



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO : 60

DATA : 24/03/2011

A P P U N T I

STUDENTE : Borio

MATERIA : Termodinamica Formulario

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

CICLI DIRETTI A VAPORE

①

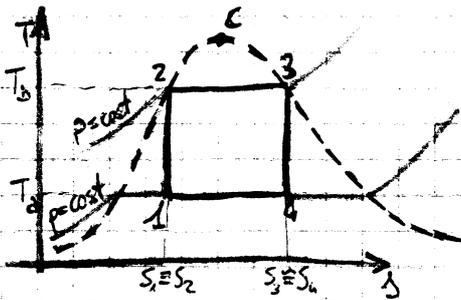
Sono usati per produrre energia elettrica ad alta potenza.

> CONSUMO SPECIFICO DI VAPORE

$$CSV = \frac{3600}{\dot{m} \frac{h_3 - h_2}{K_{GV}}} \quad [CSV] = \frac{kg}{kWh}$$

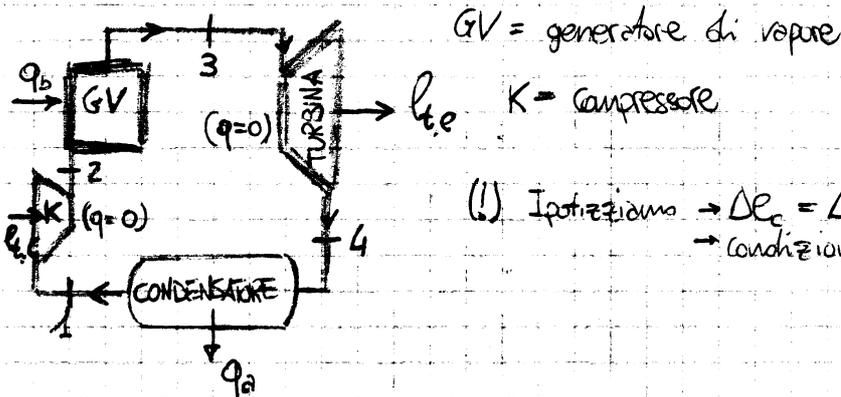
Stabilisce le "tagli" : quanti chili di vapore sono necessari per produrre un kWh di potenza (in genere tra 1 e 6)

> CICLO DIRETTO di CARNOT



(!) Il ciclo deve essere eseguito all'interno delle curve di saturazione, altrimenti per realizzare le isoterme si dovrebbe modificare anche la pressione.

> SCHEMA IMPIANTO



GV = generatore di vapore
K = compressore

(!) Ipotizziamo $\rightarrow \Delta l_c = \Delta l_p \approx 0$
 \rightarrow condizioni stazionarie

Scriviamo, per ogni componente, il primo principio : $q - l_t = \Delta h$

(K) $-l_{t,c} = h_2 - h_1$ (C) $q_a = h_1 - h_4 = T_0 (s_1 - s_4)$
 (GV) $q_b = h_3 - h_2 = T_b (s_3 - s_2)$
 (T) $-l_{t,e} = h_4 - h_3$

NB $q_b > 0, q_a < 0$
 $l_{t,c} < 0, l_{t,e} > 0$

$\eta = 1 - \frac{|q_a|}{q_b} = 1 - \frac{T_0}{T_b}$
da tabelle e diagrammi

$$\eta = 1 - \frac{|q_b|}{q_b}$$

II PR $S_2 - S_1 = \frac{q_A}{T} + \int_{T_0}^{T_1} \frac{dq}{T} \Rightarrow |q_b| = T_b(S_2 - S_1)$

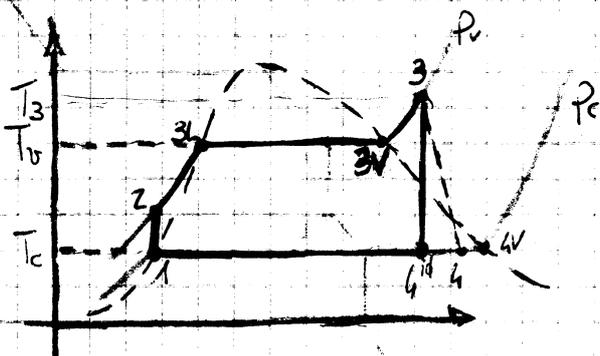
$$q_b = \bar{T}_b(S_3 - S_2) = \bar{T}_b(S_4 - S_1) \quad (2)$$

temperature medie di vaporizzazione, tale che l'area del rettangolo che forma con T_b sia uguale all'area sottesa a 2-3-3'

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_b}{T_r} < \eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_b}{T_r}$$

(!) Per effetto della non reversibilità della turbina, 4^{id} si sposta a destra. Come già fatto, si definisce il RENDIMENTO ISENTROPICO: $\eta_{s,e} = \frac{h_4 - h_3}{h_{4^{id}} - h_3} < 1$

