



**Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino**

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO: 1284

ANNO: 2014

# **A P P U N T I**

STUDENTE: Genta

MATERIA: Termodinamica, 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.**

30/09/13

## I LEZIONE:

TERMODINAMICA  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Termodinamica} \\ \text{Trasmissione del calore} \end{array} \right.$

### SCOPI DELLA TERMODINAMICA:

Studiare fenomeni in cui sono implicati i concetti di calore (temperatura) e lavoro (forza), inoltre si occupa della conversione dell'energia da una forma ad un'altra.

Esistono dei modelli costituiti da equazioni che hanno come scopo l'unione delle diverse forme di energia e la loro conservazione.

### ENERGIA:

Ogni volta che due corpi interagiscono tra di loro avviene scambio di energia, ogni volta che si cerca di osservare qualche interazione si influenza l'interazione stessa, interagendo a sua volta.

L'energia causa l'interazione ed è l'effetto che questa è avvenuta.

### IL CRITERIO CLASSICO:

La termodinamica qui affrontata si basa sul criterio classico, basato sull'approccio macroscopico e non statistico di tipo microscopico. Viene assunta l'ipotesi del continuo: in modo tale da poter usare strumenti matematici come le derivate. Vengono anche assunte regole comportamentali per ogni sostanza (anche per quelle non ideali). Si assume in fine l'ipotesi di omogeneità spaziale, anche se ciò comporta un errore.

Si può suddividere un sistema in sottosistemi in modo tale da ottenere più dettagli, mantenendo per ogni sottosistema l'omogeneità spaziale.

### DEFINIZIONI:

COMPONENTE (CORPO): generico oggetto costituito da una certa quantità di materia sul quale è possibile effettuare delle misure, ogni componente ha delle sue caratteristiche;

SISTEMA: oggetto sul quale si applicano i modelli sviluppati in teoria, può essere costituito da uno o più componenti;

SUPERFICIE DI CONTROLLO: superficie chiusa che racchiude al suo interno tutti i componenti del sistema, costituisce il confine del sistema. Bisogna studiare cosa



- TERNICO → non avvengono scambi di calore;
- ELETTRICO → non vi sono moti relativi di cariche;
- CHIMICO → non avvengono reazioni chimiche o fenomeni di diffusione, questi ultimi sono basati sulle differenze di concentrazione, ciò è molto complicato, solitamente ci si riferisce ad equilibrio chimico come non presenza di reazioni chimiche.

Tutta la termodinamica si basa sullo studio di stati di equilibrio, si parte da uno stato di equilibrio e si arriva ad un altro.

EQUILIBRIO TERMODINAMICO ⇒ PRESENZA SIMULTANEA DI TUTTI GLI EQUILIBRI

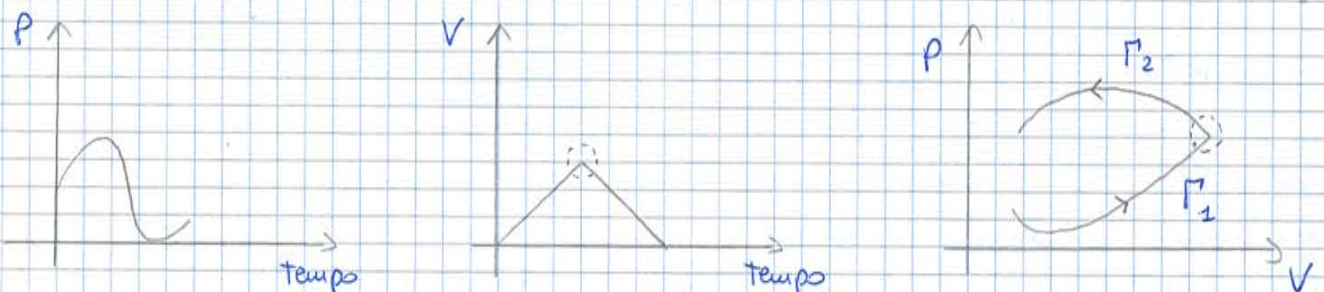
### EVOLUZIONE DI UN SISTEMA

PROCESSO: si segue l'evoluzione nel tempo di una variabile, ogni variabile ha un suo diagramma con in asisse il tempo e in ordinata la variabile;

TRASFORMAZIONE: curve che descrive l'evoluzione del sistema nello spazio degli stati. Si associa ad ogni istante di tempo i valori di due variabili e si ottiene un diagramma in cui viene escluso il tempo e vengono messe in relazione le grandezze. Ogni stato rappresenta una coppia di valori per istante di tempo. La trasformazione si indica con  $\Gamma$ .

PROCESSO COMPOSTO: successione di più processi anche distanziati nel tempo, la trasformazione è composta da una linea continua.

PROCESSO CICLICO: la trasformazione è rappresentata da una linea chiusa in cui lo stato iniziale coincide con quello finale, è una ripetizione identica dello stesso processo.



Un processo è caratterizzato dalle sue linee di trasformazione diretta ( $A \rightarrow B$ ) e dalle sue inverse ( $B \rightarrow A$ ). La trasformazione inversa è punamente teorica.



possono succedere due cose:

- se le superfici sono adiabatiche i due sistemi non cambiano;
- se le superfici sono diatermiche i due sistemi modificano lo stato termodinamico.

Dopo un certo tempo i due sistemi raggiungono l'EQUILIBRIO TERMICO. In questo caso i due sistemi hanno lo stesso livello termico e quindi la stessa temperatura.

### PRINCIPIO ZERO (1831)

"Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sistema sono in equilibrio termico tra loro."

Tutti i sistemi in equilibrio termico hanno la stessa temperatura.

### TERMOMETRO

La temperatura è la grandezza termodinamica misurato dal termometro. Bisogna però introdurre una scala, che non può essere arbitraria.

Il termometro è definito come sistema termodinamico in equilibrio termico con un altro sistema, che consente di associare al livello termico raggiunto un numero corrispondente alla temperatura. Per costruire un termometro occorre individuare le variabili indipendenti dello stato termodinamico. Conviene poi mantenerle costanti tutte tranne la VARIABILE TERMOMETRICA.

TERMOMETRO A BULBO: costituito da un'ampolla contenente una sostanza che varia volume in base alla temperatura dell'oggetto con cui è messo in contatto. È presente una scala graduata ed è necessaria la conoscenza delle proprietà del metallo. Il livello corretto è quello del menisco. Si potrebbe anche misurare la pressione dei vapori della sostanza presente nell'ampolla. Quindi le variabili termometriche sono la pressione del gas e il livello del liquido, si studia generalmente una sola variabile supponendo che l'altra non vari.

TERMOCOPPIA: ci sono due metalli che al variare della temperatura generano un movimento di cariche elettriche, si misura la forza elettromotrice.

TERMORESISTENZA: per effetto della variazione di temperatura varia la sua resistenza elettrica, sono quelli utilizzati oggi al posto di quelli a bulbo. Si misura la tensione  $\sigma$  dei fili o la resistenza elettrica.

TERMOMETRO A GAS: non è comune, ci vuole un criterio fondato sulla fisica, il gas deve essere inerte. Esiste un modello chiamato modello



## IL CALORE

CALORIMETRO DI BUNSEN

Il calore (o energia termica) non è una proprietà ma un'azione.

La misura è realizzata con uno strumento chiamato CALORIMETRO.

È corretto parlare di calore quando avviene uno scambio di energia tra due corpi. Il calore è una grandezza di scambio  $\Rightarrow$  dipende dalla trasformazione. Il passaggio di calore è dato da una differenza di temperatura. La misura del calore avviene misurando la quantità di ghiaccio fusa per effetto del calore ceduto dallo strumento in misura.

Il FLUSSO TERMICO (o potenza termica) misura la rapidità con il quale il sistema scambia calore. Le quantità di calore si indicano con  $Q$  maiuscolo, con le lettere minuscole si indicano grandezze specifiche, quantitative di una massa, per unità di volume, per unità di superficie.

