



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1001

DATA: 01/07/2014

A P P U N T I

STUDENTE: Russo

MATERIA: Termodinamica Applicata e Trasm. del Calore

Prof. Giaretto

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.**

TERMODINAMICA

Scopo della termodinamica è studiare fenomeni riguardanti CALORE e LAVORO, e le problematiche di trasformazione dell'ENERGIA.

- L'energia è capace di produrre un cambiamento, è INTRINSECA alla materia.
- Per studiarla usiamo il metodo CLASSICO, si fonda sull'approccio MACROSCOPICO, e sull'IPOTESI DEL CONTINUO (si suppone che la materia sia CONTINUA). Inoltre si introducono delle REGOLE COMPORTAMENTALI per le sostanze (non solo GAS IDEALI). Infine si ipotizza l'OMOGENEITÀ SPAZIALE (in una data regione di spazio le proprietà sono identiche, come pressione, temperatura).

daree COORDINATE TERMODINAMICHE in quel dato istante.

- un sistema può essere :

APERTO , scambia massa , calore, lavoro
CHIUSO , scambia calore, lavoro.

ISOLATO , non avviene scambi.

Il sistema interagisce con l'ambiente tramite la superficie di controllo, quindi la differenza tra sistema aperto e chiuso è lo scambio di massa attraverso la sup. di controllo.

- L'EQUILIBRIO di un sistema può essere :

MECCANICO (no scambi di lavoro)

TERMICO (" " calore)

ELETTRICO (no moti di cariche)

CHIMICO (no reazioni chimiche)

L'equilibrio TERMODINAMICO è la presenza simultanea di tutti i tipi di equilibrio.

- PROCESSO CICLICO, si fa un ritorno allo STATO INIZIALE.
- si dice PROCESSO DIRETTO un'evoluzione diretta da A a B. si dice invece PROCESSO INVERSO un'evoluzione da B ad A lungo la stessa linea di trasformazione del processo diretto.
- un processo P si dice REVERSIBILE se ammette un processo inverso, e se il processo diretto e inverso non lasciano traccia nell'universo, come se nulla fosse successo (la negazione di uno di questi concetti implica NON REVERSIBILITÀ)

TEMPERATURA

Parlare di temperatura significa quantificare la sensazione di caldo e freddo, mediante la grandezza fisica del "livello termico".

La misura della temperatura significa considerare due contenitori con sostanze diverse, e metterli a contatto; se la superficie di contatto è diatermana, le due sostanze modificano il valore delle variabili termodinamiche fino a raggiungere l'equilibrio termico (stesso livello termico, stessa temperatura).

PRINCIPIO ZERO: due corpi in equilibrio termico con un terzo corpo, sono in equilibrio tra loro.

- Per misurare la temperatura bisogna quindi considerare

- Per definire una scala termometrica, si indica con x la variabile termometrica, e si usa una funzione lineare:

$$T = f(x) = ax$$

Bisogna quindi ricavare "a".

- METODO 1:

Si considera l'acqua in due stati, la fusione alla pressione (x_g) di 1 atm, e l'ebollizione a 1 atm (x_v)

$$a = \frac{T(x_v) - T(x_g)}{x_v - x_g} \rightarrow T(x) = \frac{100}{x_v - x_g} \cdot x$$

A noi infatti interessa la DIFFERENZA tra i due stati, che per l'acqua vale 100 (misura sperimentale)

Se la variabile termometrica x fosse la PRESSIONE, consideriamo la pressione del gas negli stati g (fusione) e v (ebollizione):

CALORE

Il calore non è una proprietà dei sistemi materiali, ma un'azione esercitata su di essi. Si parla di calore quando avviene scambio di energia tra due corpi, e si ha una differenza di temperatura. Il flusso termico è una grandezza istantanea, misura la rapidità con la quale un sistema scambia calore.

$Q =$ calore totale

$q =$ calore specifico (per unità di massa)

$\phi(t) =$ flusso termico

$$Q(P) = \int_{t_1}^{t_2} \phi(t) dt \quad \text{Se conosciamo la funzione } \phi$$

$$\phi(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{Q(P)}{\Delta t} \quad \text{È come un'erogazione di energia nell'intervallo di tempo.}$$

$$Q(T) = \int_{\Gamma} \delta Q$$

LAVORO

Se il colone si scambiava con una differenza di temperatura, lo scambio di lavoro avviene per contatto diretto (forze applicate) e indiretto, attraverso forze di campo (elettrostatico, magnetico, gravitazionale).

LAVORO e POTENZA meccanica

La potenza meccanica è la rapidità di erogazione del lavoro:

$$w(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{L(P)}{\Delta t}$$

$$L(P) = \int_{t_1}^{t_2} w(t) dt$$

$$L(\gamma) = \int_{\gamma} \delta L$$

Valgono le stesse considerazioni del colone, anche per i segni.

$$= \int_S \vec{F}_{es}^s(t) \cdot d\vec{s}$$

Si passa quindi da un integrale definito ad un integrale sulla curva S .

Forze di tipo distribuito

Si introduce il concetto di pressione.

$$\vec{F}_{es}^s(t) = \int_{A(t)} P_e(t) \cdot \vec{m} dA$$

Se la pressione $P_e(t)$ fosse costante

su A :

$$\vec{F}_{es}^s(t) = P_e(t) \int_{A(t)} \vec{m} dA = P_e(t) \cdot A(t)$$

$$W_{es}^s(t) = P_e(t) \cdot \int_{A(t)} \vec{w}(t) \cdot \vec{m} dA = P_e(t) \frac{dV_e(t)}{dt}$$

$$L_{es}(P) = \int_{\Delta t} P_e(t) \frac{dV_e(t)}{dt} \cdot dt$$

$$- \frac{dV(t)}{dt} = \frac{dV_e(t)}{dt} \Rightarrow -\Delta V = \Delta V_e$$

Forze a distanza

Poiché non c'è contatto diretto,
non c'è attrito!

$$W_{se}^d(t) = -W_{es}^d(t)$$

$$L_{se}^d(P) = -L_{es}^d(P)$$

FORZE A DISTANZA CONSERVATIVE

Ammettiamo potenziale :

$$W_{se}^d(t) = \frac{dE_P}{dt}$$

$$L_{se}^d(P) = E_P(t_2) - E_P(t_1) = \Delta E_P$$

vale per esempio per la forza gravitazionale. Nel caso di questa

forza:

$$W_{se}^d(t) = \overset{\substack{\text{massa dell'ist. t} \\ \swarrow}}{M(t)} \cdot g \cdot \frac{dz(t)}{dt} \leftarrow \text{quota dell'ist. t}$$

$$L_{se}^d(P) = g [M(t_2) \cdot z(t_2) - M(t_1) \cdot z(t_1)]$$

$$W_i(t) = W_i^{id}(t) - W_{ai}(t)$$

$$L_i(P) = L_i^{id}(P) - L_{ai}(P) \leftarrow \text{dissipazione}$$

↑
quota ideale

Dove "id" significa il comportamento ideale del fluido. Il significato del segno negativo è per la dissipazione della quantità di lavoro dovuto alle forze interne, che si trasferisce all'esterno. Per misurare il lavoro dissipato per attrito si osserva sperimentalmente il lavoro L_i totale necessario per compiere l'azione desiderata, si calcola quello necessario idealmente, e si trova " L_{ai} " per differenza.