CICLO RANKINE A VAP. SURRISCALDATO

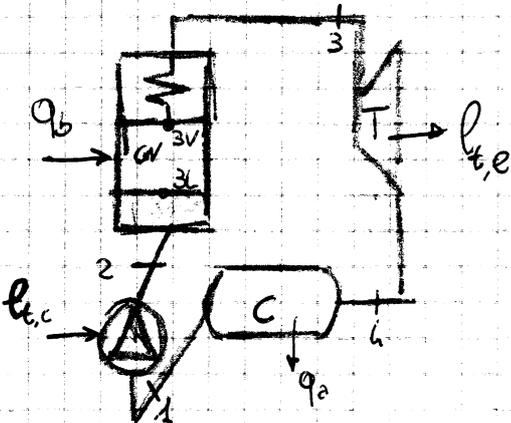


(!) lo stato 3 si può determinare con il diagramma di Mollier (nota s_3 , trova h_3)

(!) Spesso, tra lo stato 3 e 4 il vapore viene surriscaldato più volte per migliorare il rendimento.

IMPIANTO

Identico all'altro, nel GV c'è un surriscaldatore



$$q_b = (h_{3L} - h_2) + (h_{3V} - h_{3L}) + (h_3 - h_{3V}) = h_3 - h_2$$

$$\left(\begin{aligned} dh &= c_p dT - \left[T \left(\frac{dv}{dT} \right)_p - v \right] dp \\ &\xrightarrow{v \approx \text{cost}} \\ \Rightarrow h_{3L} - h_2 &= c_p \Delta T \end{aligned} \right)$$

$v_{4,2} \frac{KJ}{kg \cdot K}$

$$q_b = \frac{\Phi_a}{G_v} = \frac{(1-y)G_v(h_1-h_6)}{G_v} = (1-y)(h_1-h_6)$$

3

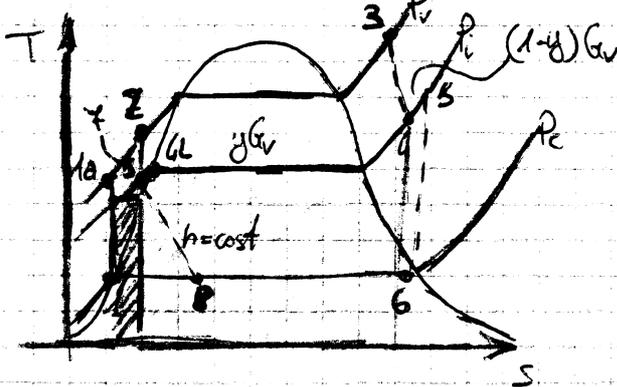
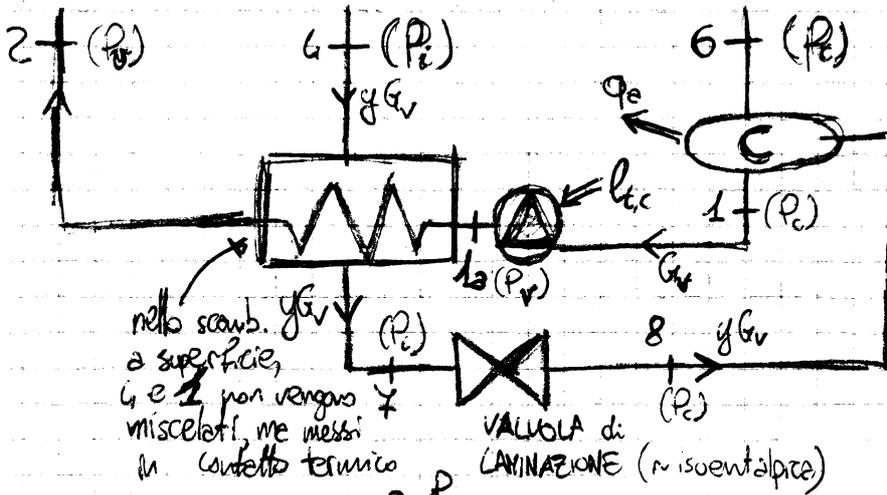
scogliamo di riferire
all'intera portata

$$q_b = \frac{\Phi_b}{G_v} = \frac{G_v(h_3-h_2) + (1-y)G_v(h_5-h_4)}{G_v} = (h_3-h_2) + (1-y)(h_5-h_4)$$

$$-l_{te} = -\frac{W_{te}}{G_v} = \frac{G_v(h_4-h_3) + G_v(1-y)(h_5-h_5)}{G_v} = h_4-h_3 + (1-y)(h_5-h_5)$$

➤ RIGENERAZIONE CON SCAMBIATORE A SUPERFICIE

Modifichiamo lo scheme precedente



(i) le aree segnate devono essere uguali

BILANCIO SULLO SCAMBIATORE :

$$0 = \sum \pm G_i h_i$$

$$0 = y G_v (h_7 - h_6) + G_v (h_2 - h_{1a})$$

$$y = \frac{h_2 - h_{1a}}{h_6 - h_7} \quad \begin{matrix} h_2 = h_{1a} \\ h_7 = h_{1a} \end{matrix} \quad (T_7 > T_{1a})$$