Il flusso termico e il calore sono legati da:

$$\dot{\Phi}(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{Q(P)}{\Delta t} \quad \Rightarrow \quad Q(P) = \int_{t_1}^{t_2} \dot{\Phi}(t) dt \quad \text{dipende del tempo}$$

questa non è la derivata del calore rispetto al tempo, ciò non si può fare poiché il calore non è una grandezza di stato e quindi non ammette un differenziale esatto.

Il flusso termico è quindi la quantità di calore scambiata in un intervallo piccolissimo.

~~$\dot{\Phi}(t) = \dot{Q}(P)$~~  NON HA SENSO!

Passando dal dominio del tempo al dominio degli stati:

$$Q(\Gamma) = \int_{\Gamma} \delta Q \quad \text{integrale di linea}$$

diff. non esatto non dipende solo dagli estremi ma da tutto il percorso  $\Gamma$

Il calore e il flusso termico sono POSITIVI quando il sistema lo riceve.

Il calore e il flusso termico sono NEGATIVI quando il sistema li cede.





$$-L_{SE}^s(P) = L_{ES}^s(P) + L_{AE}(P)$$

$$-W_{SE}^s(t) = W_{ES}^s(t) + W_{AE}(t)$$

Comporre un termine in più, che si oppone sempre alle parti in cui non c'è scorrimento, va sempre a svantaggio, si ottiene meno rispetto a quello che si dà.

## FORZE DI TIPO CONCENTRATO

### POTENZA ISTANTANEA

$$W_{ES}^s(t) = \vec{F}_{ES}^s(t) \times \vec{w}(t) \quad \text{prodotto scalare tra forza e velocità}$$

### LAVORO SCAMBIATO

$$L_{ES}^s(P) = \int_{\Delta t} \vec{F}_{ES}^s(t) \times \vec{w}(t) dt = \int_S \vec{F}_{ES}^s(t) \times d\vec{s}$$

↓ integrale definito      ↓ integrale di linea

S = traiettoria  
 $\Delta t$  = intervallo di tempo

## FORZE DI TIPO DISTRIBUITO

$$\vec{F}_{ES}^s(t) = \int_{A(t)} p_e(t) \cdot \vec{n} dA$$

La forza può non essere omogenea su tutta la superficie.

La pressione è una forza per unità di superficie in cui la forza è normale alla superficie.

Se la pressione è uniforme sulla superficie:

$$\vec{F}_{ES}^s(t) = p_e(t) \cdot \int_{A(t)} \vec{n} dA = p_e(t) \cdot A(t)$$

### POTENZA ISTANTANEA

$$W_{ES}^s(t) = p_e(t) \cdot \int_{A(t)} \vec{w}(t) \times \vec{n} \cdot dA = p_e(t) \cdot \frac{dV_e(t)}{dt}$$

variazione nel tempo del volume esterno

Non è detto che la velocità coincida con la normale alla superficie  
 $\Rightarrow$  ricomporre il prodotto scalare.

### LAVORO SCAMBIATO

$$L_{ES}^s(P) = \int_{\Delta t} p_e(t) \cdot \frac{dV_e(t)}{dt} \cdot dt \quad \left( L(P) = \int_{\Delta t} W(t) dt \right)$$



Se la massa è costante:

$$W_{se}^d(t) = \pi p \frac{dz(t)}{dt}$$

$$L_{se}^d(P) = \pi p \Delta z$$

### FORZE INTERNE

Se la superficie di controllo è rigida, le forze interne sono in equilibrio, quindi hanno risultante nulla.

Le sollecitazioni discusse precedentemente (forze esterne) hanno conseguenze all'interno del sistema (forze interne), se la superficie è mobile. Se la sup. di controllo è mobile le forze interne scambiano lavoro con l'esterno. Il lavoro viene detto LAVORO INTERNO.

$$W_i(t) = p(t) \cdot \frac{dV(t)}{dt}$$

$$L_i(P) = \int_{t_1}^{t_2} p(t) \cdot \frac{dV(t)}{dt} dt$$

In questo caso non si può considerare la pressione interna costante. Ad esempio gonfiando un palloncino la pressione interna varia molto, ma la pressione esterna della stanza si può considerare ragionevolmente costante.

Si può scrivere un integrale in cui la pressione è funzione di altre grandezze.

$$L_i^{id}(P) = \int_{\Gamma} p(T; V) dV \quad \text{LAVORO INTERNO IN CONDIZIONI IDEALI}$$

Bisogna conoscere la linea di trasformazione.

Se la sostanza è viscosa, ovvero se le molecole c'è attrito bisogna considerare un attrito interno:

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

$$L_i(P) = L_i^{id}(P) - L_{ai}(P)$$

↙  
componente utile  
chiamata ideale

↘  
componente dissipativa  
dovuta all'attrito interno  
della materia che si deforma



Quindi si può scrivere:

$$W_i^{id}(t) = W_t(t) + W_o(t) + W_a(t) + \frac{d\bar{E}_p}{dt} + \frac{d\bar{E}_c}{dt} \quad (1)$$

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

oppure:

$$W_i(t) = W_t(t) + W_o(t) + \frac{dE_p}{dt} + \frac{dE_c}{dt}$$

$$L_i(P) = L_t(P) + L_o(P) + \Delta E_p + \Delta E_c$$

07/10/13

### III LEZIONE:

Nel primo caso a sinistra c'è il termine ideale, a destra dell'uguale c'è il lavoro tecnico cioè il lavoro utile; il pedice 0 è legato all'ambiente esterno in quanto l'ambiente interno va in parte a deformare l'ambiente esterno, la pressione in gioco è quella dell'ambiente esterno mentre la variazione di volume è del sistema; il terzo termine include tutte le azioni dissipative, sia interne che esterne, ed è sempre positivo al massimo zero nel caso ideale.

$\Delta E_p$  e  $\Delta E_c$  sono le differenze tra istante finale e istante iniziale di energia potenziale e energia cinetica.

Nel caso invece della potenza si ha  $\frac{dE_p}{dt}$  e  $\frac{dE_c}{dt}$  che indicano le variazioni istantanee di grandezze che ammettono potenziale, cioè sono grandezze di stato.

Le grandezze di scambio, come il lavoro, non ammettono  $\Delta$  poiché dipendono dal percorso e non ammettono potenziale.

Tutte le grandezze possono essere specifiche ovvero per unità di massa:

$$e_i = e_t + e_o + \Delta e_c + \Delta e_p$$

$$e_i = e_i^{id} - e_a \quad \text{si misurano in } \frac{J}{kg}$$

$$e_i^{id} = \int_{\tau} p(T; \sigma) d\sigma \quad \downarrow \text{ volume per unità di massa}$$

In questo caso le grandezze si indicano con la lettera minuscola.



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



applico il primo principio

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

Analogamente per il percorso chiuso  $\Gamma_2 + \Gamma_3$ :

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

$$\oint \delta Q = \int_{\Gamma_2} \delta Q + \int_{\Gamma_3} \delta Q$$



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

Dai due percorsi:

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

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

Sottraendo membro a membro e riordinando si ottiene:

$$\int_{\Gamma_1} (\delta Q - \delta L_{se}) = \int_{\Gamma_2} (\delta Q - \delta L_{se}) = \Delta E$$

$\Rightarrow$  la differenza tra calore e lavoro non dipende dal percorso ma dipende solo dagli estremi da cui si evolvono i percorsi

Detto ciò queste quantità deve produrre una grandezza che non dipende dal percorso quindi una grandezza di stato ( $E$ ).

Per qualunque trasformazione  $\Gamma$  tra due stati generici non coincidenti:

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

$$Q - L_{se} = \Delta E$$

$\Gamma$  non è una linea chiusa se  $\Gamma$  fosse chiusa  $Q = L_{se}$ .