- La quota ideale si calcola come:

$$L_i^{id}(P) = \int_{\Gamma} P(T, V) dV \quad \text{INT. DI LINEA}$$

sono le quantità che DEFORMANO l'ambiente.

Accompando i contributi e isolando w_i^{id} :

$$w_i^{id}(t) = w_t(t) + w_o(t) + w_a(t) + \frac{d\bar{E}_p}{dt} + \frac{d\bar{E}_k}{dt}$$

↑
ATTRITI INTERNI/ESTERNI

$$L_i^{id}(P) = L_t(P) + L_o(P) + L_a(P) + \Delta\bar{E}_p + \Delta\bar{E}_k$$

oppure:

$$w_i(t) = w_t(t) + w_o(t) + \frac{d\bar{E}_p}{dt} + \frac{d\bar{E}_k}{dt}$$

$$L_i(P) = L_t(P) + L_o(P) + \Delta\bar{E}_p + \Delta\bar{E}_k$$

Gli attriti sono INDISTINTI!

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMOBINAMICA

In un processo ciclico compiuto da un sistema termodinamico, il lavoro NETTO scambiato con l'esterno è proporzionale al calore NETTO scambiato:

$$L_m(c) = j \cdot Q_m(c)$$

Dove j è e'equivalentemente meccanico del calore, se calore e lavoro sono espresse con la stessa unità di misura, $j = 1$.

$$\oint \delta L_{se} = \int_{\Gamma_1} \delta L_{se} + \int_{\Gamma_3} \delta L_{se}$$

$$\oint \delta Q = \int_{\Gamma_1} \delta Q + \int_{\Gamma_3} \delta Q$$

↓ PRIMO PRINCIPIO

$$\int_{\Gamma_1} \delta L_{se} + \int_{\Gamma_3} \delta L_{se} = \int_{\Gamma_1} \delta Q + \int_{\Gamma_3} \delta Q$$

Analogamente per il caso Γ_2, Γ_3
 Ne consegue che, sottraendo membro a membro il primo principio per entrambi i processi:

$$\int_{\Gamma_1} \delta L_{se} + \int_{\Gamma_3} \delta L_{se} = \int_{\Gamma_1} \delta Q + \int_{\Gamma_3} \delta Q$$

⊖

$$\int_{\Gamma_2} \delta L_{se} + \int_{\Gamma_3} \delta L_{se} = \int_{\Gamma_2} \delta Q + \int_{\Gamma_3} \delta Q$$

↓

$$\int_{\Gamma_1} \delta L_{se} - \int_{\Gamma_2} \delta L_{se} = \int_{\Gamma_1} \delta Q - \int_{\Gamma_2} \delta Q$$

La differenza
 dipende solo
 da stato
 iniziale e
 finale!

Ne consegue che, per qualunque
 trasformazione Γ tra due stati
 generici non coincidenti:

$$\int_{\Gamma_1} (\delta Q - \delta L_{se}) = \Delta E = E_B - E_A \rightarrow Q - L = \Delta E$$

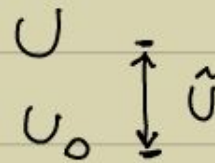
$$U = \int dU = \hat{U} + U_0$$

Dove \hat{U} è lo "scostamento" del valore U_0 dell'energia interna dalle condizioni di riferimento T_0, P_0 (ingatti è una funzione di stato, dipende dalle variabili termodinamiche!). U_0 è un valore "standard", deriva da un modello comportamentale per una determinata sostanza.

Si può anche dire:

$$U = \int_{\text{STATO DI RIF}}^{\text{STATO EFF}} dU = \hat{U} + U_0$$

è la differenza dovuta al materiale.



Primo principio, altre formulazioni:

$$\dot{Q}(t) - \dot{W}_i(t) = \frac{dE(t)}{dt} - \frac{dE_K(t)}{dt} = \frac{dU(t)}{dt}$$

Formulazione dipendente dal tempo.

Ingatti al lavoro L_{se} corrisponde la potenza istantanea, al calore Q corrisponde il flusso termico \dot{Q} , mentre le energie hanno la derivata temporale esatta.

• La descrizione Euleroiana è più utilizzata in termodinamica, si ipotizza che i corpi siano omogenei, il sistema è descrivibile solo attraverso il MOTO del BARICENTRO, a cui sono riferite proprietà termodinamiche. È necessario formulare la derivata materiale delle grandezze estensive: per una generica grandezza estensiva X , il suo bilancio è definito dalla derivata materiale (bilancio è la misura della variazione della grandezza nel tempo)

$$\frac{dX(t)}{dt} = \left[\frac{dX(t)}{dt} \right]_{V_c} + \left[\sum_{j=1}^N \underbrace{G_{ij}}_{\text{VOL. CONTROLLO}} \underbrace{x_j}_{\text{valore specifico di } X} \right]_{S_c} \quad \text{SUP. CONTROLLO}$$

$\left[\frac{dX(t)}{dt} \right]_{V_c}$: Vel. di variazione di X nel volume di controllo (nullo in c. stazionarie)
 G_{ij} : j -esima portata in massa
 x_j : valore specifico di X
 S_c : SUP. CONTROLLO

Il secondo termine è il CONTRIBUTO (specifico per la sostanza) delle "N" portate che attraversano la superficie di controllo. x_j è il valore SPECIFICO della (riferito alla massa)

- Applicazione alla conservazione della massa:

per la massa M , la derivata materiale rispetto al tempo deve essere zero, e inoltre il valore specifico della massa è 1 ($\alpha = M/M$), quindi:

$$\left[\frac{dM(t)}{dt} \right]_{V_c} + \left[\sum_{j=1}^N \pm G_j(t) \right]_{S_c} = 0$$

↓ CONDIZIONI STAZIONARIE

$\left[\sum_{j=1}^N \pm G_j \right]_{S_c} = 0$, in condizioni stazionarie.

La portata in MASSA si conserva,

quella in VOLUME NO! Ne consegue

che se una grandezza si conserva

la sua derivata materiale è NULLA.

