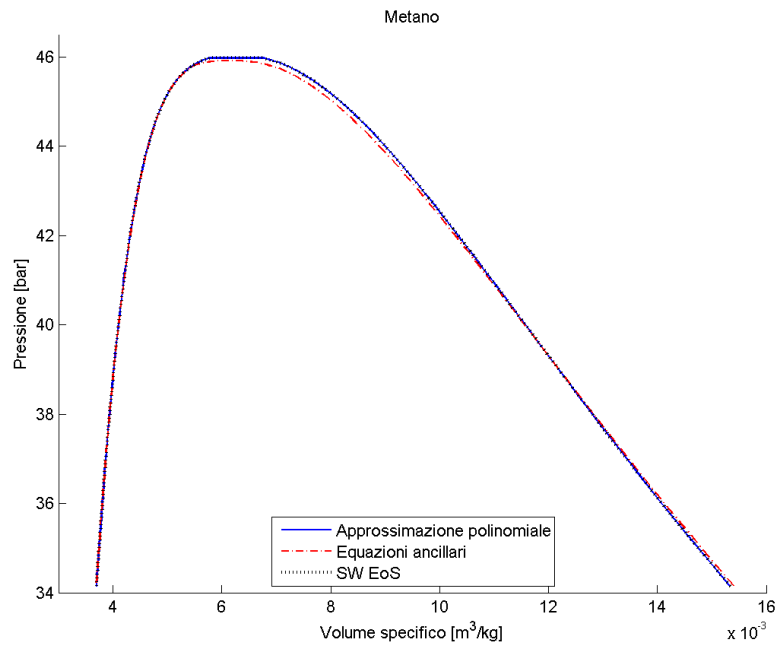


Figura 4.9: Confronto tra la curva di saturazione del metano ottenuta con l'approssimazione polinomiale e quella con le equazioni ancillari

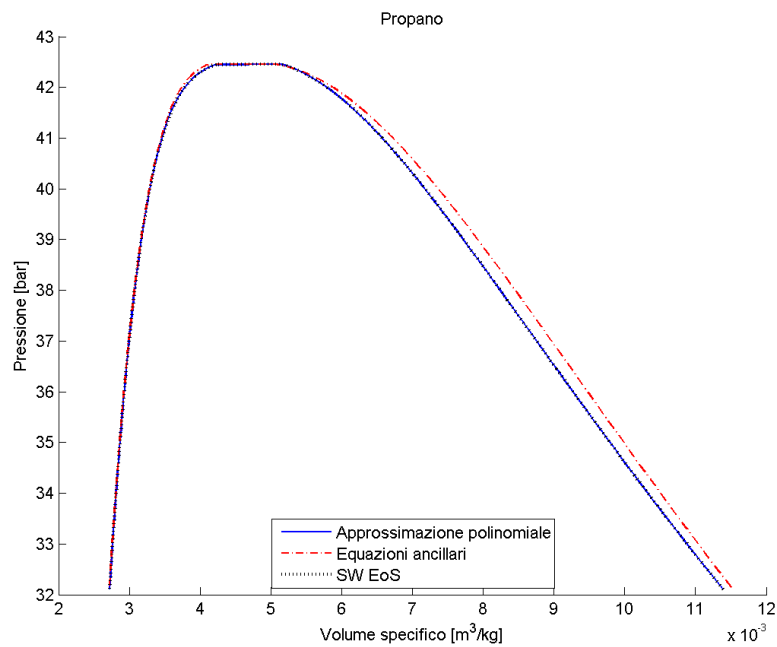


Figura 4.10: Confronto tra la curva di saturazione del propano ottenuta con l'approssimazione polinomiale e quella con le equazioni ancillari

Approssimazione della curva di saturazione con tecniche DA

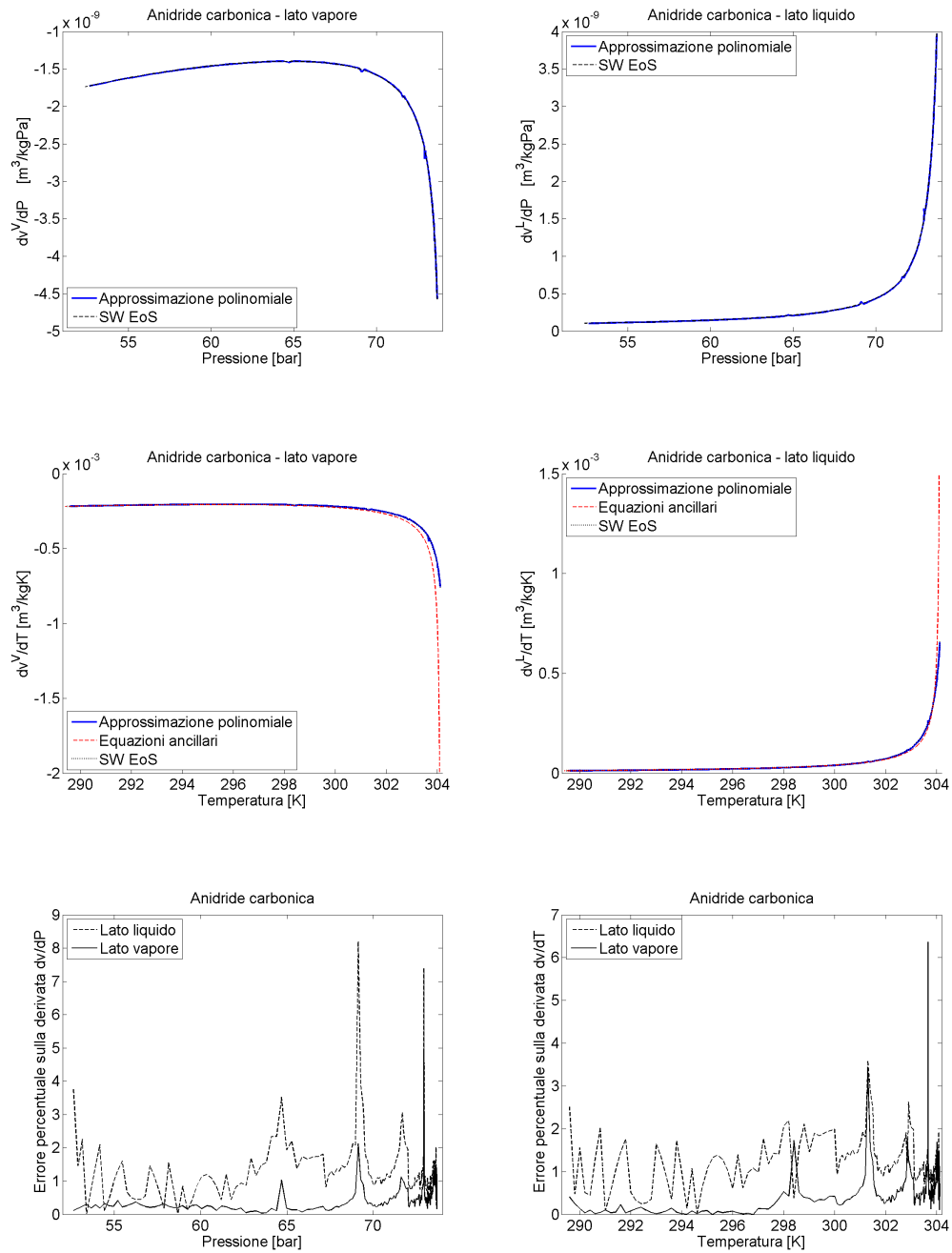


Figura 4.11: Derivate $\frac{dv}{dP}$ e $\frac{dv}{dT}$ lungo la curva di saturazione dell'anidride carbonica e rispettivi errori percentuali