$E$  individua un potenziale chiamata **ENERGIA TOTALE DEL SISTEMA**



Infatti:

$$U_B = \hat{U}_B + U_0$$

$$U_A = \hat{U}_A + U_0$$

$$\Rightarrow \Delta U = U_B - U_A = \hat{U}_B - \hat{U}_A$$

I valori puntuali delle grandezze di stato dipendono dalle condizioni di riferimento, nelle differenze invece non dipendono da ciò, ovviamente se il riferimento è lo stesso.

Per il PRINCIPIO si può scrivere:

$$\dot{\Phi}(t) - \dot{W}_1(t) = \frac{d\bar{E}(t)}{dt} - \frac{d\bar{E}_c(t)}{dt} = \frac{dU(t)}{dt} \quad \text{in termini di potenza}$$

Oppure con riferimento alla massa:

$$q - e_i = \Delta e - \Delta e_c = \Delta u \quad \text{grandezze specifiche J/kg}$$

All'interno di  $e_i$  sono comprese tutte le forme di energia.

Si considerano solo le forze conservative, ma volendo si possono introdurre anche quelle non conservative come forze a distanza.

### SISTEMI APERTI (A DEFLUSSO)

Lo scambio di massa non è incluso in modo evidente all'interno del primo principio.

I sistemi aperti sono sistemi percorsi da fluidi che attraversano la superficie di controllo, scambiando calore e lavoro con l'esterno. Tra questi sistemi ci sono le macchine termiche a fluido.

Rispetto ai sistemi chiusi, occorre conoscere le condizioni di moto e lo stato termodinamico dei fluidi che attraversano la superficie di controllo.

Ci sono due possibili approcci quello lagrangiano o quello euleriano.

Il sistema LANGRANGIANO stabilisce un sistema di riferimento fisso da cui si osserva il sistema.

L'approccio EULERIANO invece pone il sistema di riferimento sulla particella del sistema.

Affinché una sostanza defluisca attraverso una superficie è necessaria un'energia meccanica.

La portata in massa si indica con  $G$  [kg/s]: flusso di massa che



Se la portata in massa è costante, si ha che quella in entrata è uguale alla portata in massa d'uscita. Questo non significa che la portata in volume rimane anch'essa costante poiché essa dipende dalla densità (che può variare con la temperatura).

La portata in massa si conserva, quella in volume no!

Nel caso della massa  $M$ , per la sua conservazione la derivata materiale è nulla. Tutte le grandezze che si conservano hanno derivata materiale rispetto al tempo nulla.

In questo caso, della massa, il valore specifico  $x$  è unitario ( $x = \frac{M}{M}$ ).

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

In condizioni stazionarie, la portata in massa non varia

$$\Rightarrow \left[ \sum_{j=1}^N \pm G_j \right]_{S_c} = 0 \quad \text{poiché non ci sono variazioni di volume}$$

### DERIVATE MATERIALI PER ALTRE GRANDEZZE ESTENSIVE:

ENERGIA POTENZIALE: 
$$\frac{d\bar{E}_p}{dt} = \left[ \frac{d\bar{E}_p}{dt} \right]_{V_c} + \left[ \sum_{j=1}^N \pm G_j e_{p,j} \right]_{S_c}$$

ENERGIA CINETICA: 
$$\frac{d\bar{E}_c}{dt} = \left[ \frac{d\bar{E}_c}{dt} \right]_{V_c} + \left[ \sum_{j=1}^N \pm G_j e_{c,j} \right]_{S_c}$$

ENERGIA INTERNA: 
$$\frac{dU}{dt} = \left[ \frac{dU}{dt} \right]_{V_c} + \left[ \sum_{j=1}^N \pm G_j u_j \right]_{S_c}$$

### CONSIDERAZIONI SULLA CONSERVAZIONE DELLA MASSA

Per capire se si è in condizioni stazionarie bisogna guardare se la sommatoria di  $G$  è nulla.

Inoltre nel caso in cui ci sia una sola portata in ingresso:

$$-G_e = \left[ - \frac{dM(t)}{dt} \right]_{V_c}$$

$\Rightarrow$  solo in questo caso  $G$  è la derivata della massa contenuta nel volume

Lo stesso ragionamento vale per 1 portata in uscita.



positivo.

$$G_j = \rho_j A_j w_j \Rightarrow W_{sp} = \pm \rho_j \frac{G_j}{\rho_j} = \pm G_j (pv)_j$$

### EQUAZIONE DELL'ENERGIA CINETICA PER SISTEMI CON DEFLUSSO

Considerando il contributo dovuto allo spostamento del fluido, in termini di potenza risulta:

$$W_i(t) = W_t(t) + W_{sp}(t) + W_o(t) + \frac{dE_c(t)}{dt} + \frac{dE_p(t)}{dt}$$

oppure sostituendo con  $W_{sp}$ :

$$W_i(t) = W_t(t) + \sum_{j=1}^n \pm (pv)_j G_j + W_o(t) + \frac{dE_c(t)}{dt} + \frac{dE_p(t)}{dt}$$

Ricondando che la potenza  $W_i$  dovuta alle forze interne può essere scritta come:

$$W_i = p \frac{dV}{dt} - W_a$$

e che:

$$\sum_{j=1}^n \pm (pv)_j G_j = \frac{d(pv)}{dt} = V \frac{dp}{dt} + p \frac{dV}{dt}$$

Sostituendo si ottiene:

$$\underbrace{p \frac{dV}{dt} - W_a}_{W_i} = W_t + W_o + \underbrace{V \frac{dp}{dt} + p \frac{dV}{dt}}_{W_{sp}} + \frac{dE_c}{dt} + \frac{dE_p}{dt}$$

oppure:

$$W_t + W_o + \frac{dE_c}{dt} + \frac{dE_p}{dt} + W_a + V \frac{dp}{dt} = 0$$

Integrando tra due generici istanti di tempo e conoscendo le variazioni di volume e pressione nel tempo si ottiene:

$$L_t + L_o + \Delta E_c + \Delta E_p + L_a + \int_{t_1}^{t_2} \left[ V(t) \frac{dp(t)}{dt} \right] dt = 0$$

Tuttavia spesso non si conoscono le variazioni nel tempo di  $V$  e  $p$

$$\Rightarrow \int_V V dp = \int_{t_1}^{t_2} \left[ V(t) \frac{dp(t)}{dt} \right] dt$$



Le due scritte  $L_i^{id}$  e  $L_t^{id}$  sono collegate tra loro attraverso il lavoro di spostamento, infatti integrando per parti si ottiene:

$$\int_p p dV = - \int_p V dp + pV$$

## I PRINCIPIO PER SISTEMI APERTI

In termini di potenza, per una generica trasformazione, si ha:

$$\dot{\Phi}(t) - \dot{W}_t(t) = \frac{dU(t)}{dt}$$

Sostituendo l'espressione dell'energia cinetica:

$$\dot{\Phi} - \left[ \dot{W}_t + \sum_{j=1}^N \dot{z} (pv)_j G_j + \dot{W}_0 + \frac{dE_c}{dt} + \frac{dE_p}{dt} \right] = \frac{dU}{dt}$$

$$\Rightarrow \dot{W}_0 = \rho_0 \frac{dV}{dt}$$

se la variazione di volume è nulla  $\dot{W}_0 = 0$ , il sistema è rigido.

Tenendo conto della derivata materiale delle grandezze estensive si ottiene:

$$\dot{\Phi} - \dot{W}_t = \frac{d}{dt} [U + E_c + E_p + \rho_0 V]_{V_c} + \sum_{j=1}^N \dot{z} G_j (\mu + pv + e_p + e_c)_j$$

Se il sistema è in condizioni stazionarie il primo termine  $\left( \frac{d}{dt} [\dots] \right)$  è nullo. Se il sistema è rigido  $V(t) = \text{cost} \Rightarrow dV(t)/dt = 0$ .

Il secondo termine riguarda esclusivamente i flussi di massa attraverso la superficie, quindi è legato ai sistemi aperti.

## ENTALPIA SPECIFICA

Ogni sistema è caratterizzato da un'entalpia e da un'energia interna, sono delle proprietà che dipendono dallo stato termodinamico, sono grandezze di stato e necessitano di una condizione di riferimento.