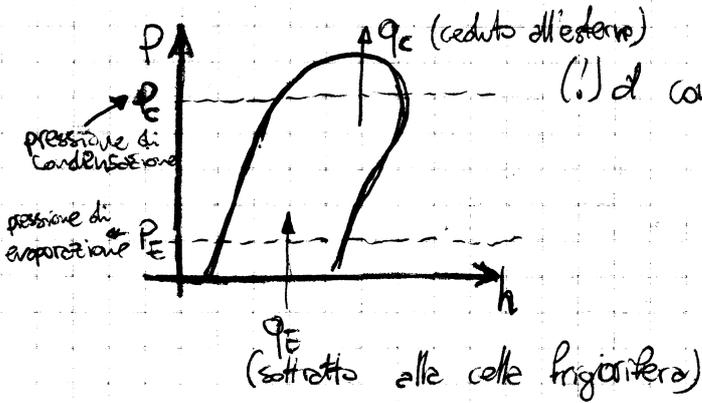
$$-l_{te} = h_{1a} - h_1, \quad l_{te} \cong v_x (P_{1a} - P_1) = v_x (P_v - P_c)$$

CICLI INVERSI A VAPORE

④

Utilizzati da macchine frigorifere. È molto importante la scelta del fluido

→ FLUIDI FRIGORIGENI



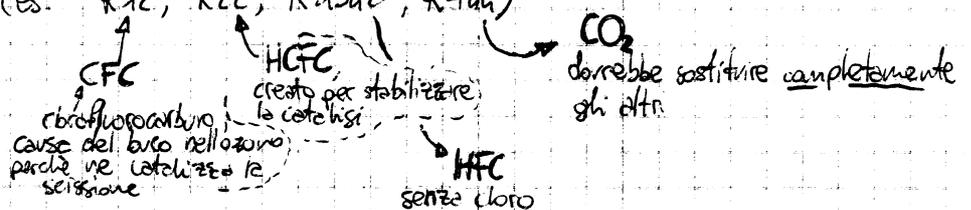
(!) al contrario dei cicli diretti, $P_c > P_e (=P_v)$

il FLUIDO OTTIMALE deve avere:

- P_c non troppo elevate
- P_e non troppo basse (possibilmente superiore a quella ambiente)
- Δh in evaporazione elevato (curva limite larga), così G può essere più basso a parità di potenza
- v di inizio compressione basso

per non far entrare l'aria esterna

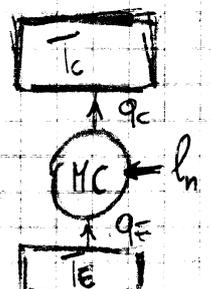
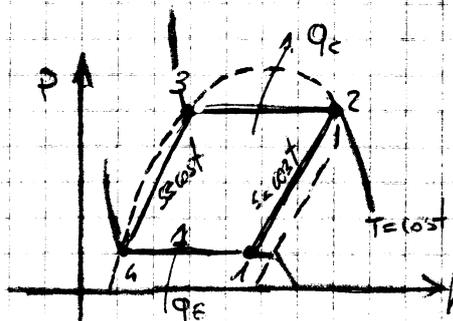
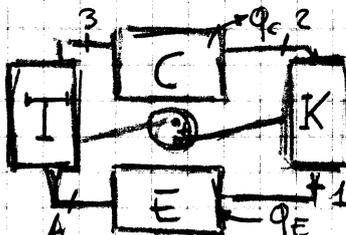
Per ottenere fluidi del genere si è ricorso anche a sintesi artificiali, arrivando a fluidi tipo Rxxx (es. R12, R22, R134a, R744)

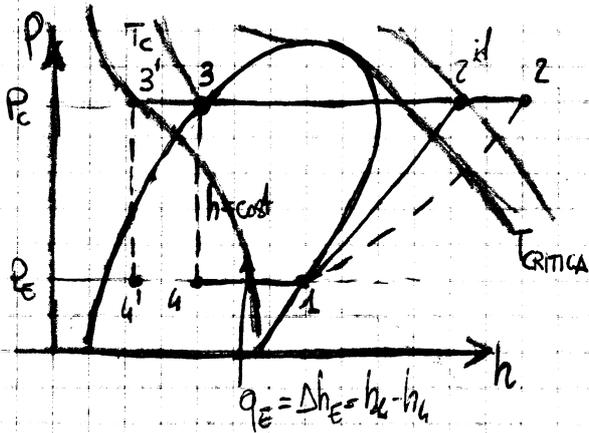


Per valutatori in termini di impatto ambientale si utilizzano:

- > GWP: Global Warming Potential, paragona l'effetto con equivalenti di CO_2 (migliore per tutti)
- > ODP: Ozone Depleting Potential, 1 per R12, 0 per R134a

→ CICLO INVERSO DI CARNOT





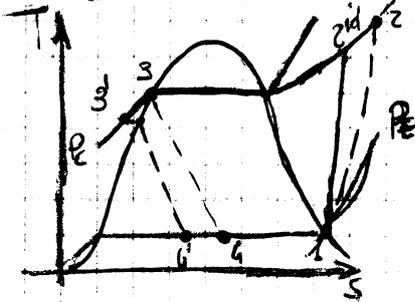
- (!) 3 può eventualmente trovarsi anche oltre la curva limite.
- (!) 3-4 è non reversibile perché non produce energia meccanica