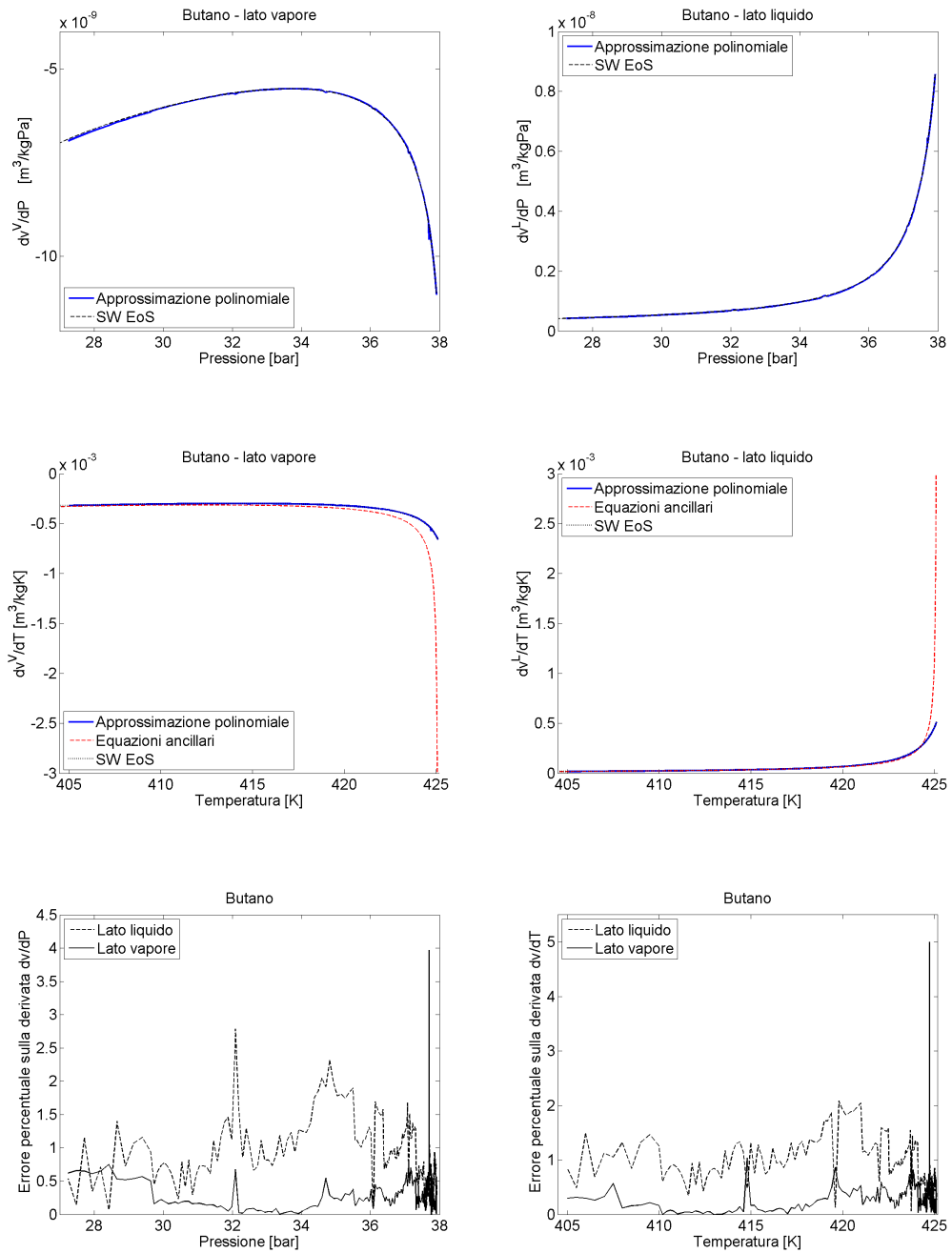


Figura 4.12: Derivate $\frac{dv}{dP}$ e $\frac{dv}{dT}$ lungo la curva di saturazione del butano e rispettivi errori percentuali

Approssimazione della curva di saturazione con tecniche DA

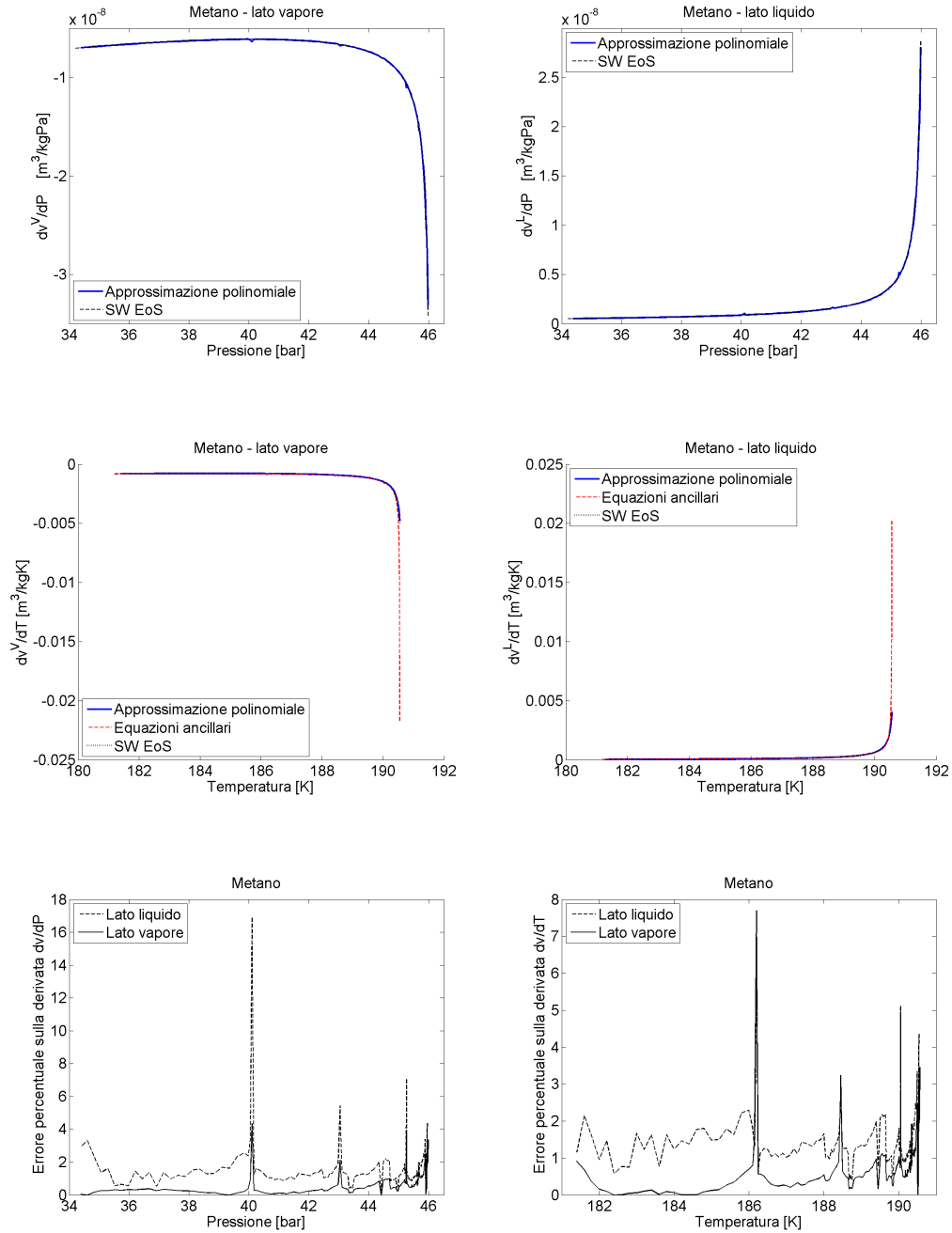


Figura 4.13: Derivate $\frac{dv}{dP}$ e $\frac{dv}{dT}$ lungo la curva di saturazione del metano e rispettivi errori percentuali