L'entalpia specifica è data da:

$$h = \mu + pv$$

Solitamente come riferimento viene preso il livello al di sotto del quale non si può andare e per comodità si può prendere valore 0.



$$c = \frac{dq}{dT} \quad \text{non è una derivata}$$

## EQUAZIONI DI STATO

Stabiliscono il legame tra le grandezze termodinamiche.

Indicando con  $y$  la variabile dipendente e con  $X$  l'insieme delle variabili indipendenti, hanno strutture di questo tipo:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_m)$$

## EQUAZIONE DI STATO DEL GAS IDEALE

Il gas ideale è molto importante nelle applicazioni termodinamiche, è una sostanza che non esiste in natura ma viene fatto riferimento

ad esso per tutti i fluidi in fase gassosa.

La sua equazione di stato è:

$$p\bar{v} = \bar{R}T$$

$T$  = temperatura termodinamica (K)

$p$  = pressione (Pa)

$\bar{v}$  = volume molare ( $\text{m}^3/\text{kmol}$ )

$\bar{R}$  = costante universale,  $8314,3 \left( \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right)$ , uguale per tutti i gas ideali

Le grandezze che dipendono dalle mole si indicano con le trattine sopra.

Indicando con  $\bar{M}$  ( $\text{kg}/\text{kmol}$ ) la massa molare si ricava il volume specifico:

$$v = \bar{v} / \bar{M}$$

Dividendo ambo i membri per la massa molare risulta:

$$pv = \frac{\bar{R}}{\bar{M}} T = \underset{\substack{\downarrow \\ R = \frac{\bar{R}}{\bar{M}}}}{RT} = \text{costante di elasticità del gas} \left( \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right)$$

dipende dal tipo di gas

volume specifico  $\neq$  volume totale

Se si vuole il volume totale si può moltiplicare per la massa  $m$  o per il numero di moli  $n$ .



Per una sostanza ideale si stabilisce che, non dipendendo da pressione e volume, i calori specifici possono essere definiti con differenziali totali:

$$du = c_v(T) dT$$

$$dh = c_p(T) dT$$

In questa ipotesi, ovvero i valori utilizzati siano quelli medi nell'intervallo operativo di temperatura, integrando le equazioni di  $du$  e  $dh$  si ha:

$$u = u_0 + c_v (T - T_0)$$

$$h = h_0 + c_p (T - T_0)$$

$u_0, h_0$  sono i valori di riferimento a  $T_0$

per noi sono  $\phi$

In base alla definizione di entalpia si ottiene:

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

Per un gas ideale  $d(pv) = R dT$

$$\Rightarrow c_p dT = c_v dT + R dT$$

Si ottiene la relazione tra  $c_p$  e  $c_v$ :

$$c_p = c_v + R$$

Normalmente si conosce il valore di  $\gamma$ ,  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$  e si può calcolare:

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$c_p = \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1}$$

Dalla Teoria cinetica dei gas si conosce  $\gamma$ :

molecola	$\gamma$
monatomica	$5/3 = 1,6$
biatomica	$7/5 = 1,4$
triatomica	$4/3 = 1,3$

Queste sono approssimazioni

Nota la massa molare e il tipo di molecola si riescono a determinare  $c_p$  e  $c_v$ .

### TRASFORMAZIONI DI UN GAS IDEALE

Si vuole calcolare il calore o il lavoro scambiati da un gas ideale durante una trasformazione nota.



## TRASFORMAZIONE ISOBARA ( $p = \text{cost}$ )

SISTEMA CHIUSO:

$$q - \int_p p dv = \Delta u = c_v \Delta T$$

$$q - p(v_2 - v_1) = c_v(T_2 - T_1)$$

Per l'equazione di stato  $pv = RT$ :

$$\frac{v}{T} = \text{cost} \Rightarrow \frac{R}{p} = \frac{v_2}{T_2} = \frac{v_1}{T_1}$$

$$\Rightarrow q = c_v(T_2 - T_1) + p\left(\frac{R}{p}T_2 - \frac{R}{p}T_1\right) = (c_v + R)(T_2 - T_1) = c_p \Delta T$$

SISTEMA APERTO:

$$q + \int_p v dp = \Delta h = c_p \Delta T \quad dp = 0 \quad (p = \text{cost})$$

$$\Rightarrow q = c_p \Delta T$$

In entrambi i sistemi  $q = c_p \Delta T$

## TRASFORMAZIONE ISOTERMA ( $T = \text{cost}$ )

SISTEMA CHIUSO:

$$q - e_i = \Delta u = c_v \Delta T = 0 \quad \Rightarrow \quad q = e_i$$

SISTEMA APERTO

$$q - e_t = \Delta h = c_p \Delta T = 0 \quad \Rightarrow \quad q = e_t$$

$$e_i = \int_p p dv = \int_p RT \frac{dv}{v} = RT \int_1^2 \frac{dv}{v} = RT \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = -RT \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

$p v = RT = \text{cost}$

$$e_t = -\int_p v dp = -RT \int_1^2 \frac{dp}{p} = -RT \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = RT \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

Se la trasformazione è isoterma  $e_i = e_t$  (in valore e segno)

Questo perché  $e_{sp} = 0$  poiché  $p v = \text{cost}$ .

Il lavoro delle forze interne coincide con il lavoro tecnico.



Se si considerasse un'isocora nel diagramma si avrebbe una linea verticale  $\Rightarrow$  l'area sottesa sarebbe un rettangolo proiettato sull'asse delle ordinate.

Se invece si trattasse di un'isobara nel diagramma si avrebbe una linea orizzontale  $\Rightarrow$  l'area sottesa sarebbe un rettangolo proiettato sull'asse delle ascisse.

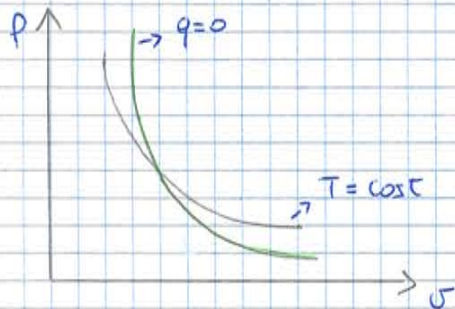
## TRASFORMAZIONE ADIABATICA ( $\Gamma: "q=0" ?$ )

S. CHIUSO

$$q - e_i = \Delta u \quad \Rightarrow \quad e_i = -\Delta u = -c_v(T_2 - T_1)$$

S. APERTO

$$q - e_t = \Delta h \quad \Rightarrow \quad e_t = -\Delta h = -c_p(T_2 - T_1)$$



È una trasformazione più ripida  $\Rightarrow$  l'area sottesa rispetto all'asse delle pressioni è più grande a parità di intervallo rispetto a quella proiettata sull'asse delle ascisse.