Inoltre, in condizioni stazionarie, la quantità che entra e che esce è UGUALE, infatti la somma complessiva è ZERO.

Lavoro delle $f.$ di superficie

- Per un sistema APERIO, il lavoro delle $f.$ di superficie è diviso in 3 contributi:
 L_t (lavoro tecnico), L_o (deformazione orientata),
 e L_{sp} (lavoro speso per far transitare i

$$w_{sp} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P_j A_j \Delta x_j}{\Delta t} = \pm P_j A_j w_j \quad \text{da una velocità istantanea}$$

Il segno dipende dall'entrata o uscita del flusso.

La portata in massa volera:

$$G_j = P_j \cdot A_j \cdot w_j \Rightarrow w_{sp} = \pm P_j \frac{G_j}{P_j} = \pm G_j (Pv)_j$$

possiamo scrivere quindi ↑

Equazione dell'en. cinetica per sistemi con deflusso

$$W_i(t) = W_T(t) + W_0(t) + W_{sp}(t) + \frac{dE_K(t)}{dt} + \frac{dE_P(t)}{dt}$$

$$= W_T(t) + \sum_{j=1}^N \pm (Pv)_j G_j + W_0(t) + \frac{dE_K(t)}{dt} + \frac{dE_P(t)}{dt}$$

Poiché: ogni tipo di attrito

$$W_i = p \frac{dV}{dt} - W_a \quad (\text{poiché è il lavoro delle } p \text{ interne})$$

$$\sum \pm (Pv)_j G_j = \frac{d(PV)}{dt} = V \frac{dP}{dt} + P \frac{dV}{dt} \quad (\text{dall'espressione di } W_{sp})$$

Sostituendo nell'eq. precedente:

$$\underbrace{P \frac{dV}{dt}}_{W_i} - W_a = W_T + W_0 + \underbrace{\left(V \frac{dP}{dt} + P \frac{dV}{dt} \right)}_{W_{sp}} + \frac{dE_K}{dt} + \frac{dE_P}{dt}$$

$$\text{Quindi: } W_T + W_0 + \frac{dE_K}{dt} + \frac{dE_P}{dt} + W_a + V \frac{dP}{dt} = 0$$

$$L_t^{id} = - \int_{\Gamma} v dp \quad , \quad l_t^{id} = - \int_{\Gamma} v dp \quad \text{TECNICO}$$

\downarrow NORMALE \downarrow SPECIFICO

$$L_i^{id} = \int_{\Gamma} p dV \quad , \quad l_i^{id} = \int_{\Gamma} p dV \quad \text{INTERNO}$$

Quindi tramite una CADUTA DI PRESSIONE si può ottenere lavoro tecnico, impiegabile per far muovere una pala o un obelisco. Ne consegue che se la pressione in uscita è MINORE di quella in entrata, si guadagna lavoro (per sistema che scambia massa).

Dal punto di vista matematico, la differenza tra le due scritture è il LAVORO DI SPOSTAMENTO, infatti provando a risolvere per poter si trova un termine "pv" che rappresenta il lavoro di spostamento.

- Ne consegue la scrittura del primo principio per sistemi aperti:

$$\phi(t) - W_i(t) = \frac{dU(t)}{dt}$$

Possiamo quindi riscrivere il primo principio:

$$\dot{Q} - \dot{W}_t = \sum_j \dot{G}_j (h + e_c + e_p)_j$$

usando entalpia e ipotizzando cond. stazionarie (inoltre la derivata temporale si annulla)

Ma inoltre, se vi fosse solo un ingresso e solo un'uscita, in C.S.:

$$\dot{Q} - \dot{W}_t = \Delta h + \Delta e_k + \Delta p = (h_u - h_e) + (e_{k,u} - e_{k,e}) + (e_{p,u} - e_{p,e})$$

Avendo diviso per la portata \dot{G} .

Calori specifici a p e v costante

sono PROPRIETÀ delle SOSTANZE:

$$c_p(T) = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}}, \quad c_v(T) = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{v=\text{cost}}$$

Possiamo essere espresse sia in relazione alla massa ($J/kg \cdot K$) che alle moli ($J/mol \cdot K$)

Sono le proprietà CHIAVE per descrivere il comportamento delle sostanze, e sono funzioni della TEMPERATURA.

gas ideali:

$p\bar{v} = m\bar{R}T$, con \bar{v} volume molare.

Si passa ad altre scritture dividendo per la massa molare:

$p\bar{v} = \frac{\bar{R}}{M} T = RT$, con $R = \frac{\bar{R}}{M}$ costante di elasticità del gas.
 ↑ volume specifico (massico)

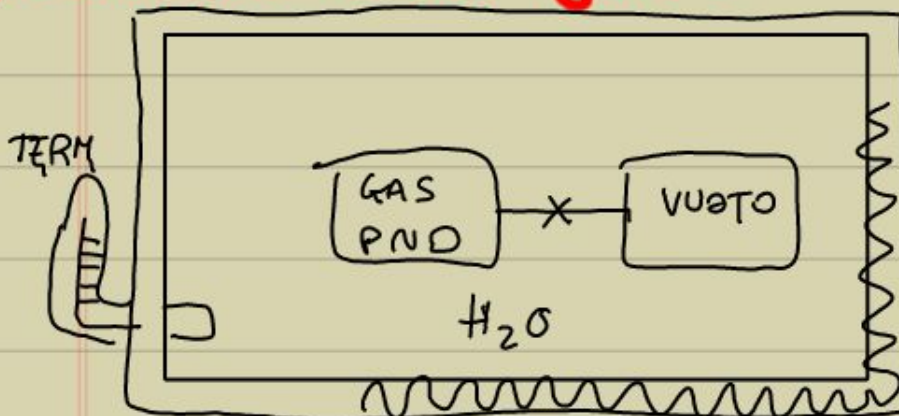
Si può anche ottenere il volume totale moltiplicando la massa per ambo i

membri:

$PV = MRT$ con M massa

$PV = m\bar{R}T$ trascurando la massa in moli usando $M = \bar{M}m$

Esperimento di Joule



Nell'esperimento di Joule, la temperatura non varia, inoltre anche μ non varia, quindi:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = 0$$

L'energia interna e l'entalpia della SOSTANZA IDEALE dipendono solo dalla temperatura!

$$du = c_v(T) dT, \quad dh = c_p(T) dT$$

INTEGRAZIONE

Relazioni che derivano dalla dipendenza di c_p e c_v dalla temperatura.