5

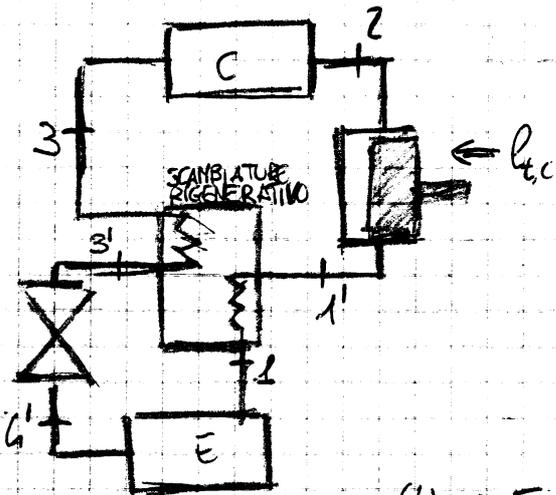
$\Phi_E = G_F Q_E = G_F \Delta h_E$
 $W_{t,c} = -G_F (h_2 - h_1)$

più scelta p_c , più sarà necessario portate G_F e potenza $W_{t,c}$
 Quindi diminuisce $E_p = \frac{\Phi_E}{|W_{t,c}|} = \frac{(h_2 - h_1) G_F}{(h_2 - h_4) G_F}$

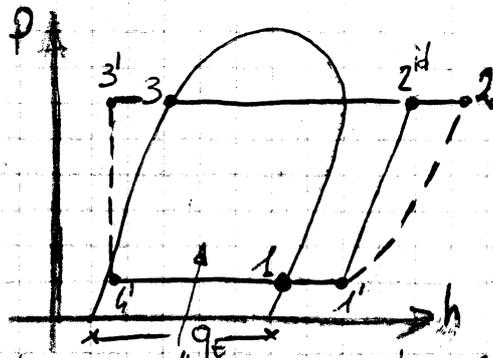
Per migliorare l'efficienza potremmo usare 3', tale che $T_{3'} \equiv T_{amb}$. la procedura è detta SOTTORAFFREDDAMENTO



→ SOTTORAFFREDDAMENTO CON RIGENERAZIONE



(!) Nello scambiatore si mettono 1 e 3 a contatto termico



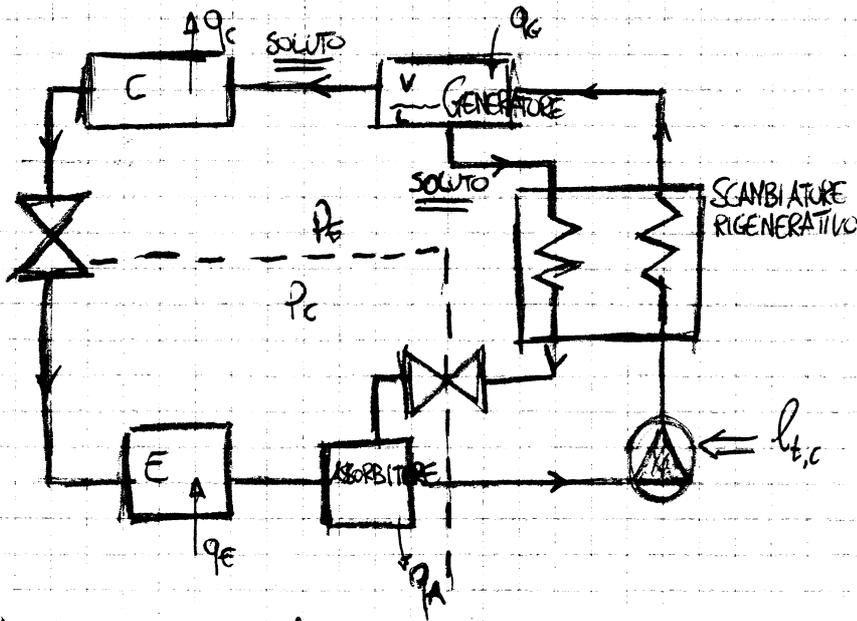
(!) In T-s, le due coltore a 3-3' e 1-1' saranno uguali \Rightarrow si sceglie di più e si è sicuri che è vapore, meglio comprimibile

$E_p = \frac{h_2 - h_4'}{h_2 - h_{41}}$

(!) q_E viene scambiato tra 1 e 1'

→ CICLO AD ASSORBIMENTO DI VAPORE

6



(!) Viene sostituito il compressore

(!) Nel generatore c'è una miscela soluto-solvente. Il soluto evapora e viene mandato nello S.R. e poi nell'assorbitore, che ricostituisce la miscela un po' raffreddata.