## TRASFORMAZIONE ADIABATICA DI UN SISTEMA APERTO (per sistema chiuso) vedi slide 33

$$\delta q - \delta e_t = dh = c_p dT \quad \Rightarrow \quad \delta e_t = -c_p dT$$

$$-(-v dp) = c_p dT \quad \Rightarrow \quad v dp = c_p dT$$

Essendo un gas ideale  $\rightarrow p v = R T$

$$p dv + v dp = R dT$$

$$\Rightarrow dT = \frac{p dv + v dp}{c_p - c_v}$$

$$v dp = c_p \frac{p dv + v dp}{c_p - c_v}$$

$$c_p v dp - c_v v dp = c_p p dv + c_p v dp$$

$$-v dp = \gamma p dv \quad \Rightarrow \quad -\frac{dp}{p} = \gamma \frac{dv}{v}$$

$$\text{Integrando} \Rightarrow -\ln p = \gamma \ln v + \text{cost}$$

$$-\ln p = \ln v^\gamma + \text{cost}$$



## LAVORO TECNICO LUNGO UNA POLITROPICA

$$l_t = - \int v dp$$

$\Gamma: p v^m = \text{cost}$

La trasformazione va da 1  $\rightarrow$  2  $\Rightarrow p_1 v_1^m = p_2 v_2^m$   
 qualunque altro valore compreso tra lo stato 1 e lo stato 2 è costante e uguale a quelli negli estremi:

$$p v^m = p_1 v_1^m \rightarrow v = \left( \frac{p_1 v_1^m}{p} \right)^{\frac{1}{m}}$$

$$-l_t = \int_1^2 \left( p_1^{\frac{1}{m}} v_1 \cdot p^{-\frac{1}{m}} \right) dp = \underbrace{p_1^{\frac{1}{m}} v_1}_{\text{valori costanti}} \left[ \frac{p^{(1-\frac{1}{m})}}{(1-\frac{1}{m})} \right]_1^2 = \frac{m}{m-1} p_1 v_1 \left[ \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right]$$

$$T_1 p_1^{\frac{1-m}{m}} = T_2 p_2^{\frac{1-m}{m}} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{m-1}{m}}$$

$$\Rightarrow -l_t = \frac{m}{m-1} \underbrace{p_1 v_1}_{RT_1} \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = \frac{m}{m-1} R (T_2 - T_1) \quad - \int_{\Gamma} v dp$$

$$l_i = - \frac{1}{m-1} R (T_2 - T_1) \quad \int_{\Gamma} p dv$$

Nel caso di  $m=1$  vengono due forme indeterminate, infatti per  $m=1$  (trasformazione isoterma)  $l_i = l_t$ .

$m=0$  ISOBARA  $\rightarrow l_t = 0$

$m \rightarrow \infty$  ISOCORA  $\rightarrow l_i = 0$

## CALORE SCAMBIATO LUNGO UNA POLITROPICA (con $\gamma$ costante)

Per un sistema chiuso:  $q - \int_{\Gamma} p dv = \Delta u = c_v \Delta T$  (vale anche per s. aperti)

Tra due stati 1-2 il lavoro scambiato è:

$$p v^m = \text{cost} \Rightarrow p v^m = p_1 v_1^m \rightarrow \int_{\Gamma} p dv = p_1 v_1^m \int_1^2 \frac{dv}{v^m} = \frac{p_1 v_1}{1-m} \left[ \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{1-m} - 1 \right]$$

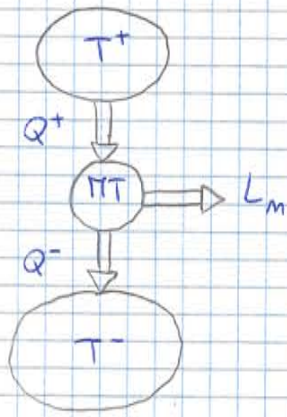
sapendo che:  $p_1 v_1 = RT_1 \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{1-m} \Rightarrow \int_{\Gamma} p dv = \frac{R}{1-m} (T_2 - T_1)$

Sostituendo nel primo principio:  $q - \frac{R}{1-m} \Delta T = c_v \Delta T$

$$\rightarrow q = \left( \frac{c_p - c_v}{1-m} + c_v \right) \Delta T = c_v \left( \frac{1-m}{1-m} \right) \Delta T \Rightarrow q = c \Delta T$$

$m = \frac{c_p - c}{c_v - c}$





Del primo principio:

$$Q^+ + Q^- = Q^+ - |Q^-| = L_m$$

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

$Q^+$  è fornito  $\Rightarrow$  positivo

$Q^-$  è ceduto  $\Rightarrow$  negativo

Il rendimento NON può essere maggiore di 1.

Può essere unitario solo se il calore ceduto è nullo.

### ENUNCIATO DI CLAUSIUS

"È impossibile realizzare un sistema termodinamico che operi secondo un processo ciclico il cui UNICO EFFETTO sia il trasferimento di calore da una sorgente termica a temperatura più bassa ad una sorgente termica a temperatura più elevata".

### ENUNCIATO DI KELVIN-PLANCK

"È impossibile realizzare un sistema termodinamico che operi secondo un processo ciclico il cui unico effetto sia trasformare COMPLETAMENTE in lavoro tutto il calore fornito da una sorgente termica a temperatura uniforme e costante nel tempo".

Bisogna fornire energia per far passare un sistema da una temperatura più bassa ad una più alta.

Il rendimento è sempre minore o uguale ad 1.

### REVERSIBILITÀ ED IRREVERSIBILITÀ

Nei fenomeni spontanei si ha:

- un processo spontaneo diminuisce la possibilità di ottenere lavoro;
- a seguito di un processo spontaneo, per ristabilire le condizioni iniziali, ossia per far avvenire il processo inverso, occorre un'azione dell'esterno;
- il compimento del processo diretto e di quello inverso lascia una traccia nell'universo.

### CAUSE DI IRREVERSIBILITÀ

- fenomeni di attrito, anelasticità;
- scambio termico con differenze finite di temperatura;



per cui  $\Rightarrow \frac{|Q^+|}{|Q^-|} = \frac{T^+}{T^-}$

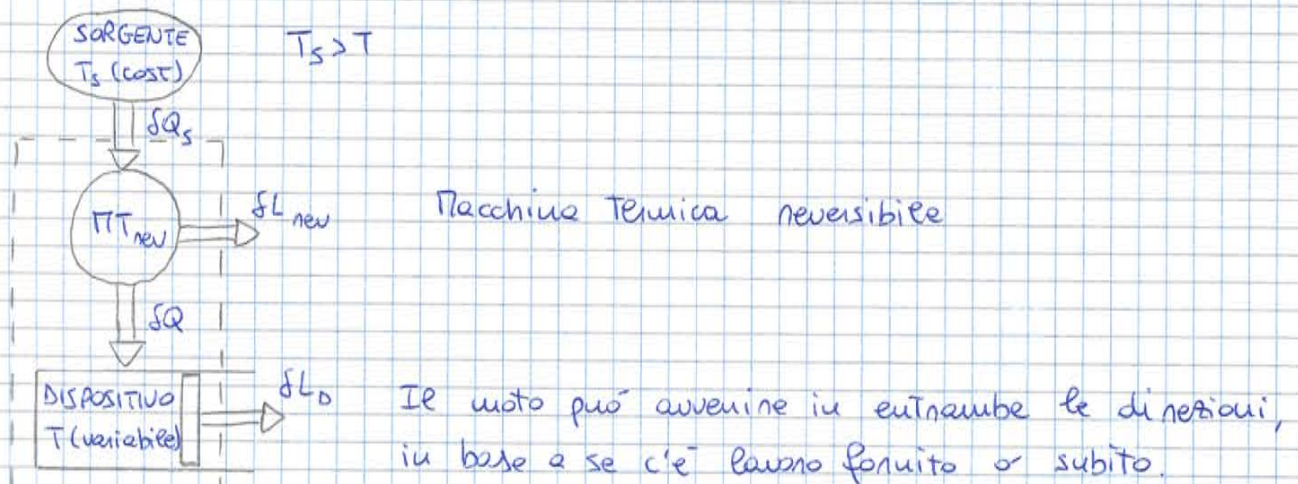
Il rapporto tra due temperature termodinamiche coincide con il rapporto tra le quantità di calore scambiate da un motore di Carnot che opera tra due sorgenti termiche a quelle temperature.

Per un motore di Carnot il calore scambiato gioca il ruolo di proprietà termometrica.

### DISUGUAGLIANZA DI CLAUSIUS

Facendo delle prove, Clausius constatò che con macchine termiche che lavorano in modo ciclico si ottiene:

$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$  Somma di tutti i calori scambiati ad una certa temperatura



### SISTEMA COMBINATO

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

$\delta Q_S - \delta L_{comb} = dE_{comb}$  I principio applicato al sistema combinato

$\frac{\delta Q_S}{T_S} = \frac{\delta Q}{T}$  per Carnot: (T in Kelvin!)