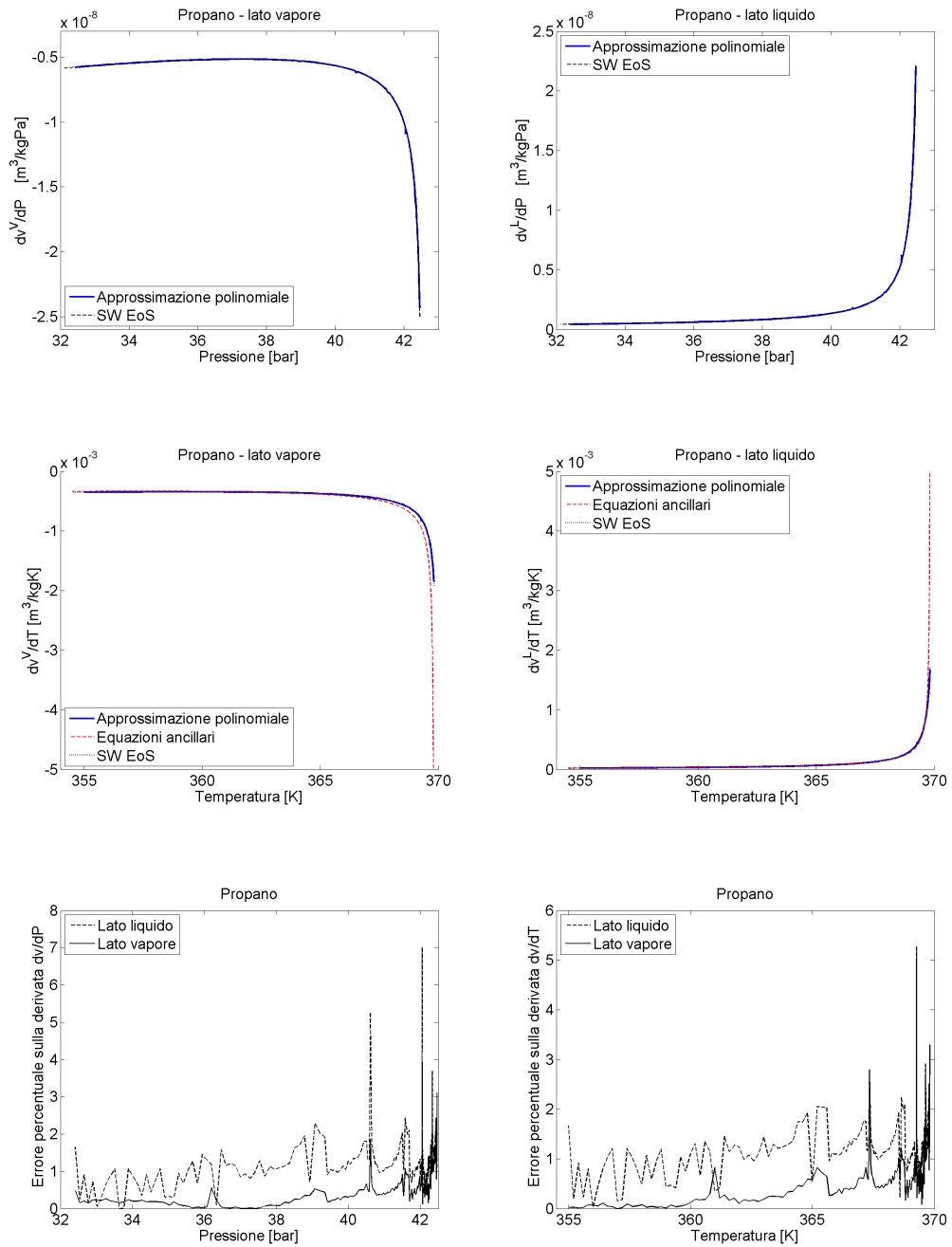


Figura 4.14: Derivate $\frac{dv}{dP}$ e $\frac{dv}{dT}$ lungo la curva di saturazione del propano e rispettivi errori percentuali

Approssimazione della curva di saturazione con tecniche DA

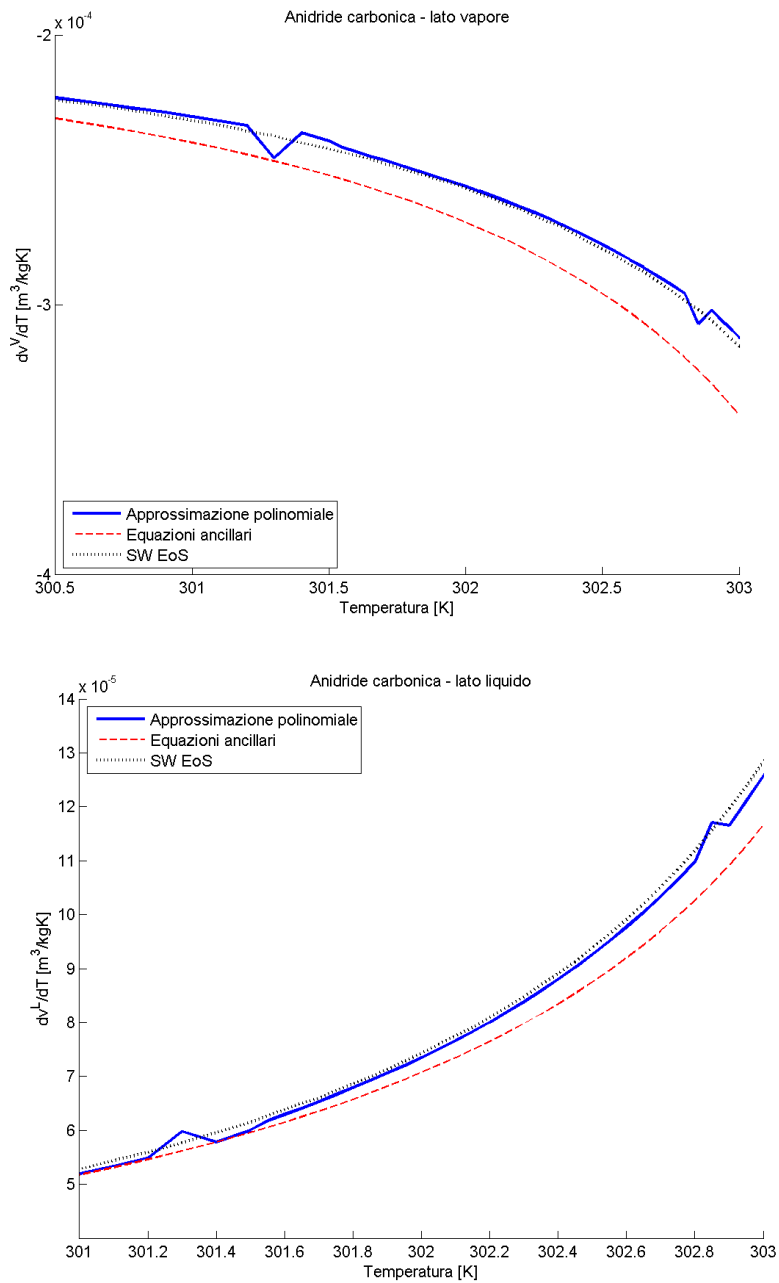


Figura 4.15: Particolare dell'andamento della derivata $\frac{dv^s}{dT}$ lungo la curva di saturazione dell'anidride carbonica

4.3 Risultati per il modello basato sull'equazione di riferimento dell'anidride carbonica

In questo paragrafo sono presentati i risultati ottenuti con le tecniche DA per l'approssimazione della curva VLE dell'anidride carbonica ottenuta con l'equazione di stato di riferimento (2.40).

Nella figura 4.16 è rappresentata la curva VLE nel piano $P-v$ e nel piano $T-\rho$ ottenuta con le tecniche DA, sono inoltre indicati gli estremi delle regioni di validità di ogni sviluppo polinomiale, per evidenziare la regione di sovrapposizione tra due polinomi. La figura 4.17 confronta la curva VLE ottenuta con l'approssimazione polinomiale e quella con le equazioni ancillari: la prima presenta una minore deviazione dalla curva di riferimento rispetto alla seconda, in particolare in prossimità del punto critico, come si nota dalla figura 4.18. Questo è confermato anche dall'andamento dell'errore percentuale sui valori della densità lungo la curva di saturazione mostrato nella figura 4.19. Si può allora affermare che l'approssimazione della curva VLE attraverso tecniche di algebra differenziale costituisce uno strumento più adatto alla valutazione della *quality* di un sistema termodinamico rispetto all'uso di equazioni ancillari, soprattutto perché è consistente con il modello termodinamico adottato.

Come per l'approssimazione basata sul modello di Span–Wagner, anche per quella basata sull'equazione di stato di riferimento, è stata calcolata la derivata dv/dT lungo la curva di saturazione ed è mostrata nella figura 4.20. Da essa, si può notare che anche per questo modello, l'andamento della derivata presenta delle irregolarità piuttosto marcate. Infatti, per la derivata calcolata con l'approssimazione polinomiale gli errori percentuali, mostrati nella 4.21, sono piuttosto elevati e sono maggiori di quelli ottenuti con le equazioni ancillari. L'utilizzo di un numero maggiore di polinomi e, conseguentemente, di un minor limite sulla deviazione massima porterebbe a ridurre questi errori e irregolarità.