La miscela solita è $H_2O + BrLi$ (Bromuro di litio) se si vuole $T_e > 0^\circ C$. Per $T_e < 0^\circ C$ si usa $NH_3 + H_2O$
soluto solvente $\rightarrow 0,6 \leq E_f \leq 0,9$

Formulario

Termodinamica

• TEOREMA DELL'ENERGIA CINETICA :

$$W_i(t) = W_t(t) + W_o(t) + \frac{dE_p}{dt} + \frac{dE_c}{dt} \quad , \quad W_i(t) = W_i^{id}(t) - W_a(t)$$

$$L_i(P) = L_t(P) + L_o(P) + \Delta E_p + \Delta E_c \quad , \quad L_i(P) = L_i^{id}(P) - L_a(P)$$

(per sistemi aperti. $L_t + L_o + \Delta E_c + \Delta E_p + L_a + \int_{\Gamma} V dp = 0$) $L_i^{id} = \int_{\Gamma} p(T, V) dV$

$$l_i = l_t + l_o + \Delta e_c + \Delta e_p \quad , \quad l_i = l_i^{id} - l_a \quad l_t^{id} = - \int_{\Gamma} v dp$$

$$l_i^{is} = \int_{\Gamma} p(T, v) dv$$

• I PRINCIPIO PER SISTEMI CHIUSI

$$Q - L_i = \Delta U \quad (Q - L_{se} = \Delta E \quad , \quad \Delta U = \Delta E - \Delta E_c)$$

$$q - l_i = \Delta e - \Delta e_c - \Delta u$$

$$\bar{\Phi}(t) - W_i(t) = \frac{dE(t)}{dt} - \frac{dE_c(t)}{dt} = \frac{dU(t)}{dt}$$

• I PRINCIPIO PER SISTEMI APERTI

$$\bar{\Phi}(t) - W_i(t) = \frac{d}{dt} [U + E_c + E_p + p_o V]_{\Gamma} + \sum_{j=1}^N \pm G_j (h + e_c + e_p)_j$$

con $h = u + p v$

(regime stazionario, una sola entrata (e) e uscita (u))
($G(t) = \text{cost}$)

$$q - l_t = \Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p$$

• GAS REALI

$$pV = RT \cdot Z$$

↳ FATTORE di COMPRESSIBILITÀ

"A parità di T_R e P_R , tutti i gas hanno circa lo stesso Z "

$$T_R = \frac{T}{T_c} \quad , \quad P_R = \frac{P}{P_c} \quad , \quad V_R = \frac{V}{V_c}$$

punto critico

Von der Waals $(p + \frac{a}{V^2})(V-b) = RT$

$$\Delta u = C_v \Delta T - a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right)$$

$$\Delta h = C_p \Delta T - \frac{2a}{R} \left(\frac{P}{T} - \frac{P_0}{T_0} \right) + b(P - P_0)$$

$$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{V-b}{V_0-b}\right) =$$

$$= C_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{P/R_0}{P/R} \frac{R_0/C_p}{R/C_p}\right)$$

$$C_p - C_v = R + \frac{2ap}{RT^2}$$

$$\mu_{TOT} = \frac{1}{C_p} \left[\frac{2a}{RT} - b \right]$$

• MISCELE DI GAS

GIBBS $P_j = y_j P_{TOT} = \frac{n_j}{n_{TOT}} P_{TOT}$, $R_j = \frac{R}{M_j}$

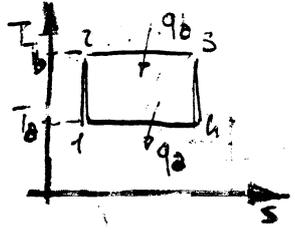
(AMAGAT $V_j = y_j V_{TOT}$) $S = \sum M_j s_j$, $S = \sum \frac{M_j}{M} s_j$

$H = \sum M_j h_j$, $h = \sum x_j h_j$

$C_v = \sum x_j C_{v,j}$, $C_p = \sum x_j C_{p,j}$

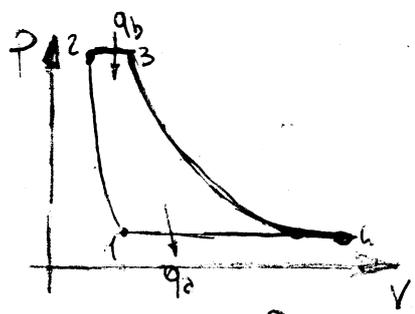
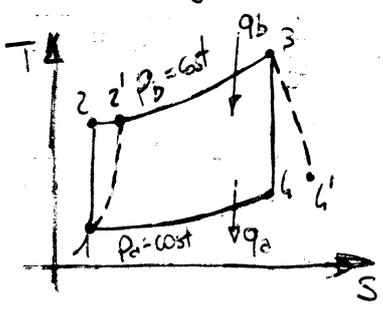
- MACCHINE TERMICHE
 - il fluido è ideale
 - le proprietà sono quelle dell'aria : $\gamma = 1,4$, $R = 287 \frac{J}{kg \cdot K}$
 $C_v = 17,5 \frac{J}{kg \cdot K}$, $C_p = 100,5 \frac{J}{kg \cdot K}$

Ciclo di Carnot



$$\eta = 1 - \frac{T_a}{T_b} \quad \left(\frac{q_b}{q_a} = \frac{T_b}{T_a} \right)$$

Ciclo Brayton-Joule



CASO IDEALE (non considerare 2' e 4')

rapporto barometrico di compressione = $\frac{p_b}{p_a} = r_p$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - r_p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