$\delta Q_S = \frac{\delta Q}{T} T_S \Rightarrow \delta L_{comb} = \frac{\delta Q}{T} T_S - dE_{comb}$

Integrando  $\rightarrow \oint L_{comb} = T_S \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$

la variazione dell'energia totale è nulla  $\oint dE_{comb} = 0$

T<sub>S</sub> è sempre positivo, non influenza il segno di L<sub>comb</sub>.

Se L<sub>comb</sub> fosse positivo  $\rightarrow$  il lavoro combinato è uguale al calore



## SECONDO PRINCIPIO PER SISTEMI APERTI

Nel secondo principio non compare direttamente il lavoro scambiato.

- L'entropia totale  $S$  è una grandezza di tipo estensivo quindi si può calcolare la derivata materiale:

$$\frac{dS}{dt} = \left[ \frac{dS}{dt} \right]_{V_c} + \left[ \sum_{j=1}^N \pm G_j s_j \right]_{S_c}$$

⇒ il secondo principio diventa: 
$$\left[ \frac{dS}{dt} \right]_{V_c} + \left[ \sum_{j=1}^N \pm G_j s_j \right] = \frac{\dot{\Phi}(t)}{T(t)} + \dot{S}_{irr}$$

integrando nel tempo:

$$S(t_2) - S(t_1) + \int_{t_1}^{t_2} \left[ \sum_{j=1}^N \pm G_j s_j \right]_{S_c} dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\dot{\Phi}(t)}{T(t)} dt + S_{irr}$$

- In condizioni stazionarie: 
$$\sum_{j=1}^N \pm G_j s_j = \frac{\dot{\Phi}}{T} + \dot{S}_{irr}$$

Per un sistema con una sola entrate ed una sola uscita:

$$\Delta s = s_u - s_e = \frac{q}{T} + s_{irr} \quad s_{irr} = \frac{\dot{S}_{irr}}{G} \quad \text{Termini specifici}$$

Oltre a considerare condizioni stazionarie si possono considerare anche solo alcune grandezze costanti nel tempo.

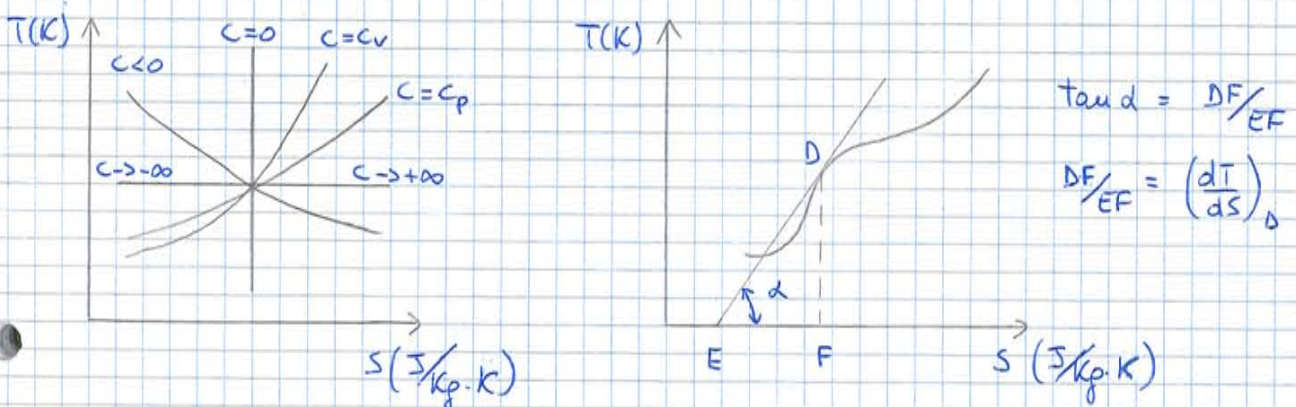
L'entropia  $S$  è misurata in  $\frac{J}{K}$ , l'entropia specifica  $s$   $\frac{J}{kg \cdot K}$

## ENTROPIA DI UN GAS IDEALE

- Per un gas ideale l'entropia è funzione di due variabili  $(T, v)$  o  $(T, p)$ .

## DIAGRAMMA ENTROPICO DI GIBBS

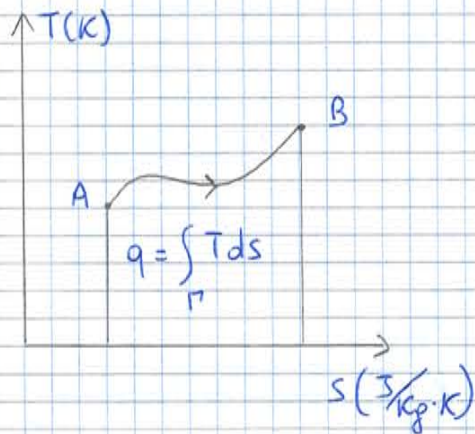
→ trasformazioni reversibili



Qualunque sia la trasformazione:  $EF = c$ , calore specifico locale in D



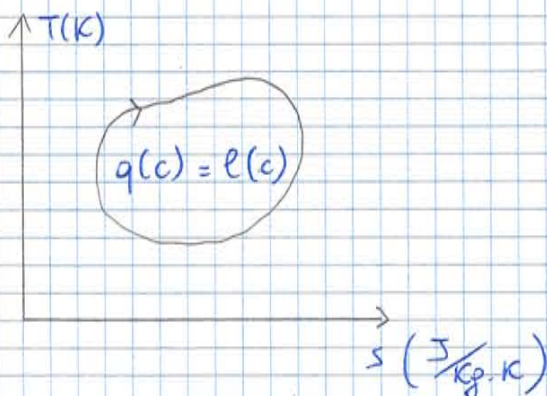
## DIAGRAMMA ENTROPICO DI GIBBS



È un diagramma solo per trasformazioni irreversibili. Le aree sottese sono quantità di calore scambiato.

$$ds = \frac{\delta q}{T} + d\xi_{im}$$

$\Rightarrow \delta q = T ds$  diventa un differenziale esatto



Se la trasformazione è chiusa l'area corrispondente al calore netto scambiato è anche il lavoro netto. (I PRINCIPIO)

## POTENZIALI TERMODINAMICI

Sono grandezze scalari in grado di definire uno stato termodinamico (temperatura, pressione, entropia, entalpia). Altri due potenziali sono:

### ENERGIA LIBERA DI HELMHOLTZ

Stabilisce la capacità di compiere lavoro di un sistema che evolve a volume e temperatura costante. Ovviamente se la sostanza è ideale anche la pressione è costante.

$$f = u - Ts$$

Questo potenziale mette in evidenza la massima quantità di lavoro ottenibile dal sistema.

### ENERGIA LIBERA DI GIBBS (ENTALPIA LIBERA)

$$g = h - Ts$$

Ha importanza per reazioni che avvengono a pressione e temperatura costante. Anche in questo caso mette in evidenza il massimo lavoro ottenibile.



## QUATTRO RELAZIONI DI MAXWELL (valide per qualunque sostanza)

$$I) \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left( \frac{\partial p}{\partial s} \right)_v$$

$$II) \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left( \frac{\partial v}{\partial s} \right)_p$$

$$III) \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T$$

$$IV) \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T$$

$v, T, p$  sono grandezze misurabili, mentre  $s$  non è misurabile quindi si devono utilizzare le prime 3 per ricavare le altre.

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

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

Quindi si ottiene che:

$$T = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = \left( \frac{\partial h}{\partial s} \right)_p$$

La temperatura può essere vista <sup>come</sup> la pendenza della curva in un diagramma in cui le variabili sono  $(u, s)$  oppure  $(h, s)$ .

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \cdot \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v$$

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial h}{\partial s} \right)_p \cdot \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p$$

## PRIMA ESPRESSIONE DELL'ENTROPIA

$$ds(T, v) = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$$

↓ III eq. Maxwell

$$\Rightarrow ds(T, v) = c_v \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

per qualunque sostanza

L'entropia può essere determinata misurando la variazione del volume specifico e della temperatura.



$$dh(s,p) = c_p dT - \left[ T \left( \frac{dv}{dT} \right)_p - v \right] dp \quad \forall \text{ sostanza}$$

Per un gas ideale:

$$\frac{TR}{p} - v = 0 \quad \text{l'entalpia del gas è funzione di } c_p \text{ e } T \text{ (ideale)}$$

Se un fluido può essere considerato incompressibile sia per effetto della pressione che della temperatura si possono trascurare i termini relativi al volume.