Ipotesizzando i calori costanti in un intervallo operativo di temperatura:

$$\bullet u = u_0 + c_v(T - T_0), \quad h = h_0 + c_p(T - T_0)$$

dove u_0, h_0 sono i VALORI DI RIFERIMENTO alla temperatura T_0 . Si può ancora scrivere:

$$\bullet dh = d(u + pv) = du + d(pv)$$

Poiché $pv = RT$ dall'eq di stato

sistema chiuso non scambia massa, quello aperto sì, ne consegue che il primo non deve essere stazionario*, il secondo sì (altrimenti il primo principio non si scriverebbe così avrebbe un altro termine, con la derivata sue volume di controllo, V e inoltre deve avere una sola uscita e un solo ingresso, altrimenti non comparirebbe Δk).

Se la trasformazione è isocora, $v = \text{cost}$, la linea di trasformazione Γ segue questo comportamento.

• SISTEMA CHIUSO $\Rightarrow q - l_i = C_v \Delta T = \Delta u$

$$l_i = \int_{\Gamma} P dV = 0, \text{ con } v = \text{cost}$$

$$q = C_v \Delta T = \Delta u$$

* (poiché Δu è

integrata su un

intervallo di tempo)

$$q = C_v (T_2 - T_1)$$

• SISTEMA APERTO $\Rightarrow q - l_t = C_p \Delta T = \Delta h$

$$l_t = - \int v dp = -v \int_1^2 dp = -v (P_2 - P_1)$$

$$q - \underbrace{[-v(P_2 - P_1)]}_{l_t} = C_p \Delta T$$

$$q + v (P_2 - P_1) = C_p \Delta T$$

$$e_T = - \int_1^2 v dp = - RT \int_1^2 \frac{dp}{P} = - RT \ln(P_2/P_1)$$

$$P_2 = \frac{RT}{V_2}, \quad P_1 = \frac{RT}{V_1}$$

$$e_t = - RT \ln(V_2/V_1) = RT \ln(V_2/V_1)$$

Quindi $e_i = e_t$, indipendentemente dal fatto che il sistema sia APERTO o CHIUSO, infatti:

$PV = RT$, ma $R = \text{cost}$, $T = \text{cost}$ (isoterma),

quindi $e_{sp} = 0$, poiché $e_{sp} = (PV)_u - (PV)_e$

- Nei 3 risultati si considera $e_a = 0$! In realtà i termini sono IDEALI!

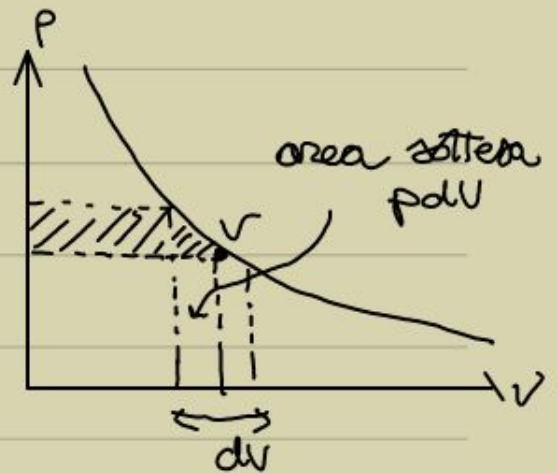
Diagramma di Co-peyron

Nel diagramma P, V , l'isoterma è un'iperbole equilatera:

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{\text{cost}}{V}$$

$$\boxed{\text{■}} \quad e_i^{id} = \int_1^2 P dV$$

$$\boxed{\text{■}} \quad e_t^{id} = - \int_1^2 v dp$$



L'area sottesa dall'iperbole non è altro che il lavoro delle forze interne, e_a

Sostituendo nel primo principio:

$$vdp = C_p \frac{PdV + v dP}{C_p - C_v} \rightarrow C_p v dp - C_v v dp = C_p P dV + C_p v dp$$

$$-v dp = \gamma P dV \rightarrow -\frac{dP}{P} = \gamma \frac{dV}{V}$$

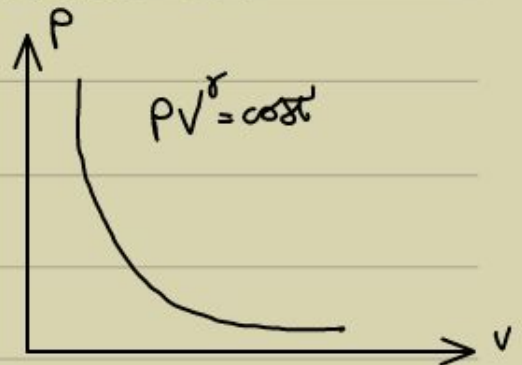
Integrando:

$$-\ln P = \gamma \ln V + \text{cost}$$

$$\ln(V)^\gamma + \ln P = \text{cost}$$

$$PV^\gamma = \text{cost} \quad \left(dTV^{\gamma-1} = \text{cost}, TP^{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right)} = \text{cost} \right)$$

È un'adiabatica REVERSIBILE! Se fosse ir-
-reversibile, questa soluzione non sarebbe
applicabile, non sarebbe questa la linea
di trasformazione! Risulta essere un'iperbole
 γ volte più ripida dell'isoterma.



Calore scambiato lungo la politropica

Consideriamo un sistema chiuso:

$$q - \int_{\Gamma} P dv = \Delta u = c_v \Delta T$$

Tra due stati:

$$pv^m = \text{cost} \rightarrow pv^m = p_1 v_1^m$$

$$\int_{\Gamma} P dv = p_1 v_1^m \int_1^2 \frac{dv}{v^{m+1}} \rightarrow \int_{\Gamma} P dv = \frac{p_1 v_1^m}{1-m} (v_2^{1-m} - v_1^{1-m}) =$$

$$= \frac{p_1 v_1}{1-m} \left[\left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{1-m} - 1 \right]$$

Dall'equazione di stato si ottiene:

$$\int_{\Gamma} P dv = \frac{R}{1-m} (T_2 - T_1) = \frac{R}{1-m} \Delta T$$

Sostituendo nel primo principio:

$$q - \frac{R}{1-m} \Delta T = c_v \Delta T \rightarrow q = \left(\frac{R}{1-m} + c_v \right) \Delta T = c_v \left(\frac{\gamma - m}{1-m} \right) \Delta T$$

$$\text{poiché } c = c_v \left(\frac{\gamma - m}{1-m} \right)$$

$$\text{Risulta } q = c \Delta T$$

Nel caso del lavoro intermo avremmo:

$$e_i = \frac{1}{m-1} R (T_2 - T_1)$$

Si nota che per un'isoterma ($m=1$), il lavoro intermo sarebbe una forma $\frac{0}{0}$, quindi non si può usare questa relazione! Invece per un'isoterma, isocora, si trova il risultato corretto:

$$e_i = \frac{1}{m-1} R (T_2 - T_1), \text{ se } m \rightarrow \infty \text{ } e_i = 0 \text{ (ingatti e' isocora)}$$

$$\text{Questo implica } \frac{1}{m-1} R (T_2 - T_1) = \int p dV$$

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMOH

Il primo principio non dà misura di quanto energia sia possibile trasformare da una forma all'altra! Nemmeno il criterio di evoluzione delle trasformazioni che avvengono SPONTANEAMENTE in sistemi isolati.