CASO REALE

rendimento isentropico : $\eta_{is,c} = \frac{h_{t,c}^{id}}{h_{t,c}} = \frac{\Delta T^{id}}{\Delta T}$ (compressore, 1-2')

$\eta_{is,e} = \frac{h_{t,e}}{h_{t,e}^{id}} = \frac{\Delta T}{\Delta T^{id}}$ (turbina, 3-4')

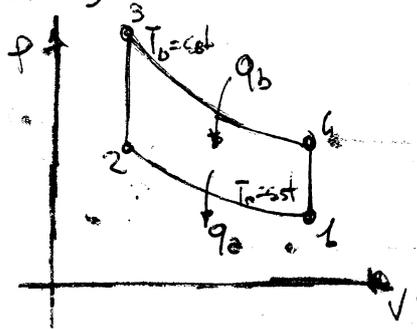
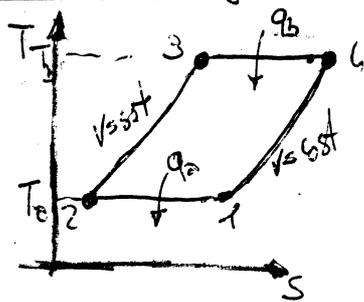
[1-2'] $T_1 p_1^{\frac{1-\eta_c}{\gamma}} = T_2' p_2^{\frac{1-\eta_c}{\gamma}}$, $\eta_c = \frac{1}{1 - \frac{\ln(T_2'/T_1)}{\ln r_p}}$ ($\eta_c < 1$ v $\eta_c > 1$)

$h_{t,c} = h_{t,c}^{id} - h_{o,c}$, $h_{o,c} = C_p(T_2' - T_2) = h_{o,i,c} + h_{o,r} = C_c(T_2' - T_3) + h_{o,r}$, $C_c = C_v \frac{\gamma - \eta_c}{1 - \eta_c} > 0$

[3-4'] $T_3 p_3^{\frac{1-\eta_e}{\gamma}} = T_4' p_4^{\frac{1-\eta_e}{\gamma}}$, $\eta_e = 1 - \frac{\ln(T_4'/T_3)}{\ln r_p}$ ($1 < \eta_e < \gamma$)

$h_{t,e} = h_{t,e}^{id} - h_{o,e}$, $h_{o,e} = C_p(T_4' - T_4) = h_{o,i,e} - h_{o,r} = C_e(T_4' - T_3) - h_{o,r}$, $C_e = C_v \frac{\gamma - \eta_e}{1 - \eta_e} < 0$

Ciclo Stirling (con rigeneratore)



$$\left. \begin{aligned} Q_{R,2-3} &= C_v(T_b - T_a) > 0 \\ Q_{R,4-1} &= C_v(T_a - T_b) < 0 \end{aligned} \right\} Q_R = C_v(T_b - T_a) (> 0)$$

$$Q_a = T_a(S_2 - S_1) = T_a R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = T_a R \ln r_v = l_{i,c} < 0$$

$$Q_b = T_b(S_4 - S_3) = T_b R \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = T_b R \ln r_v = l_{i,e} > 0$$

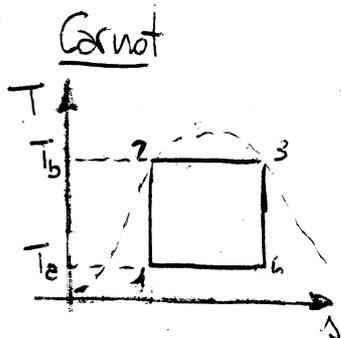
$$(S_2 - S_1 = S_3 - S_4) \left[\begin{array}{l} \leftarrow \text{i tratti } 2-1 \text{ e } 3-4 \text{ sono} \\ \text{lunghi uguali in T-s} \end{array} \right]$$

$$l_m = R \ln(r_v)(T_b - T_a)$$

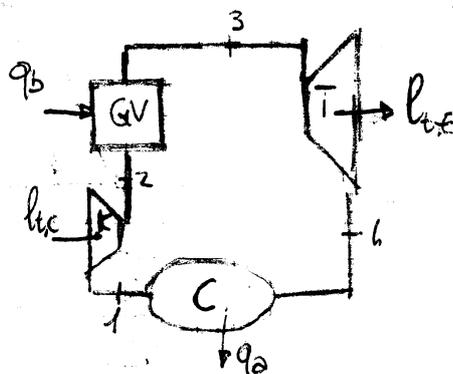
$$\eta = 1 - \frac{T_a}{T_b}$$

• CICLI DIRETTI A VAPORE

(si usano i diagrammi e le tabelle, di solito se hai le entalpie, trovi tutto. Al max segna anche le entropie.)