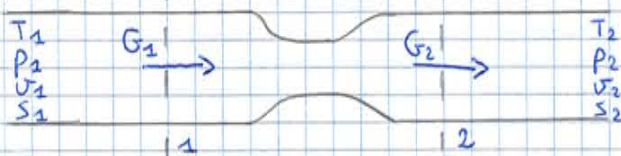
$$\Rightarrow du(s,v) \approx u(T) = c_v dT$$

$$dh(s,p) \approx h(T,p) = c_p dT + v dp$$

} se il fluido è incompressibile

Se il fluido è incompressibile e la temperatura è costante, l'energia interna è costante mentre l'entalpia dipende dalla variazione di pressione.

### ESEMPIO DI UTILIZZO DELLE RELAZIONI DI MAXWELL



PROCESSO DI LAMINAZIONE  
(TRAFILAZIONE)

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 ( $W_t = 0$ ).



rappresentazione schematica del sistema

- Superficie di controllo adiabatica e rigida ( $\dot{\Phi} = 0, W_o = 0$ )
- Funzionamento stazionario ( $G_1 = G_2$ ) → non c'è accumulo
- Variazioni nulle di energia cinetica e potenziale

Dalle ipotesi precedenti, la trasformazione subita dal fluido avviene ad entalpia costante (isentalpica):

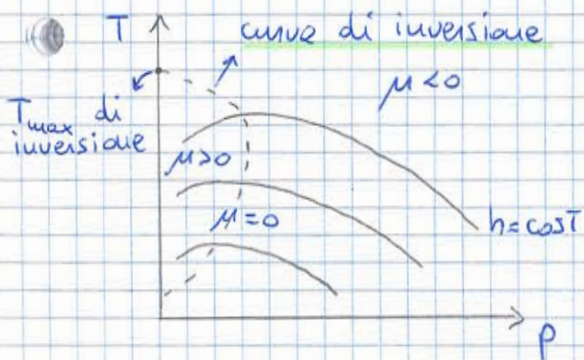
$$\frac{\dot{\Phi}}{\dot{V}_o} - \frac{W_t}{\dot{V}_o} = \frac{d}{dt} \left[ u + E_c + E_p + p_o v \right]_{V_c} + \sum_{j=1}^N \dot{G}_j (h + \frac{v}{o} + \frac{p}{o})_j$$

$$\Rightarrow h_1 = h_2$$

$W_t = 0$  perché anche se c'è una variazione di pressione, questa non viene utilizzata al fine di ottenere lavoro.



Cambiando valore di entalpia si riscontrano valori simili un po' traslati.



Il comportamento del fluido varia a destra e a sinistra delle curve tratteggiate che è la curve che congiunge tutti i massimi. È una curva che distingue due regioni.

Le pendenze delle curve ad ogni valore di entalpia rappresentano un coefficiente chiamato coefficiente di Joule-Thomson.

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h$$

Questo coefficiente è importante nella refrigerazione. Scegliendo la pressione massima di inversione e la temperatura massima, in queste condizioni il gas si raffredda. Più la pressione è alta più si raffredda.

Questo effetto si chiama EFFETTO DI JOULE-THOMSON.

Il coefficiente di Joule-Thomson si ottiene considerando delle proprietà delle derivate e lavorando con le grandezze  $T, p, h$ .

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial h} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial h} \right)_T \cdot c_p = -1 \quad (\text{proprietà delle derivate})$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = - \frac{1}{c_p} \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T$$

Dalle relazioni di Maxwell:

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

Per una trasformazione isoentropica:

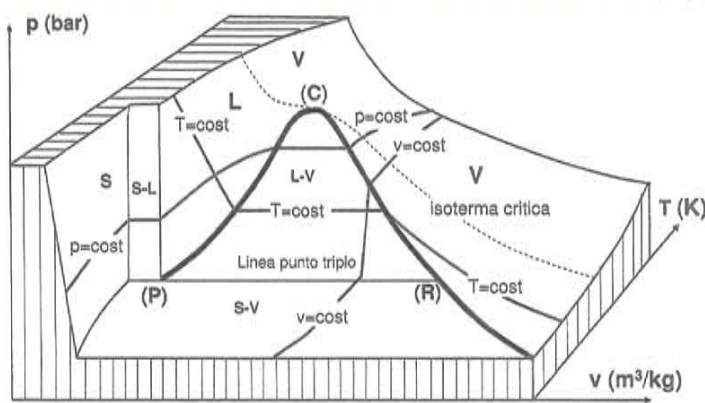
$$0 = c_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h - \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right]_h \quad \Rightarrow \quad \mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right]_h$$

Nel caso di gas ideale la parentesi quadra va a zero  $\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$   
 $\Rightarrow$  il coefficiente di Joule-Thomson è ullo.

La linea di inversione determina un comportamento ideale.



## SUPERFICIE DI STATO PER UNA SOSTANZA PURA



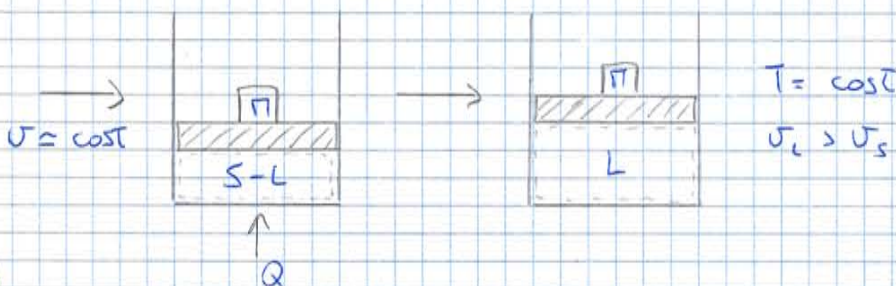
Un diagramma di stato è un diagramma in cui sono indicate le relazioni tra tre grandezze che identificano uno stato termodinamico. Questa superficie è caratterizzata da regioni in cui sono presenti dei punti angolosi.

Le superfici caratterizzate da un'unica fase sono poi affiancate da altre superfici in cui invece c'è la coesistenza di due fasi. In queste regioni l'energia che viene fornita per avere una transizione di fase fa sì che ci sia una discontinuità nel diagramma (dovuta alla separazione delle molecole).  
 Supponiamo di essere in un punto qualunque della fase del solido, ad una certa pressione  $p$ .



La massa  $m$  esercita una pressione, ad un certo livello termico, ed occupa un certo volume.

Fornendo una certa quantità di calore, la pressione rimane costante mentre il volume varia. Il volume inizia a variare appena si forma la prima goccia di liquido. Prima rimane quasi costante.



Dalla fase solido-liquida, continuando a fornire calore, il volume aumenta notevolmente ma la temperatura è rimasta costante. Quando è diventato tutto liquido il volume varia di nuovo poco.



La curva a campana si chiama CURVA LIMITE nella transizione di fase liquido-vapore. Essa è divisa in due fasi:

- curva limite inferiore (P-c) → liquido saturo;
- curva limite superiore (c-R) → vapore saturo secco.

### REGOLA DELLE FASI DI GIBBS

Le sostanze reali differiscono dai gas ideali in quanto ci possono essere transizioni di fase.

Il numero di informazioni (gradi di libertà) che servono per definire una sostanza differiscono in base alla presenza di una o più fasi. Per determinare il numero di coordinate termodinamiche indipendenti (gradi di libertà GL) si ricorre alla regola delle fasi:

$$GL = NC - NF + 2$$

NC = numero di componenti

NF = numero di fasi presenti

Per una singola fase bisogna conoscere due grandezze, mentre se coesistono due fasi basta una sola variabile.