ENUNCIATO DI KELVIN PLANCK

" " che trasformi tutto il calore ~~assorbito~~ da una sorgente, in lavoro.

Reversibilità e irreversibilità

Reversibili sono quelle trasformazioni che ripercorse in senso inverso, riportano l'universo termodinamico nelle medesime condizioni iniziali:

- un processo spontaneo diminuisce la possibilità di ottenere lavoro
- Per far avvenire il processo inverso serve un'azione esterna (energia), inoltre lascia una traccia.

Ciclo di Carnot:

È composto da 4 trasformazioni, è un modo IDEALE, ogni altro processo reversibile che operi le stesse trasformazioni

Rendimento del ciclo di Carnot:

$$\eta = 1 - \frac{|Q^-|}{Q^+} = 1 - \frac{T^-}{T^+} \rightarrow \frac{|Q^+|}{|Q^-|} = \frac{T^+}{T^-}$$

Il rapporto tra le due temperature termodinamiche è uguale al rapporto tra i calori scambiati da una macchina di Carnot operante tra le due temperature.

Disuguaglianza di Clausius

Per trasformazioni cicliche:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Se sommo le quantità di calore scambiate da una sorgente, avrò sempre risultati negativi o al più zero:

una sorgente a T_s è collegata ad una macchina reversibile che riceve calore

Q_s . La macchina è collegata ad un dispositivo che riceve calore da essa, a T variabile, che si espande e rilascia

Per le trasformazioni cicliche $\Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

$$\delta L_{Comb} = \delta L_{rev} + \delta L_D$$

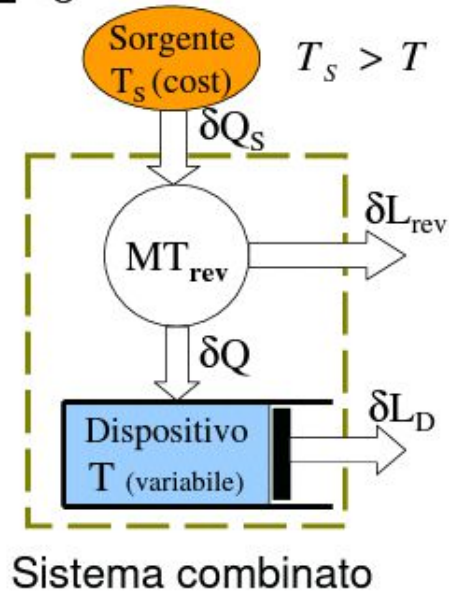
$$\delta Q_S - \delta L_{Comb} = dE_{Comb}$$

$$\frac{\delta Q_S}{T_S} = \frac{\delta Q}{T}; \quad \delta Q_S = \frac{\delta Q}{T} T_S$$

$$\delta L_{Comb} = \frac{\delta Q}{T} T_S - dE_{Comb}$$

$$L_{Comb} = T_S \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

(dall'enunciato di Kelvin-Planck)



13

ENTROPIA

Per una trasformazione internamente reversibile possiamo dire che:

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = 0$$

Il termine dell'integrale può essere considerato il differenziale esatto di una grandezza detta ENTROPIA TOTALE

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}, \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \left[\frac{\phi(t)}{T(t)} \right]_{rev} dt, \quad \frac{dS(t)}{dt} = \left[\frac{\phi(t)}{T(t)} \right]_{rev}$$

$$\Delta S = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = S_2 - S_1 \quad (\text{Solo processo rev})$$

Con un solo ingresso e uscita =

$$\Delta S = S_u - S_e = \frac{Q}{T} + S_{irr} \quad (\text{diviso per } G)$$

$$\text{con } S_{irr} = \frac{\Sigma_{irr}}{G}$$

Entropia del gas ideale

A differenza dell'energia interna, l'entropia è funzione di 2 variabili,

TEMPERATURA e VOLUME specifico. In

condizioni REVERSIBILI, per un sistema aperto, si può dire:

$$\left. \begin{aligned} \delta q - \delta e_t &= dR \\ \delta q - (-v dp) &= dR \\ \delta q + v dp &= c_p dT \end{aligned} \right\} \text{PRIMO PRINCIPIO (C. STAZIONARIE)}$$

$$dS = \frac{\delta q}{T} + dS_{irr} \quad (\text{perché siamo in cond. reversibili})$$

$$\delta q = T dS$$

$$T dS + v dp = c_p dT$$

$$dS + \frac{v}{T} dp = c_p \frac{dT}{T}$$

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - \frac{v}{T} dp = c_p \frac{dT}{T} - \frac{R dp}{P}$$

Integrando: $S = c_p \ln T - R \ln P + \text{cost}$

Calcolo della costante dalle cond. iniziali

POTENZIALI TERMODINAMICI

Sono grandezze scalari che permettono di identificare lo stato di un sistema; entalpia, entropia, energia interna sono potenziali termodinamici!

- una grandezza importante è l'ENERGIA LIBERA DI HELMHOLTZ, dal punto di vista CHIMICO:

$$f = u - Ts$$

È un potenziale termodinamico che ci dice quanto lavoro è estraibile da una reazione che avviene a TEMPERATURA e VOLUME COSTANTE!

- una sua omologa è l'ENERGIA LIBERA DI GIBBS, sempre per reazioni chimiche:

$$g = h - Ts$$

È un potenziale che dice la stessa cosa di prima, ma a PRESSIONE e TEMPERATURA COSTANTE. Questi potenziali servono a considerare il lavoro per reazioni

Dimostrare, in generale per differenziali esatti:

$$dz(x, y) = a(x, y) dx + b(x, y) dy$$

$$\left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_{x=\text{cost}} = \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_{y=\text{cost}} \quad \text{DIFFERENZIALE ESATTO}$$

Da questo principio matematico discendiamo le **EQUAZIONI DI MAXWELL:**

$$\text{I)} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{s=\text{cost}} = \left(-\frac{\partial p}{\partial s}\right)_{v=\text{cost}} \quad \text{Dall'energia interna}$$

$$\text{II)} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{s=\text{cost}} = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_{p=\text{cost}} \quad \text{Dall'entropia}$$

$$\text{III)} \left(-\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v=\text{cost}} = \left(-\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T=\text{cost}} \quad \text{Dall'em. di Helmholtz}$$

$$\text{IV)} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p=\text{cost}} = \left(-\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T=\text{cost}} \quad \text{Dall'em. di Gibbs}$$

• Si possono applicare queste equazioni per il calcolo del primo principio:

$$du(s, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv$$

$$dh(s, p) = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p ds + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s dp$$

In alcuni sistemi di coordinate,

Esattamente la derivata della temperatura.