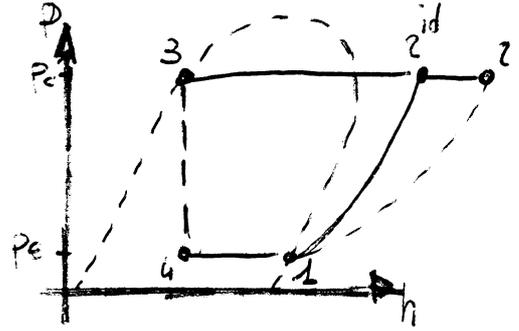
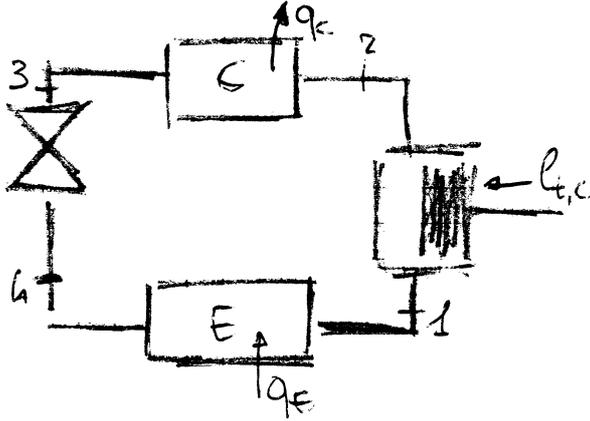
$$\eta = 1 - \frac{T_a}{T_b}$$



$$CSV = \frac{3600}{l_m} \left(\frac{\text{kg}}{\text{KWh}} \right)$$

↑ $\left(\frac{\text{KJ}}{\text{kg}} \right)$

Semplice compressione



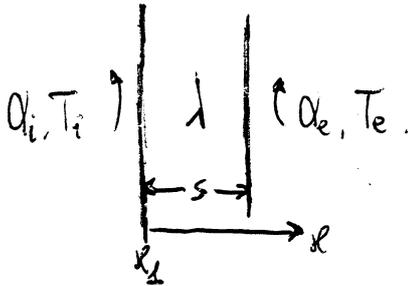
$$E_p = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_2}$$

[per gli altri vedi appunti]

Formulario Trasmissione del calore

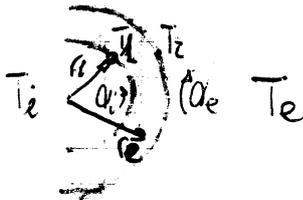
• CONDUZIONE STAZIONARIA

Stato Piano



$$\varphi = \frac{T_i - T_e}{\frac{s}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_i} + \frac{1}{\alpha_e}} = \frac{T_i - T_e}{\frac{s}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_e}}, \quad T(x) = \frac{T_e - T_i}{s}(x - x_1) + T_i$$

Stato Cilindrico ($h \rightarrow +\infty$)



$$\varphi = \frac{\Phi}{L} = \frac{2\pi(T_i - T_e)}{\left[\frac{1}{\alpha_i r_1} + \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + \frac{1}{\alpha_e r_2} \right]}, \quad T(r) = T_i + \frac{T_e - T_i}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \ln\left(\frac{r}{r_1}\right)$$

Stato Sferico

$$\varphi = \frac{T_e - T_i}{\frac{r_2^2}{\lambda} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)} \Rightarrow \Phi = \frac{4\pi(T_e - T_i)}{\frac{1}{\lambda} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)}$$

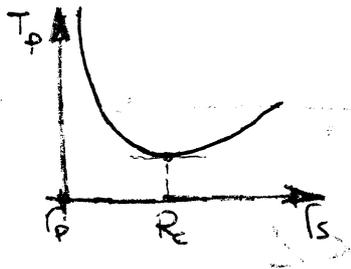
Resistenza termica di contatto



$$R_{CT} = \frac{g}{2 \frac{S_c}{S} \left(\frac{1}{b_1 + b_2} \right) + \left(1 - \frac{S_c}{S} \right) \lambda}$$

di solito $\frac{S_c}{S} \sim 1-5\%$
 $\frac{S_c}{S}$ sup di contatto
 $\frac{S_c}{S}$ sup totale

$$\Rightarrow T_p = T_e + \frac{\rho c_l}{2\pi} \left[\frac{1}{\lambda_g} \ln\left(\frac{r_s}{\rho}\right) + \frac{1}{r_s \alpha_e} \right]$$



$$r_e = \frac{\lambda_e}{\alpha_e}$$

• TRANSITORI TERMICI

Numero di Biot $Bi = \frac{R_{interna}}{R_{esterna}} = \frac{\alpha_e l}{\lambda}$

$$l = \begin{cases} s/2 & \text{STRATO PIANO} \\ r/2 & \text{STRATO CILINDRICO} \\ r/3 & \text{SFERA} \end{cases}$$

Ipotesi: $Bi \leq 0,1$ (nei problemi b è sempre, ma devi controllare comunque)