Approssimazione della curva di saturazione con tecniche DA

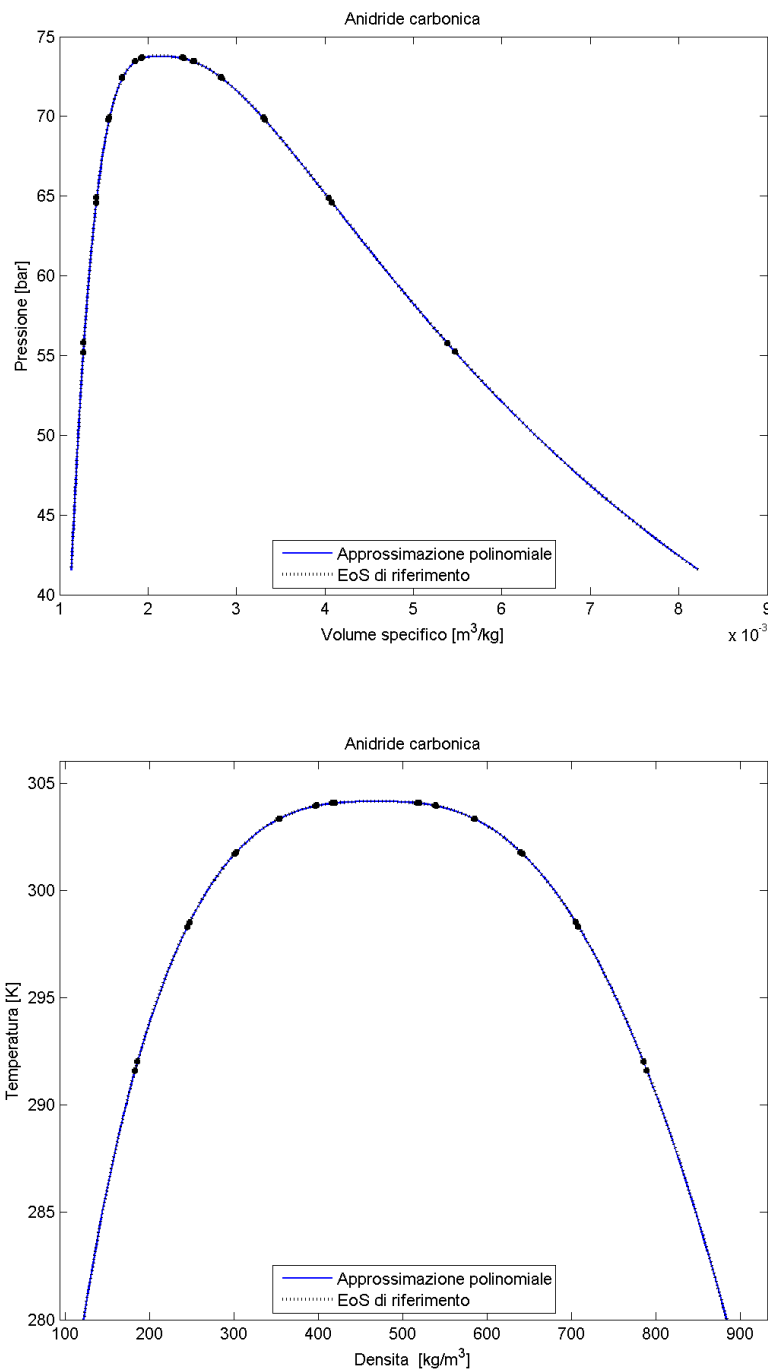


Figura 4.16: Approssimazione della curva VLE dell'anidride carbonica confrontata con la curva di riferimento, i cerchietti indicano gli estremi dell'intervallo di validità di ogni sviluppo polinomiale

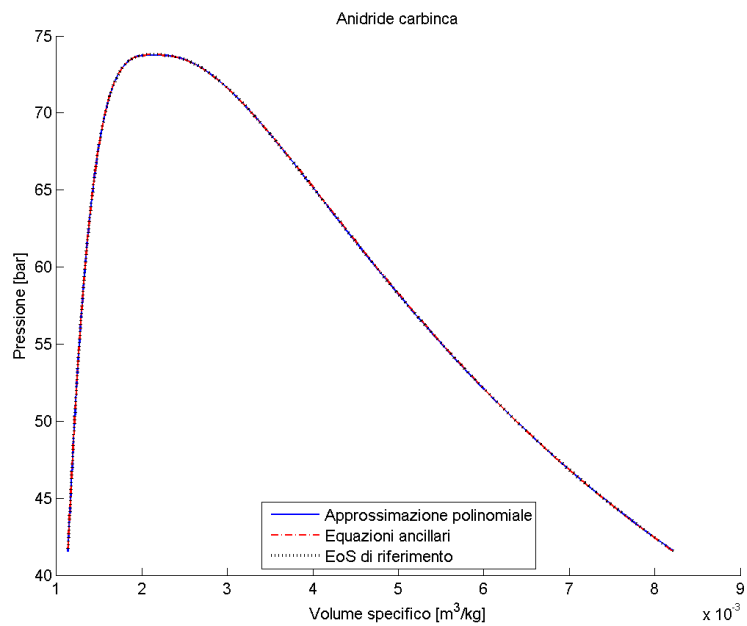


Figura 4.17: Confronto tra la curva di saturazione dell’anidride carbonica ottenuta con l’approssimazione polinomiale e quella con le equazioni ancillari

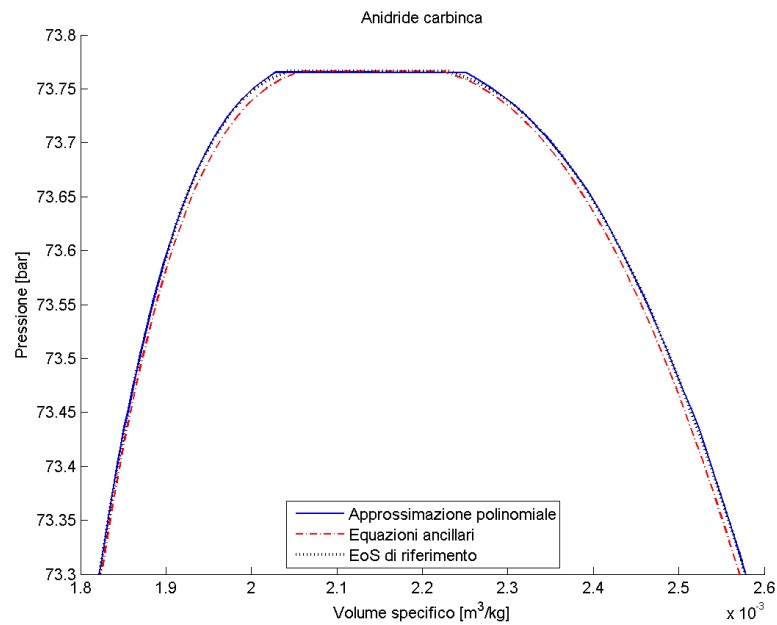


Figura 4.18: Ingrandimento della curva di saturazione dell’anidride carbonica (figura 4.17) in prossimità del punto critico

Approssimazione della curva di saturazione con tecniche DA

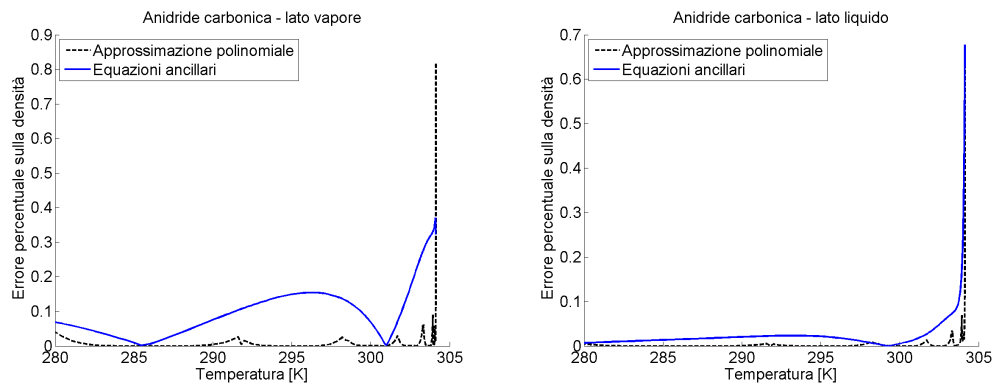


Figura 4.19: Errori percentuali sulla densità lungo la curva VLE basata sull'equazione di riferimento dell'anidride carbonica

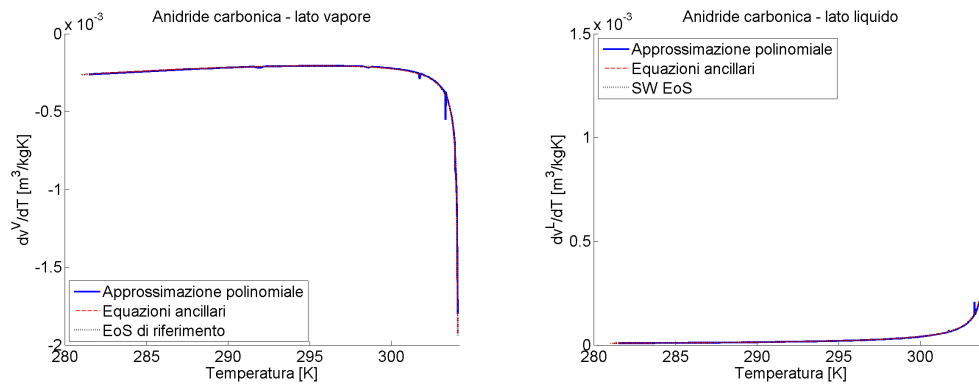


Figura 4.20: Derivata $\frac{dv}{dT}$ lungo i due tratti della curva di saturazione calcolata con l'approssimazione polinomiale dell'equazione di riferimento e con le equazioni ancillari

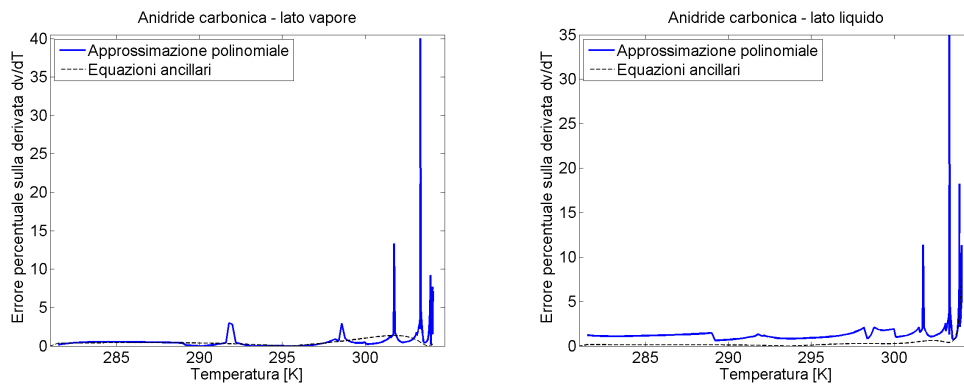


Figura 4.21: Errori percentuali della derivata $\frac{dv}{dT}$ lungo la curva di saturazione calcolata con l'approssimazione percentuale e con le equazioni ancillari