Inoltre, poiché $Pv = RT \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}$ (GAS IDEALE
COME GIÀ
VISTO)
 $P = \frac{RT}{v}$

Seconda espressione dell'entropia

vista come $s(T, P)$

$$ds(T, P) = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP$$

↳ eq. Maxwell

$$ds(T, P) = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP$$

Inoltre, poiché è un gas ideale, si ha

di nuovo $Pv = RT \rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{T}$

Energia interna (espressione per OGNI SOSTANZA)

$$du(s, v) = T \left[c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \right] - P dv$$

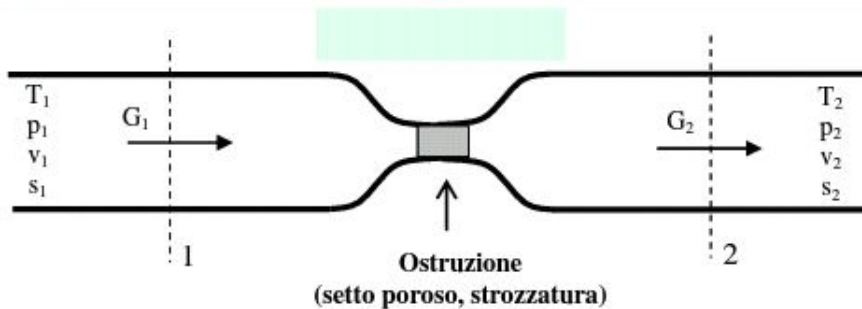
$$du(s, v) = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right] dv$$

Nel caso di GAS IDEALE:

$$du(s, v) = c_v dT + \left[T \frac{R}{v} - P \right] dv, \text{ poiché } T \frac{R}{v} = P!$$

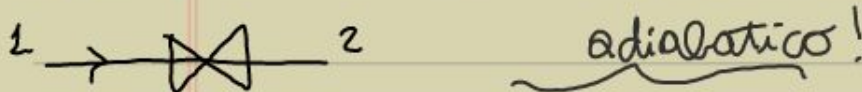
Di nuovo, per l'entropia, dipende solo dalla temperatura

APPLICAZIONE DI MAXWELL



Il sistema è caratterizzato da un fluido che scorre tra le posizioni 1 (ingresso) e 2 (uscita), in cui è osservata una diminuzione della sua pressione ($p_2 < p_1$) causata dalla presenza di un'ostruzione, senza che avvengano scambi di potenza tecnica ($W_t = 0$).

Schematicamente, si rappresenta come:



Si ipotizza $\phi = 0$, $W_o = 0$, funzionamento stazionario (NON C'È ACCUMULO, cioè che entra è uguale a ciò che esce).

$$\dot{\phi} - \dot{W}_t = \frac{d}{dt} [\mu + E_k + E_p + p_0 V] + \sum \pm G_j (h + e_c + e_p)_j$$

inoltre la trasformazione avviene ad entropia costante, $s_1 = s_2$.

Dall'equazione dell'energia cinetica:

come previsto, l'entropia cresce a causa dei fenomeni di irreversibilità.

Se non è scambiato calore e c'è variazione di entropia, SICURAMENTE deriva da fenomeni di irreversibilità.

Altrimenti, se è anche scambiato calore non è detto che sia irreversibile.

COMPORAMENTO DEL FLUIDO

- Per le sostanze a comportamento ideale, se $h_2 = h_1$, $\forall p_2 \neq p_1 \Rightarrow T_2 = T_1$ ogni isentalpica implica isothermicità, indipendentemente dalla pressione.
- Nel caso REALE, diversamente questo comportamento non vale! Ingatti alle ossidazioni della pressione, sempre nel caso isentalpico, la temperatura AUMENTA fino ad un massimo e poi DIMINUISCE.

usando le relazioni di Maxwell:

$$dh = c_p dT - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp \rightarrow \frac{dh}{dp} = c_p \frac{dT}{dp} - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right]$$

Poiché siamo ad entalpia costante:

$$c_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right]_h = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h =$$

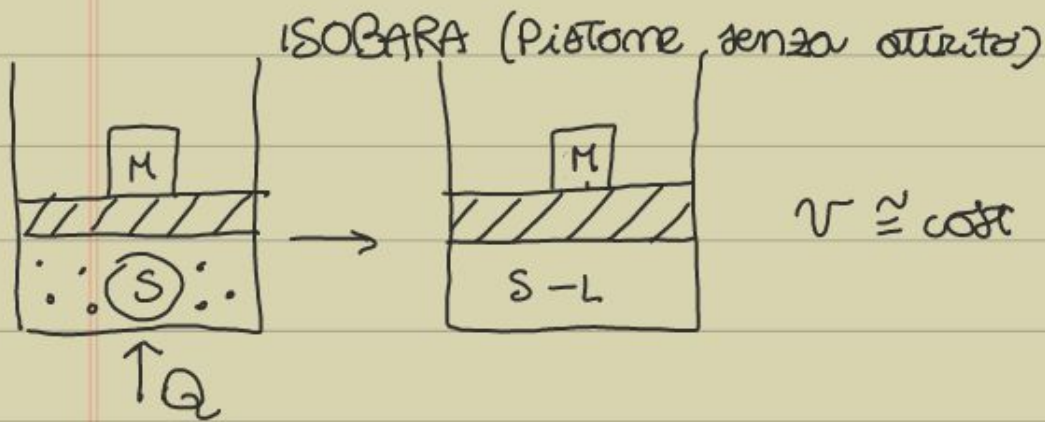
$$\frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right]_h$$

SOSTANZE PURE

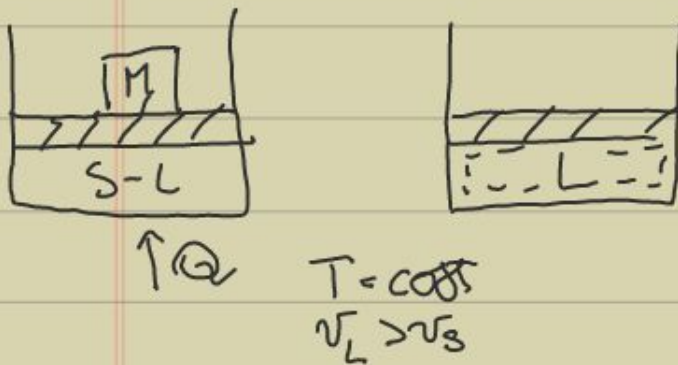
Sono composte da una sola specie chimica, la fase identifica una porzione di materia in cui la composizione e le caratteristiche fisiche sono omogenee. Se la fase è unica, lo è anche lo stato di aggregazione.