Excesso di temperatura: $\theta(t) \stackrel{def}{=} T(t) - T_e$

$$\theta(t) = \theta_{\infty} [1 - e^{-t/t_0}] + \theta_0 e^{-t/t_0}$$

$$\theta_{\infty} = \frac{\Phi_{gen}}{\alpha_e S}$$

flusso generato internamente $(\int_V H dV)$

$$t_0 = \frac{\rho c V}{\alpha_e S}$$

calore specifico $\rho c V$ superficie di contatto $\alpha_e S$

$$\theta_0 = \theta(0) \quad (\text{di solito dato come condizione iniziale})$$

Dato una percentuale y di completamento del transitorio,

$$t_y = -t_0 \ln(1-y)$$

$$t_y/t_0 = Bi \cdot \bar{Fo}, \quad \bar{Fo} = \frac{\alpha t}{l^2} \quad \text{Numero di Fourier}, \quad \alpha = \frac{\lambda}{\rho c}$$

• ALETTE

Coefficiente di estinzione: $\beta = \sqrt{\frac{\alpha p}{\lambda A}}$ $p = \text{perimetro}$ $A = \text{area sezione}$

Punta adiabatica $\Rightarrow \theta(x) = \theta_0 \frac{\cosh[\beta(h-x)]}{\cosh[\beta h]}$, $h = \text{lunghezza alette}$

$$\bar{\alpha} = \frac{Nu \lambda}{L}$$

α medio

se cerco α_x , $Nu_x = \frac{\alpha_x x}{\nu}$, $Re_x = \frac{W_{\infty} x}{\nu}$

$$Re_x < 500000 \Rightarrow Nu_x = 0,332 Re^{0,5} Pr^{1/3}$$

$$Re_x > 500000 \Rightarrow Nu_x = 0,0296 Re^{0,8} Pr^{1/3}$$

Condotto circolare

$$Re \leq 2300 \Rightarrow \text{laminare}$$

$$10000 > Re > 2300 \Rightarrow \text{turbolento con sottostato}$$

$$Re > 10000 \Rightarrow \text{turbolento completo}$$

$$Gr = Re Pr \frac{D}{L} \geq 20 \Rightarrow \text{regione di imbocco}$$

(!) se non è circolare, $D = D_{eq} = 4 \frac{A}{P}$

Convezione FORZATA \Rightarrow

$$\begin{cases} L \leq x_i \\ L > x_i \end{cases} \quad Nu = \begin{cases} 1,86 Gr^{1/3} \left(\frac{\mu_f}{\mu_s}\right)^{0,14} \\ 3,656 \quad (T_s = \text{cost}) \\ 4,364 \quad (\Psi = \text{cost}) \end{cases}$$

(x_i : coordinate d'imbocco)

regime TURBOLENTO COMPLETO $\Rightarrow Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^n$, $n = \begin{cases} 0,4 & \text{se si scalda} \\ 0,3 & \text{se si raffredda} \end{cases}$

(vale se $\frac{L}{D} > 60$, $Re > 10000$, $0,7 < Pr < 100$)

Convezione naturale

$$Nu = B Gr^m Pr^n \quad \text{o spesso} \quad Nu = B (Gr Pr)^n = B Ra^n$$

B, m, n sono date

→ equicorrente

$$\epsilon = \frac{1 - e^{-(1 + \frac{C_{MIN}}{C_{MAX}}) NTU}}{1 + \frac{C_{MIN}}{C_{MAX}}}$$

(!) In entrambi i casi, $\lim_{C_{MAX} \rightarrow \infty} \epsilon = 1 - e^{-NTU}$ (caso del condensatore)

• IRRAGGIAMENTO

Intensità della radiazione monocromatica: $\lim_{\Delta\lambda, \Delta\omega, \Delta S \rightarrow 0} \frac{\Phi_{\lambda\omega}}{\Delta\lambda \Delta\omega \Delta S \cos\theta} = i_{\lambda\theta} \quad \left(\frac{W}{m^2 \mu m sr} \right)$

Intensità della radiazione globale: $\int_0^{+\infty} i_{\lambda\theta} d\lambda = I_{\theta} \quad \left(\frac{W}{m^2 sr} \right)$

Emissione monocromatica: $e_{\lambda} = \int_0^{2\pi} i_{\lambda\theta} \cos\theta d\omega \quad \left(\frac{W}{m^2 \mu m} \right)$

Emissione globale: $\bar{E} = \int_0^{+\infty} e_{\lambda} d\lambda = \int_0^{2\pi} I_{\theta} \cos\theta d\omega \quad \left(\frac{W}{m^2} \right)$

$$r + t + a = 1$$

Corpi neri (non c'è dipendenza da direzioni, $r = t = 0$)

$$\bar{E} = \pi I_{n \leftarrow \text{corpo nero}} = \sigma T^4, \quad \sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$$

$$e_{\lambda_n} = \pi (i_{\lambda_n})_n$$

$$(i_{\lambda_n})_n = \frac{2 K_1}{\lambda^5 (e^{K_2/\lambda T} - 1)}$$

$$K_1 = 5,9568 \cdot 10^{-7} \frac{W \mu m^4}{m^2 sr}$$

$$K_2 = 1,4388 \cdot 10^4 \mu m K$$

$$T \lambda_{MAX} = 2898 \mu m K$$

dato due superfici S_1 e S_2 : $\Phi_{1,2} = S_1 F_{1 \rightarrow 2} (\bar{E}_{n,1} - \bar{E}_{n,2}) = \sigma (T_1^4 - T_2^4) S_2 F_{1 \rightarrow 2}$