Capitolo 5

Conclusioni

Scopo del presente lavoro di tesi è stato quello di cercare un'approssimazione della curva di saturazione liquido–vapore per i gas reali, che permettesse un'accurata valutazione dello stato termodinamico locale, in particolare della *quality*, e che fosse, allo stesso tempo, poco onerosa da un punto di vista computazionale, in modo da poter essere utilizzata in ambito CFD. Per fare ciò si è partiti dallo studio della modellistica termodinamica e si è scelto di cercare l'approssimazione per i modelli delle equazioni tecniche di Span–Wagner per anidride carbonica, butano, metano e propano. La scelta di questi modelli termodinamici è basata sul fatto che nelle applicazioni tecniche le equazioni di Span–Wagner rappresentano un buon compromesso tra semplicità e accuratezza. Per questo modello sono state ricavate le equazioni algebriche che permettono di determinare la curva di saturazione liquido–vapore.

In seguito sono state presentate le tecniche di algebra differenziale per la soluzione di equazioni implicite parametriche, che sono state poi applicate al problema della rappresentazione della curva di saturazione. Queste tecniche sono state implementate attraverso il software COSY INFINITY, che contiene strumenti sviluppati appositamente per l'algebra differenziale che hanno permesso di ottenere sette espansioni polinomiali del quarto ordine per ognuno dei quattro fluidi per rappresentare il tratto di curva VLE per $0.7 < P_r < 1$. Gli errori nell'approssimazione della densità lungo questo tratto della curva di VLE sono inferiori allo 0.025% per tutti i fluidi. Nello specifico gli errori raggiungono valori più elevati verso gli estremi delle regioni di validità dei polinomi. Attraverso l'approssimazione polinomiale sono state calcolate anche le derivate prime del volume rispetto alla pressione e alla temperatura. I risultati hanno un'accuratezza migliore rispetto a quella delle stesse proprietà calcolate a partire dalle equazioni ancillari. Aumentando il numero di sviluppi polinomiali, si possono ottenere risultati ancora più accurati. Per quanto riguarda l'ordine di espansione, la scelta di utilizzare espansioni in

serie di Taylor del quarto ordine rappresenta un compromesso tra l'accuratezza e la velocità di calcolo, inoltre si è provato ad utilizzare polinomi di grado maggiore ma non si sono ottenute significative riduzioni degli errori.

La stessa tecnica è stata applicata anche per la rappresentazione della curva VLE attraverso l'equazione di riferimento dell'anidride carbonica, per verificare il comportamento dell'approssimazione polinomiale con equazioni più complesse. Anche in questo caso, l'approssimazione della densità lungo la curva di saturazione ottenuta con le tecniche di algebra differenziale è risultata più accurata di quella basata sulle equazioni ancillari, in particolare in prossimità del punto critico. Per quanto riguarda le derivate, invece, i risultati non sono, purtroppo, molto accurati.

Da questo lavoro emerge quindi che l'approssimazione della curva di saturazione liquido–vapore attraverso le tecniche di algebra differenziale può essere un buono strumento per la valutazione della fase in cui si trova il sistema. Ciò è giustificato soprattutto dal fatto che questa tecnica è consistente con il modello termodinamico adottato. Nel corso di questo lavoro essa è stata applicata alle equazioni tecniche di Span–Wagner e all'equazione di stato di riferimento dell'anidride carbonica, ma può essere applicata anche ad altri modelli termodinamici.

In futuro si possono calcolare gli sviluppi polinomiali che rappresentano altri tratti della curva VLE e per altri fluidi. Un ulteriore possibile sviluppo consiste nella dimostrazione del rispetto delle condizioni di consistenza termodinamica delle espansioni in serie di Taylor.

Appendice A

Approssimazioni polinomiali

Attraverso il software COSY INFINITY si sono ottenute, per ogni fluido, sette espansioni in serie che approssimano la densità ridotta del liquido saturo e del vapore saturo lungo la curva di saturazione liquido–vapore per una pressione ridotta $0.7 < P_r < 1$. Gli sviluppi polinomiali esprimono la densità ridotta in termini dell'inverso della temperatura ridotta

$$\delta = C_0 + C_1\tau + C_2\tau^2 + C_3\tau^3 .$$

Nelle pagine seguenti sono riportati i coefficienti C_i ottenuti con il software COSY INFINITY per i quattro fluidi in esame. Le tabelle A.1, A.2, A.3 e A.4 riportano i coefficienti C_i relativi all'approssimazione del modello di Span–Wagner per anidride carbonica, butano, metano e propano, mentre la tabella A.5 si riferisce all'approssimazione basata sull'equazione di riferimento dell'anidride carbonica. Nelle tabelle sono anche riportati gli estremi di validità di ogni sviluppo polinomiale.

Tabella A.1: Coefficienti per la curva di saturazione dell'anidride carbonica

τ^i	COEFFICIENTI PER δ_L	COEFFICIENTI PER δ_V
Polinomio 1: $1.000000 < \tau < 1.000400$		
0	$1.095\,135\,115\,848\,374\,0 \cdot 10^{+000}$	$8.419\,017\,282\,942\,976\,6 \cdot 10^{-001}$
1	$2.044\,357\,538\,820\,584\,2 \cdot 10^{-003}$	$-1.422\,254\,821\,094\,048\,0 \cdot 10^{-003}$
2	$-1.539\,558\,821\,841\,220\,8 \cdot 10^{-005}$	$1.194\,221\,707\,142\,531\,0 \cdot 10^{-005}$
3	$1.802\,650\,690\,366\,590\,0 \cdot 10^{-007}$	$-1.708\,519\,627\,865\,808\,1 \cdot 10^{-007}$
Polinomio 2: $1.000360 < \tau < 1.001600$		
0	$1.161\,025\,691\,923\,905\,0 \cdot 10^{+000}$	$7.965\,450\,228\,122\,267\,2 \cdot 10^{-001}$
1	$3.206\,203\,845\,279\,460\,9 \cdot 10^{-003}$	$-2.216\,776\,514\,295\,492\,2 \cdot 10^{-003}$
2	$-3.568\,547\,110\,028\,837\,2 \cdot 10^{-005}$	$2.286\,059\,304\,440\,684\,1 \cdot 10^{-005}$
3	$5.436\,554\,159\,542\,851\,4 \cdot 10^{-007}$	$-3.867\,477\,312\,701\,024\,2 \cdot 10^{-007}$
Polinomio 3: $1.001500 < \tau < 1.004400$		
0	$1.250\,250\,925\,757\,264\,0 \cdot 10^{+000}$	$7.327\,252\,844\,290\,213\,0 \cdot 10^{-001}$
1	$4.576\,491\,424\,147\,498\,6 \cdot 10^{-003}$	$-3.402\,449\,204\,549\,872\,8 \cdot 10^{-003}$
2	$-6.673\,463\,707\,122\,127\,2 \cdot 10^{-005}$	$4.274\,711\,343\,235\,606\,7 \cdot 10^{-005}$
3	$1.463\,895\,797\,503\,550\,0 \cdot 10^{-006}$	$-8.683\,303\,795\,412\,869\,7 \cdot 10^{-007}$
Polinomio 4: $1.004200 < \tau < 1.009600$		
0	$1.342\,848\,223\,397\,024\,0 \cdot 10^{+000}$	$6.613\,976\,282\,139\,824\,0 \cdot 10^{-001}$
1	$1.231\,125\,333\,836\,695\,0 \cdot 10^{-002}$	$-9.755\,124\,033\,590\,264\,7 \cdot 10^{-003}$
2	$-3.984\,704\,784\,942\,047\,1 \cdot 10^{-004}$	$2.886\,968\,634\,389\,000\,9 \cdot 10^{-004}$
3	$2.105\,167\,669\,597\,492\,9 \cdot 10^{-005}$	$-1.362\,866\,460\,682\,595\,1 \cdot 10^{-005}$
Polinomio 5: $1.009300 < \tau < 1.020300$		
0	$1.464\,798\,178\,091\,741\,0 \cdot 10^{+000}$	$5.633\,584\,855\,927\,562\,5 \cdot 10^{-001}$
1	$1.177\,081\,680\,403\,820\,9 \cdot 10^{-002}$	$-9.484\,696\,029\,671\,103\,2 \cdot 10^{-003}$
2	$-2.718\,436\,662\,158\,506\,3 \cdot 10^{-004}$	$2.271\,643\,678\,465\,403\,9 \cdot 10^{-004}$
3	$1.085\,989\,224\,734\,957\,1 \cdot 10^{-005}$	$-8.229\,658\,982\,076\,254\,0 \cdot 10^{-006}$
Polinomio 6: $1.019000 < \tau < 1.034000$		
0	$1.602\,782\,699\,922\,042\,0 \cdot 10^{+000}$	$4.545\,588\,205\,692\,879\,2 \cdot 10^{-001}$
1	$2.952\,083\,499\,169\,272\,0 \cdot 10^{-002}$	$-2.253\,063\,227\,465\,130\,0 \cdot 10^{-002}$
2	$-1.274\,882\,532\,824\,488\,9 \cdot 10^{-003}$	$1.175\,864\,064\,584\,412\,0 \cdot 10^{-003}$
3	$9.713\,092\,819\,807\,425\,6 \cdot 10^{-005}$	$-8.387\,707\,879\,590\,630\,6 \cdot 10^{-005}$
Polinomio 7: $1.033000 < \tau < 1.055000$		
0	$1.660\,117\,698\,962\,525\,9 \cdot 10^{+000}$	$4.116\,182\,519\,546\,637\,8 \cdot 10^{-001}$
1	$2.517\,372\,070\,185\,391\,9 \cdot 10^{-002}$	$-1.847\,289\,405\,293\,811\,9 \cdot 10^{-002}$
2	$-8.369\,792\,623\,557\,284\,6 \cdot 10^{-004}$	$7.900\,953\,886\,942\,230\,7 \cdot 10^{-004}$
3	$4.885\,723\,427\,944\,313\,2 \cdot 10^{-005}$	$-4.402\,281\,395\,763\,648\,7 \cdot 10^{-005}$