Due fasi distinte sono due solidi, un liquido e un solido... mentre una sola fase è un liquido e un solido in esso disciolto, e miscele di gas.

ipotizziamo ora una massa su
pistone, con della sostanza solida



Formando calore si arriva alla Transizione
di fase, ma fino ad allora il volume
è costante (fino alla produzione di
liquido)



Quando si fa la Transizione di fase
completa, si ha temperatura costante
e AUMENTO significativo di volume,
nel caso che anche la pressione sia
costante.

Diagramma dell'acqua

Nel passaggio da solido a liquido si nota una diminuzione di volume, infatti la DENSITA' del ghiaccio è minore di quella del liquido.

La curva a campana è detta CURVA LIMITE, sempre caratterizzata dai punti (R), (T), (C).

Regola delle fasi di Gibbs:

serve per determinare il numero di coordinate termodinamiche indipendenti:

$$GL = NC - NF + 2$$

NC = numero di componenti (=1 per sost. puro)

NF = numero di fasi presenti

$$GL = 3 - NF$$

Si nota che se sono presenti 2 fasi, $GL = 1$ e basta quindi una coordinata termodinamica per condurre il sistema.

In base ai GL :

- sinistra della curva inferiore, $GL = 2$
si dice liquido SOTTO RAFFREDDATO
- destra della curva superiore, $GL = 2$
si dice VAPORE SURRISCALDATO
- sulla curva limite $GL = 1$, si ha
SATURAZIONE

Titolo del vapore

Per intero della curva limite si trova il corrispondimento di fase della sostanza (da liquido a vapore), si può quindi sapere la proporzione tra le masse di liquido e quelle di vapore :

$$x_v = \frac{M_v}{M_l + M_v} \left(\frac{kg_v}{kg_{TOT}} \right) \text{ FRAZIONE, } 0 \leq x \leq 1$$

Ne deriva che la massa totale di 1 kg contiene $1 - x_v$ kg di liquido e x_v kg di vapore (se $x = 0$ solo liquido, se $x = 1$ solo vapore).

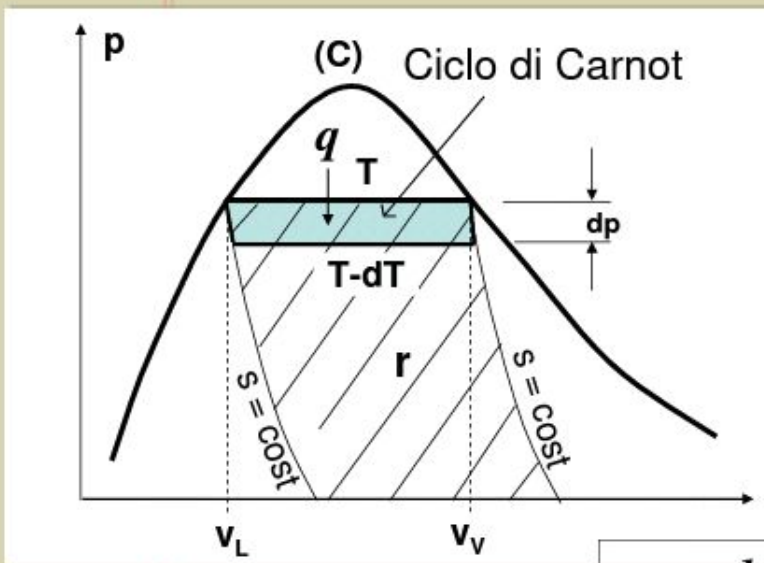
- Questa grandezza viene correlata dall'equazione di Clapeyron per il cambiamento di fase, partendo da un ciclo di Carnot infinitesimo:

due modi di scrivere il Rend.

$$\eta = 1 - \frac{T-dT}{T} = \frac{dT}{T}$$

$$\eta = \frac{se}{q} \approx \frac{dP(v_V - v_L)}{r} \rightarrow \begin{array}{l} \text{LAVORO SCAMBIATO NEL} \\ \text{CAMB. DI FASE} \\ \text{CALORE NECESSARIO} \end{array}$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dP(v_V - v_L)}{r} \Rightarrow r = \frac{dP}{dT} \cdot T \cdot (v_V - v_L)$$



rappresenta un'area!

Vapore d'acqua e gas ideale

Il vapore d'acqua ha comportamento ideale, per la CLIMATIZZAZIONE ad esempio, con $P_v < 10 \text{ kPa}$, invece per IMPIANTI A VAPORE ($P_v > 10 \text{ kPa}$) si devono usare le tabelle

MODELLO PER LE SOSTANZE REALI

Il gas reali deviano molto dal comportamento ideale in prossimità della saturazione e del punto critico, al crescere della PRESSIONE. La relazione tra le variabili è descritta dall'EQUAZIONE VIRIALE:

$$pV = RT \left(1 + \frac{A}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} \dots \right) = RTz$$

- Con z detto fattore di compressibilità, è funzione di TEMPERATURA e PRESSIONE, indica lo scostamento dal comportamento ideale.

gas, la risultante è NON NULLA vicino alle pareti diretta verso il centro, che tende ad "agglomerare" il gas.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

dove b è detto COVOLUME, valore sotto il quale il volume non può scendere! Come si calcola? Come detto, un'isoterma reale al punto critico fa un passo a tg. orizzontale:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = -\frac{R_c T_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = \frac{2R_c T_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0$$

$$P_c = \frac{R_c T_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2}$$

Dove tutto è calcolato con T_c e P_c il valore del punto critico, R_c è il valore della costante elastica in corrispondenza del punto critico.

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v-b}$$

Quindi possiamo scrivere l'energia interna:

$$du = c_v dT + \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} \right] dv = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$$

Integrando con costanti u_0, T_0, v_0 :

$$u - u_0 = c_v (T - T_0) - a \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right)$$

Integrando:

$$h - h_0 = c_p(T - T_0) - \frac{2a}{R} \left(\frac{P}{T} - \frac{P_0}{T_0} \right) + b(P - P_0)$$

dipende da a, b , temperatura e pressione

C_v e C_p per gas di Van der Waals

Poiché $c_p - c_v = R$, e $c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = c_v + R + \frac{2aP}{RT^2}$
 e $c_p - c_v = R + \frac{2aP}{RT^2}$

Si differenzia dal gas ideale per il termine con pressione e temperatura.