Tabella A.2: Coefficienti per la curva di saturazione del butano

τ^i	COEFFICIENTI PER δ_L	COEFFICIENTI PER δ_V
Polinomio 1: $1.000000 < \tau < 1.000950$		
0	$1.131\,670\,379\,695\,808\,1 \cdot 10^{+000}$	$7.983\,184\,528\,091\,457\,1 \cdot 10^{-001}$
1	$5.765\,704\,775\,578\,484\,2 \cdot 10^{-003}$	$-3.821\,753\,513\,810\,386\,8 \cdot 10^{-003}$
2	$-8.068\,993\,060\,282\,019\,9 \cdot 10^{-005}$	$6.299\,457\,975\,179\,599\,6 \cdot 10^{-005}$
3	$1.721\,530\,162\,006\,161\,0 \cdot 10^{-006}$	$-1.815\,495\,307\,420\,206\,1 \cdot 10^{-006}$
Polinomio 2: $1.000900 < \tau < 1.003400$		
0	$1.216\,419\,480\,500\,438\,0 \cdot 10^{+000}$	$7.430\,017\,671\,673\,185\,8 \cdot 10^{-001}$
1	$3.826\,549\,414\,448\,929\,0 \cdot 10^{-003}$	$-2.507\,030\,109\,373\,367\,1 \cdot 10^{-003}$
2	$-3.625\,955\,719\,430\,576\,3 \cdot 10^{-005}$	$2.147\,258\,888\,871\,841\,9 \cdot 10^{-005}$
3	$4.273\,867\,241\,255\,410\,7 \cdot 10^{-007}$	$-3.045\,153\,595\,238\,326\,3 \cdot 10^{-007}$
Polinomio 3: $1.003200 < \tau < 1.007700$		
0	$1.314\,152\,314\,277\,311\,9 \cdot 10^{+000}$	$6.766\,888\,720\,755\,506\,2 \cdot 10^{-001}$
1	$4.697\,470\,011\,107\,818\,3 \cdot 10^{-003}$	$-3.319\,449\,257\,080\,422\,8 \cdot 10^{-003}$
2	$-5.407\,665\,729\,105\,548\,2 \cdot 10^{-005}$	$3.146\,903\,038\,142\,267\,8 \cdot 10^{-005}$
3	$9.077\,658\,405\,020\,666\,9 \cdot 10^{-007}$	$-4.757\,242\,771\,489\,132\,9 \cdot 10^{-007}$
Polinomio 4: $1.007400 < \tau < 1.013600$		
0	$1.398\,552\,362\,661\,489\,1 \cdot 10^{+000}$	$6.150\,345\,501\,722\,102\,0 \cdot 10^{-001}$
1	$7.930\,172\,946\,072\,358\,6 \cdot 10^{-003}$	$-5.959\,005\,015\,733\,324\,2 \cdot 10^{-003}$
2	$-1.371\,553\,538\,190\,632\,9 \cdot 10^{-004}$	$9.020\,669\,730\,337\,245\,6 \cdot 10^{-005}$
3	$3.782\,782\,309\,316\,153\,0 \cdot 10^{-006}$	$-2.101\,551\,291\,997\,490\,1 \cdot 10^{-006}$
Polinomio 5: $1.013200 < \tau < 1.025600$		
0	$1.517\,974\,488\,470\,428\,0 \cdot 10^{+000}$	$5.234\,546\,590\,304\,404\,2 \cdot 10^{-001}$
1	$9.929\,537\,563\,366\,213\,5 \cdot 10^{-003}$	$-7.677\,439\,743\,258\,318\,1 \cdot 10^{-003}$
2	$-1.727\,262\,155\,548\,882\,0 \cdot 10^{-004}$	$1.356\,442\,059\,333\,736\,0 \cdot 10^{-004}$
3	$5.053\,377\,743\,148\,403\,6 \cdot 10^{-006}$	$-3.402\,925\,759\,891\,212\,9 \cdot 10^{-006}$
Polinomio 6: $1.024950 < \tau < 1.045000$		
0	$1.638\,596\,616\,024\,194\,9 \cdot 10^{+000}$	$4.314\,458\,002\,139\,878\,2 \cdot 10^{-001}$
1	$3.391\,332\,189\,182\,307\,7 \cdot 10^{-002}$	$-2.527\,610\,464\,608\,411\,0 \cdot 10^{-002}$
2	$-1.643\,784\,451\,318\,420\,9 \cdot 10^{-003}$	$1.451\,445\,917\,453\,900\,0 \cdot 10^{-003}$
3	$1.343\,125\,393\,290\,853\,9 \cdot 10^{-004}$	$-1.073\,971\,818\,039\,947\,9 \cdot 10^{-004}$
Polinomio 7: $1.043500 < \tau < 1.054000$		
0	$1.730\,073\,936\,723\,800\,1 \cdot 10^{+000}$	$3.651\,703\,638\,983\,497\,8 \cdot 10^{-001}$
1	$2.653\,591\,928\,045\,265\,9 \cdot 10^{-002}$	$-1.860\,667\,674\,746\,465\,9 \cdot 10^{-002}$
2	$-8.887\,084\,436\,998\,206\,9 \cdot 10^{-004}$	$8.195\,489\,446\,869\,475\,0 \cdot 10^{-004}$
3	$4.917\,532\,728\,867\,493\,8 \cdot 10^{-005}$	$-4.334\,866\,806\,105\,887\,8 \cdot 10^{-005}$