Entropia

Partendo da:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v-b} \rightarrow s - s_0 = c_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left(\frac{v-b}{v_0-b} \right)$$

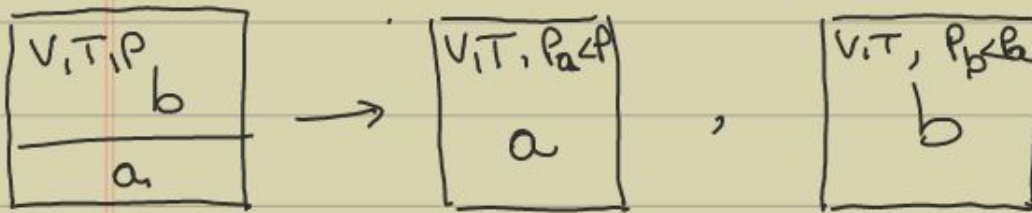
Si integra poi per $s = s_0$, $T = T_0$ e $v = v_0$

MISCELE DI GAS IDEALI

Non avvengono reazioni chimiche, le proprietà della miscela saranno deducibili dalle proprietà delle componenti, si utilizzano due modelli, per una miscela con N componenti che segue l'equazione di stato dei gas ideali:

MODELLO DI DALTON

Ognuno dei componenti è trattato come se occupasse da solo tutto il volume V della miscela alla sua stessa temperatura T :



$P_a + P_b = P$ somma delle P . parziali

MODELLO DI AMAGAT

Ogni componente è trattato come se fosse solo alla stessa temperatura T e alla pressione P ; cioè si riduce il

Calcolo della costante di elasticità della miscela:

$$R_j = \frac{R}{M_j}, \quad M_j = m_j \bar{M}_j, \quad M = m \bar{M}$$

$$\bar{M} = \frac{M}{m} = \frac{\sum M_j}{m} = \frac{\sum m_j \bar{M}_j}{m} = \sum_j \frac{m_j}{m} \bar{M}_j = \sum_j y_j \bar{M}_j$$

$$R = \frac{R}{\bar{M}} = \frac{R}{M} \cdot m = \frac{R}{M} \sum_j \frac{M_j}{\bar{M}_j} = \sum_j \frac{M_j}{M} \cdot \frac{R}{M_j} = \sum_j x_j R_j$$

Ne risulta la somma delle frazioni massiche per la somma delle costanti di elasticità, ricordando che:

$$M_j = m_j \bar{M}_j; \quad x_j = \frac{M_j}{M}$$

se il risultato che vogliamo è una frazione massica si usano pesi massici, se è una frazione molare si usano pesi molari.

Ad esempio per l'aria secca:

$$\bar{M} = 28,967 \text{ Kg/kmol}, \quad R = 287 \text{ J/kg.K}$$

poiché è composta prevalentemente da Azoto e Ossigeno, tutte molecole biatomiche.

MISCELE DI GAS E VAPORI

un certo gruppo di sostanze nella miscela non cambia fase (non condensabili) e un gruppo cambia fase (condensabile).
 Qual'è la misura che fa cambiare fase al vapore? La pressione di saturazione, determinata per una certa temperatura, e dipende anche dalla quantità di vapore presente

Psicrometria

studia le trasformazioni dell'aria umida, cioè la miscela di aria secca e vapore d'acqua (considerato come gas ideale)

$$\text{ARIA SECCA} \quad \bar{M}_a = 28,967 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \quad R = 287 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{kmol}}$$

Le grandezze fondamentali sono:

- UMIDITÀ SPECIFICA: in psicrometria si usa solo la quantità in massa della parte INCONDENSABILE (aria secca), quindi

$$x = \frac{M_v}{M_a} = \frac{P_v}{P_a} = \frac{v_a}{v} = \frac{P_a T}{P_v T} = \frac{\bar{M}_v}{M_a} \cdot \frac{P_v}{P_a} = 0,622 \frac{P_v}{P_a}$$

- **UMIDITÀ RELATIVA**: rapporto tra massa di vapore considerata e la massa di vapore in uno stesso volume in condizioni di saturazione alla stessa temperatura della miscela

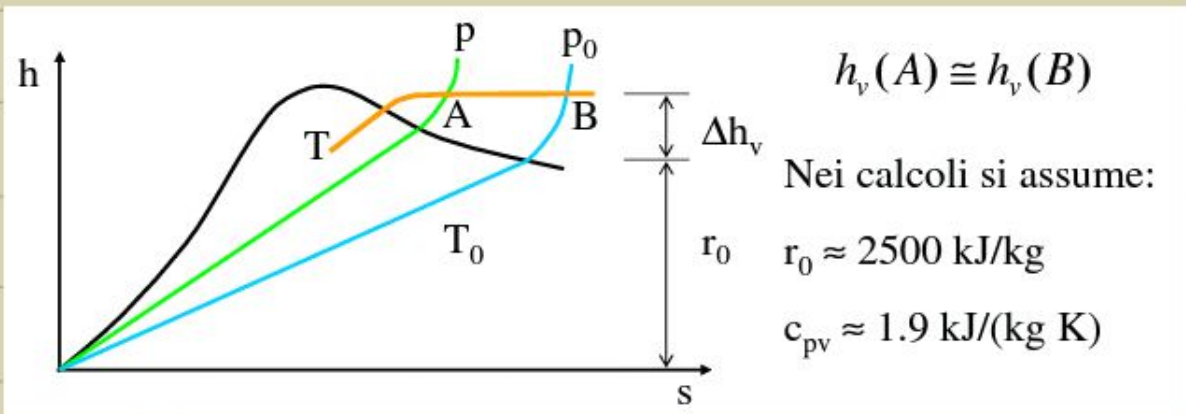
$$\varphi = \frac{M_v}{M_s} = \frac{P_v V}{R_v T} / \frac{P_s V}{R_v T} = \frac{P_v}{P_s} \cong \varphi$$

si può riscrivere quindi l'umidità specifica $x = 0,622 \frac{\varphi P_s}{P - \varphi P_s}$

Dalla conoscenza di temperatura e umidità relativa si può arrivare all'umidità SPECIFICA.

- **ENTALPIA SPECIFICA DELL'ARIA UMIDA**

$$h_{1+x} = \frac{H}{M_a} = \frac{h_a + h_v}{M_a} = \frac{M_a h_a}{M_a} + \frac{M_v h_v}{M_a} = h_a + x h_v$$



Temperature caratteristiche della miscela

- TEMPERATURA A BULBO SECCO : temperatura nello stato termodinamico in studio
- TEMPERATURA A BULBO UMIDO: temperatura a cui si porta l'acqua in uno scambiatore termico in cui l'aria viene caricata di umidità specifica con conseguente aggiunta di energia fornita dall'acqua riscaldata.
- TEMPERATURA DI RUGIADA : partendo da uno stato termodinamico, è la T a cui si porta una miscela, una volta raggiunta la saturazione isobara, ad umidità specifica costante.