Tabella A.3: Coefficienti per la curva di saturazione del metano

τ^i	COEFFICIENTI PER δ_L	COEFFICIENTI PER δ_V
Polinomio 1: $1.000000 < \tau < 1.000370$		
0	$1.084\,944\,363\,734\,440\,0 \cdot 10^{+000}$	$8.913\,570\,836\,567\,592\,5 \cdot 10^{-001}$
1	$2.268\,610\,910\,728\,476\,9 \cdot 10^{-003}$	$-1.930\,649\,360\,835\,079\,9 \cdot 10^{-003}$
2	$-3.037\,446\,457\,756\,009\,1 \cdot 10^{-005}$	$2.691\,837\,173\,303\,700\,0 \cdot 10^{-005}$
3	$6.715\,789\,971\,554\,362\,6 \cdot 10^{-007}$	$-6.328\,546\,828\,713\,082\,2 \cdot 10^{-007}$
Polinomio 2: $1.000350 < \tau < 1.001200$		
0	$1.134\,382\,568\,870\,566\,0 \cdot 10^{+000}$	$8.494\,978\,711\,801\,672\,9 \cdot 10^{-001}$
1	$3.358\,262\,085\,246\,486\,0 \cdot 10^{-003}$	$-2.845\,270\,687\,982\,394\,1 \cdot 10^{-003}$
2	$-5.457\,227\,955\,744\,906\,1 \cdot 10^{-005}$	$4.523\,553\,507\,545\,143\,8 \cdot 10^{-005}$
3	$1.373\,208\,233\,671\,970\,0 \cdot 10^{-006}$	$-1.175\,022\,744\,148\,540\,0 \cdot 10^{-006}$
Polinomio 3: $1.001100 < \tau < 1.002780$		
0	$1.193\,158\,243\,758\,792\,0 \cdot 10^{+000}$	$7.992\,388\,595\,177\,463\,1 \cdot 10^{-001}$
1	$2.789\,767\,134\,920\,810\,9 \cdot 10^{-003}$	$-2.411\,444\,377\,238\,265\,8 \cdot 10^{-003}$
2	$-3.167\,490\,375\,783\,515\,2 \cdot 10^{-005}$	$2.609\,417\,633\,179\,070\,9 \cdot 10^{-005}$
3	$5.660\,421\,077\,344\,363\,5 \cdot 10^{-007}$	$-4.574\,159\,433\,436\,359\,0 \cdot 10^{-007}$
Polinomio 4: $1.002700 < \tau < 1.006000$		
0	$1.264\,560\,056\,995\,147\,0 \cdot 10^{+000}$	$7.367\,876\,383\,026\,739\,1 \cdot 10^{-001}$
1	$3.542\,682\,230\,968\,738\,2 \cdot 10^{-003}$	$-3.127\,180\,234\,289\,084\,0 \cdot 10^{-003}$
2	$-4.116\,714\,274\,854\,397\,7 \cdot 10^{-005}$	$3.538\,032\,718\,137\,096\,2 \cdot 10^{-005}$
3	$7.871\,496\,175\,831\,890\,0 \cdot 10^{-007}$	$-6.475\,066\,721\,235\,318\,2 \cdot 10^{-007}$
Polinomio 5: $1.005800 < \tau < 1.011500$		
0	$1.343\,032\,615\,585\,521\,9 \cdot 10^{+000}$	$6.673\,225\,013\,644\,815\,7 \cdot 10^{-001}$
1	$5.976\,618\,100\,401\,206\,0 \cdot 10^{-003}$	$-5.285\,066\,964\,670\,765\,7 \cdot 10^{-003}$
2	$-9.242\,383\,971\,496\,401\,8 \cdot 10^{-005}$	$8.364\,890\,872\,609\,923\,4 \cdot 10^{-005}$
3	$2.444\,711\,230\,096\,114\,0 \cdot 10^{-006}$	$-2.113\,278\,188\,015\,287\,9 \cdot 10^{-006}$
Polinomio 6: $1.011200 < \tau < 1.024000$		
0	$1.446\,239\,292\,828\,606\,1 \cdot 10^{+000}$	$5.771\,356\,327\,505\,948\,7 \cdot 10^{-001}$
1	$1.409\,164\,263\,610\,026\,1 \cdot 10^{-002}$	$-1.210\,458\,832\,128\,018\,1 \cdot 10^{-002}$
2	$-3.884\,368\,974\,067\,391\,8 \cdot 10^{-004}$	$3.698\,381\,347\,919\,902\,2 \cdot 10^{-004}$
3	$1.877\,103\,881\,339\,135\,1 \cdot 10^{-005}$	$-1.719\,908\,662\,361\,629\,9 \cdot 10^{-005}$
Polinomio 7: $1.023300 < \tau < 1.063000$		
0	$1.586\,967\,270\,971\,100\,0 \cdot 10^{+000}$	$4.606\,404\,307\,958\,906\,8 \cdot 10^{-001}$
1	$1.463\,726\,427\,167\,470\,1 \cdot 10^{-002}$	$-1.159\,168\,908\,909\,273\,0 \cdot 10^{-002}$
2	$-3.123\,675\,100\,725\,370\,8 \cdot 10^{-004}$	$3.079\,476\,863\,120\,802\,8 \cdot 10^{-004}$
3	$1.149\,793\,831\,208\,450\,0 \cdot 10^{-005}$	$-1.118\,075\,944\,074\,070\,0 \cdot 10^{-005}$

Tabella A.4: Coefficienti per la curva di saturazione del propano

τ^i	COEFFICIENTI PER δ_L	COEFFICIENTI PER δ_V
Polinomio 1: $1.000000 < \tau < 1.000510$		
0	$1.098\,227\,648\,509\,114\,0 \cdot 10^{+000}$	$8.600\,081\,498\,389\,157\,1 \cdot 10^{-001}$
1	$2.366\,524\,804\,539\,439\,0 \cdot 10^{-003}$	$-1.751\,614\,862\,426\,120\,0 \cdot 10^{-003}$
2	$-2.723\,344\,150\,050\,493\,9 \cdot 10^{-005}$	$2.025\,927\,684\,509\,350\,1 \cdot 10^{-005}$
3	$4.618\,021\,332\,042\,789\,1 \cdot 10^{-007}$	$-3.892\,786\,817\,078\,547\,8 \cdot 10^{-007}$
Polinomio 2: $1.000480 < \tau < 1.001520$		
0	$1.163\,331\,847\,953\,362\,1 \cdot 10^{+000}$	$8.111\,721\,725\,356\,142\,4 \cdot 10^{-001}$
1	$4.542\,639\,263\,868\,594\,7 \cdot 10^{-003}$	$-3.489\,137\,826\,203\,951\,8 \cdot 10^{-003}$
2	$-9.027\,776\,355\,893\,587\,7 \cdot 10^{-005}$	$6.202\,765\,115\,800\,583\,3 \cdot 10^{-005}$
3	$2.643\,752\,336\,263\,569\,0 \cdot 10^{-006}$	$-1.795\,419\,747\,735\,076\,1 \cdot 10^{-006}$
Polinomio 3: $1.001450 < \tau < 1.003450$		
0	$1.231\,387\,814\,122\,230\,1 \cdot 10^{+000}$	$7.572\,153\,386\,949\,171\,9 \cdot 10^{-001}$
1	$3.731\,703\,875\,322\,284\,1 \cdot 10^{-003}$	$-3.046\,988\,675\,965\,034\,0 \cdot 10^{-003}$
2	$-5.193\,688\,472\,703\,400\,3 \cdot 10^{-005}$	$3.804\,110\,974\,063\,218\,7 \cdot 10^{-005}$
3	$1.142\,042\,625\,104\,805\,9 \cdot 10^{-006}$	$-7.742\,450\,000\,338\,506\,2 \cdot 10^{-007}$
Polinomio 4: $1.003300 < \tau < 1.006900$		
0	$1.304\,671\,888\,770\,697\,0 \cdot 10^{+000}$	$6.960\,065\,838\,303\,461\,9 \cdot 10^{-001}$
1	$4.561\,650\,447\,000\,204\,6 \cdot 10^{-003}$	$-3.874\,838\,902\,835\,652\,0 \cdot 10^{-003}$
2	$-6.249\,034\,262\,353\,206\,4 \cdot 10^{-005}$	$5.033\,848\,246\,767\,824\,1 \cdot 10^{-005}$
3	$1.430\,952\,799\,926\,460\,0 \cdot 10^{-006}$	$-1.061\,446\,669\,352\,895\,0 \cdot 10^{-006}$
Polinomio 5: $1.006800 < \tau < 1.013600$		
0	$1.392\,382\,258\,110\,167\,0 \cdot 10^{+000}$	$6.210\,128\,483\,020\,113\,1 \cdot 10^{-001}$
1	$1.004\,848\,178\,093\,245\,0 \cdot 10^{-002}$	$-8.592\,140\,345\,191\,387\,5 \cdot 10^{-003}$
2	$-2.336\,751\,353\,924\,399\,9 \cdot 10^{-004}$	$2.055\,522\,625\,781\,237\,0 \cdot 10^{-004}$
3	$9.463\,298\,859\,807\,567\,0 \cdot 10^{-006}$	$-7.757\,662\,739\,698\,995\,2 \cdot 10^{-006}$
Polinomio 6: $1.013200 < \tau < 1.025000$		
0	$1.494\,619\,152\,614\,123\,0 \cdot 10^{+000}$	$5.347\,498\,503\,810\,372\,8 \cdot 10^{-001}$
1	$9.489\,386\,762\,080\,921\,6 \cdot 10^{-003}$	$-7.853\,364\,765\,273\,844\,1 \cdot 10^{-003}$
2	$-1.599\,023\,471\,368\,638\,1 \cdot 10^{-004}$	$1.503\,137\,601\,305\,052\,1 \cdot 10^{-004}$
3	$4.769\,659\,218\,690\,595\,6 \cdot 10^{-006}$	$-4.250\,609\,806\,000\,336\,9 \cdot 10^{-006}$
Polinomio 7: $1.024000 < \tau < 1.056000$		
0	$1.614\,056\,072\,494\,379\,1 \cdot 10^{+000}$	$4.392\,688\,671\,305\,712\,8 \cdot 10^{-001}$
1	$1.304\,593\,806\,822\,594\,9 \cdot 10^{-002}$	$-1.001\,408\,073\,682\,439\,0 \cdot 10^{-002}$
2	$-2.379\,345\,039\,836\,769\,0 \cdot 10^{-004}$	$2.323\,383\,501\,504\,760\,9 \cdot 10^{-004}$
3	$7.525\,980\,157\,331\,560\,4 \cdot 10^{-006}$	$-7.199\,692\,185\,595\,345\,4 \cdot 10^{-006}$

Capitolo A

Tabella A.5: Coefficienti per la curva di saturazione dell'anidride carbonica ottenuta con l'equazione di stato di riferimento

τ^i	COEFFICIENTI PER δ_L	COEFFICIENTI PER δ_V
Polinomio 1: $1.000000 < \tau < 1.000250$		
0	$1.092\,422\,062\,971\,547\,1 \cdot 10^{+000}$	$9.125\,119\,250\,744\,177\,0 \cdot 10^{-001}$
1	$2.176\,719\,217\,530\,636\,9 \cdot 10^{-003}$	$-2.275\,974\,259\,591\,838\,1 \cdot 10^{-003}$
2	$-5.548\,751\,075\,725\,406\,9 \cdot 10^{-005}$	$5.829\,627\,736\,291\,768\,0 \cdot 10^{-005}$
3	$2.469\,163\,777\,591\,980\,1 \cdot 10^{-006}$	$-2.625\,352\,513\,025\,831\,9 \cdot 10^{-006}$
Polinomio 2: $1.000200 < \tau < 1.000650$		
0	$1.134\,252\,324\,815\,171\,9 \cdot 10^{+000}$	$8.691\,586\,408\,456\,797\,3 \cdot 10^{-001}$
1	$2.047\,970\,250\,849\,311\,9 \cdot 10^{-003}$	$-2.093\,911\,596\,469\,513\,9 \cdot 10^{-003}$
2	$-2.946\,093\,114\,561\,700\,1 \cdot 10^{-005}$	$3.181\,215\,477\,661\,178\,1 \cdot 10^{-005}$
3	$7.787\,534\,803\,353\,320\,6 \cdot 10^{-007}$	$-8.270\,738\,405\,598\,968\,9 \cdot 10^{-007}$
Polinomio 3: $1.000600 < \tau < 1.002700$		
0	$1.208\,954\,806\,492\,111\,0 \cdot 10^{+000}$	$7.949\,764\,769\,186\,067\,3 \cdot 10^{-001}$
1	$4.613\,067\,433\,952\,056\,8 \cdot 10^{-003}$	$-4.459\,118\,356\,848\,993\,7 \cdot 10^{-003}$
2	$-8.995\,704\,778\,584\,573\,5 \cdot 10^{-005}$	$9.336\,148\,459\,712\,911\,0 \cdot 10^{-005}$
3	$2.992\,863\,173\,261\,614\,1 \cdot 10^{-006}$	$-3.209\,849\,204\,464\,260\,8 \cdot 10^{-006}$
Polinomio 4: $1.002600 < \tau < 1.008100$		
0	$1.322\,513\,163\,821\,193\,1 \cdot 10^{+000}$	$6.884\,973\,256\,818\,791\,6 \cdot 10^{-001}$
1	$4.280\,454\,875\,164\,759\,6 \cdot 10^{-003}$	$-3.897\,406\,009\,194\,161\,0 \cdot 10^{-003}$
2	$-4.962\,804\,977\,793\,500\,2 \cdot 10^{-005}$	$4.968\,539\,420\,650\,134\,8 \cdot 10^{-005}$
3	$1.021\,136\,185\,469\,131\,0 \cdot 10^{-006}$	$-1.021\,617\,257\,454\,036\,0 \cdot 10^{-006}$
Polinomio 5: $1.007800 < \tau < 1.019500$		
0	$1.448\,518\,626\,399\,456\,9 \cdot 10^{+000}$	$5.778\,428\,373\,894\,103\,4 \cdot 10^{-001}$
1	$1.218\,722\,844\,118\,394\,0 \cdot 10^{-002}$	$-1.030\,753\,510\,318\,006\,0 \cdot 10^{-002}$
2	$-2.798\,180\,336\,258\,329\,0 \cdot 10^{-004}$	$2.739\,383\,245\,070\,178\,2 \cdot 10^{-004}$
3	$1.103\,096\,524\,392\,278\,9 \cdot 10^{-005}$	$-1.112\,065\,694\,060\,266\,9 \cdot 10^{-005}$
Polinomio 6: $1.018800 < \tau < 1.043000$		
0	$1.609\,405\,964\,691\,546\,0 \cdot 10^{+000}$	$4.485\,116\,654\,651\,192\,8 \cdot 10^{-001}$
1	$1.454\,274\,264\,051\,690\,1 \cdot 10^{-002}$	$-1.103\,473\,818\,939\,853\,0 \cdot 10^{-002}$
2	$-2.899\,378\,397\,515\,674\,2 \cdot 10^{-004}$	$2.836\,048\,593\,383\,869\,8 \cdot 10^{-004}$
3	$9.992\,739\,822\,450\,492\,7 \cdot 10^{-006}$	$-9.866\,039\,663\,979\,295\,1 \cdot 10^{-006}$
Polinomio 7: $1.041500 < \tau < 1.086000$		
0	$1.794\,526\,257\,449\,134\,1 \cdot 10^{+000}$	$3.186\,068\,850\,512\,054\,9 \cdot 10^{-001}$
1	$1.388\,374\,013\,840\,362\,9 \cdot 10^{-002}$	$-8.935\,848\,066\,165\,742\,7 \cdot 10^{-003}$
2	$-2.124\,665\,428\,911\,439\,0 \cdot 10^{-004}$	$1.987\,113\,334\,959\,733\,1 \cdot 10^{-004}$
3	$5.287\,109\,148\,430\,760\,6 \cdot 10^{-006}$	$-5.159\,001\,957\,203\,378\,8 \cdot 10^{-006}$

Bibliografia

- [1] M Berz. The new method of TPSA algebra for the description of beam dynamics to high orders. Technical Report AT-6:ATN-86-16, Los Alamos National Laboratory, 1986.
- [2] M. Berz. *Modern Map Methods in Particle Beam Physics*. Academic Press, San Diego, 1999.
- [3] M. Berz and K. Makino. COSY INFINITY 9.1 Programmer's Manual. MSU Report MSUHEP 101214, Michigan State University, June 2011.
- [4] D Bückner and W Wagner. Reference equations of state for the thermodynamic properties of fluid phase n-butane and isobutane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35(2):929, 2006.
- [5] H B Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. Wiley, Second edition, 1985.
- [6] M Cirri, P Adami, and F Martelli. Development of a CFD real gas flow solver for hybrid grid. *Int. J. Numer. Meth. Fluids*, 47:931–938, 2005.
- [7] P Colonna and T P der Stelt. FluidProp: A program for the estimation of thermophysical properties of fluids. Energy Technology Section, Delft University of Technology, The Netherlands (www.fluidprop.com), 2005.
- [8] P Colonna, J Harinck, S Rebay, and A Guardone. Influence of thermodynamic models in two-dimensional flow simulations of turboexpanders. *ASME J. Turbomachinery*, 132: art. no. 011001, 2010.
- [9] P Colonna and P Silva. Dense gas thermodynamic properties of single and multicomponent fluids for fluid dynamics simulations. *ASME J. Fluids Eng.*, 125(3):414–427, 2003.
- [10] G Emanuel. *Advanced Classical Thermodynamics*. AIAA Education Series. AIAA, New York, 1987.

- [11] L Galgani and A Scotti. On subadditivity and convexity properties of thermodynamic functions. *Pure App. Chem.*, 22(3-4):229–235, 1970.
- [12] E. W. Lemmon, M. O. McLinden, and W. Wagner. Thermodynamic properties of propane. III. A reference equation of state for temperatures from the melting line to 650 K and pressures up to 1000 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 54(12):3141–3180, 2009.
- [13] E W Lemmon and R Span. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids. *J. Chem. Eng. Data*, 51(3):785–850, 2006.
- [14] N R Nannan, P Colonna, and T P van der Stelt. Thermodynamic properties of single component fluids in the vapour–liquid–equilibrium region. Technical report, Delft University of Technology, July 2005.
- [15] D Y Peng and D B Robinson. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15(1):59–64, February 1976.
- [16] O Redlich and J N S Kwong. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.*, 44(1):233–244, February 1949.
- [17] U Setzmann and W Wagner. A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625 K at pressures up to 1000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20(6):1061–1151, 1991.
- [18] G Soave. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 27(6):1197–1203, 1972.
- [19] R Span and W Wagner. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple–point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 25(6):1509–1596, 1996.
- [20] R Span and W Wagner. Equations of state for technical applications. I. Simultaneously optimized functional forms for nonpolar and polar fluids. *Int. J. Thermophys.*, 24(1):1–39, January 2003.
- [21] R Span and W Wagner. Equations of state for technical applications. II. Results for nonpolar fluids. *Int. J. Thermophys.*, 24(1):41–109, 2003.
- [22] R Span and W Wagner. Equations of state for technical applications. III. Results for polar fluids. *Int. J. Thermophys.*, 24(1):111–162, 2003.

- [23] J D van der Waals. *On the continuity of the gaseous and liquid states*, volume XIV. North-Holland, 1988.
- [24] B. A. Younglove and J. F. Ely. Thermophysical properties of fluids. II. Methane, ethane, propane, isobutane and normal butane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16(4):577–798, 1987.