Per una sostanza pura  $NC = 1$ .

Nel caso in cui siano simultaneamente presenti le fasi solido, liquido e vapore →  $GL = 0$  ⇒ lo stato termodinamico è univocamente definito.

### TEMPERATURA E PRESSIONE DI SATURAZIONE

Ad una data pressione, la temperatura a cui una sostanza inizia ad evaporare è detta di saturazione:

$$T_s = f(P_s)$$

Ad una data temperatura, la pressione a cui una sostanza inizia ad evaporare è detta di saturazione:

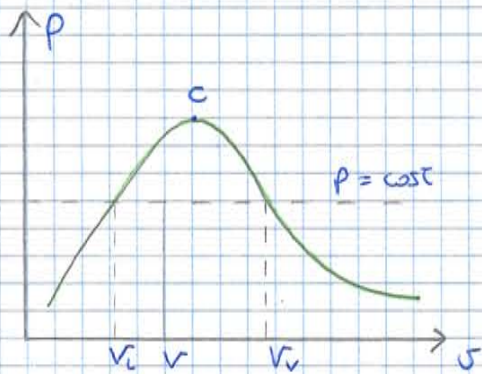
$$P_s = f(T_s)$$

Fissata una delle due grandezze si conosce l'altra.

- All'interno della campana la sostanza viene detta vapore saturo umido, saturo perché c'è una condizione di equilibrio, se evapora una molecola ne condensa un'altra. La quantità di vapore non può aumentare.



## DIAGRAMMA (p, v) DI CLAPEYRON



la massa complessiva di 1 kg contiene (1-x) kg di liquido e x kg di vapore.

$$v = (1-x)v_L + xv_V$$

$$h = (1-x)h_L + xh_V$$

$$s = (1-x)s_L + xs_V$$

combinazione lineare

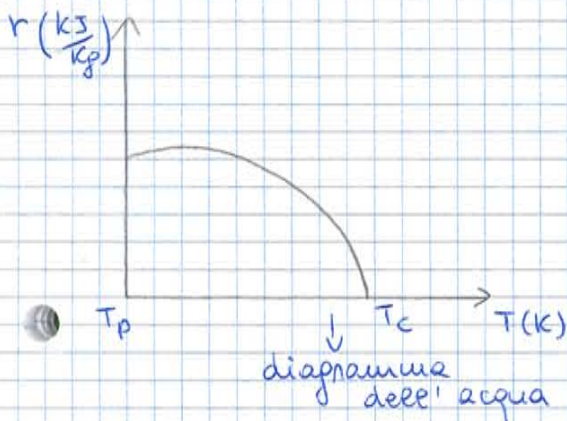
$$x = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{h - h_L}{h_V - h_L} = \frac{s - s_L}{s_V - s_L}$$

(date una Temperatura o una pressione)

All'interno delle curve limite, noto il titolo, basta una sola grandezza termodinamica  $GL=1$

## CALORE DI VAPORIZZAZIONE O CONDENSAZIONE (calore latente)

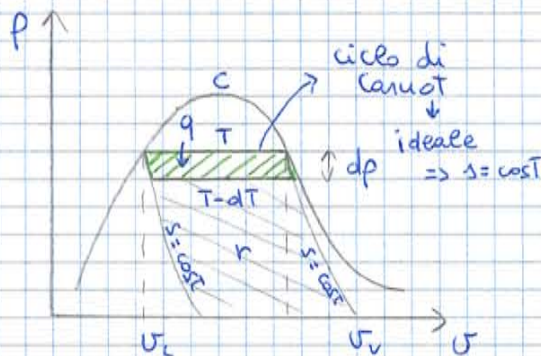
Il calore di vaporizzazione (condensazione) è la quantità di energia termica  $r$  ( $\text{kJ/kg}$ ) fornita (sottratta) per vaporizzare (condensare) l'unità di massa di liquido (vapore) che si trova nella condizione iniziale e finale di saturazione, a temperatura costante.



In prossimità del punto triplo l'energia è quasi massima.

In corrispondenza al punto critico l'energia è zero, si passa immediatamente da liquido a vapore.

## EQUAZIONE DI CLAPEYRON PER IL CAMBIAMENTO DI FASE



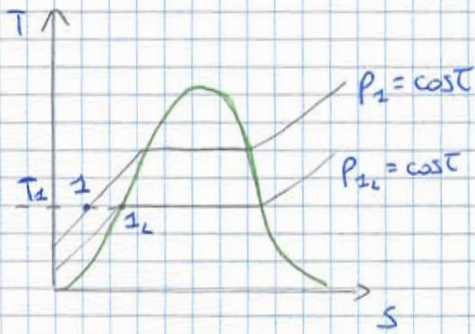
Ma immaginato di realizzare un ciclo di Carnot infinitesimo (tra due pressioni o temperatura molto vicine).

Si vuole trovare la quantità di calore, che corrisponde all'energia, che bisogna fornire a quella temperatura per far vaporizzare la sostanza.

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



Per liquidi sottoraffreddati si fa l'ipotesi di fluido incompressibile.



Si leggono dalle tabelle di saturazione i valori  $v_{1c}$ ,  $h_{1c}$ ,  $s_{1c}$ ,  $P_{1c}$  corrispondenti alla temperatura  $T_1$ .

$$P_{1c} < P_1$$

Si ipotizza che:

$$u_1 \cong u_{1c} = h_{1c} - P_{1c} v_{1c} \quad (\text{l'energia libera dipende solo dalla temperatura})$$

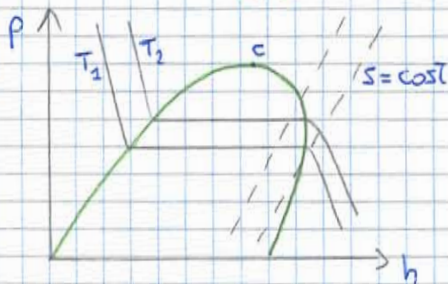
$$v_1 \cong v_{1c} \quad (\text{liquido incompressibile})$$

$$s_1 \cong s_{1c} \quad (\text{l'entropia dipende solo dalla temperatura})$$

$$h_1 \cong h_{1c} + v_{1c} (P_1 - P_{1c})$$

variazione di entalpia (legata a  $v dp$ )

### DIAGRAMMI (p, h) PER I VAPORI

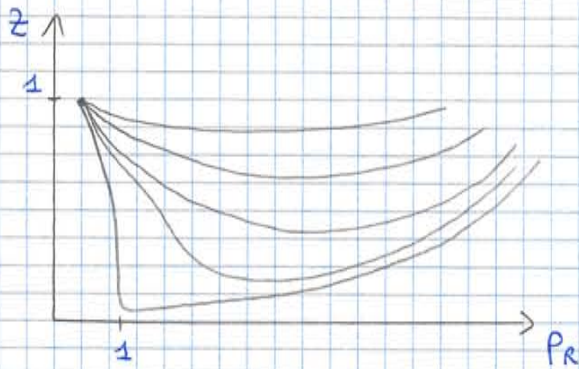


Il vapore d'acqua può essere considerato come gas ideale?

- le sostanze reali in genere non seguono il comportamento dettato dall'equazione di stato del gas ideale.
- Nello stato vapore, per pressioni inferiori a 10 kPa (0,1 bar) l'assunzione di comportamento ideale introduce errori inferiori a 0,1%; per pressioni superiori l'errore aumenta in modo considerevole.
- la determinazione delle proprietà dell'acqua riguarda quindi il campo applicativo:
  - climatizzazione ( $p_v < 10 \text{ kPa}$ )  $\Rightarrow$  ipotesi di gas ideale
  - impianti a vapore ( $p_v > 10 \text{ kPa}$ )  $\Rightarrow$  diagrammi e tabelle

$$h_g - h_c \cong \text{calore latente di vaporizzazione}$$





Il punto critico è il punto più lontano dalle ipotesi di gas ideale. Nell'intorno di  $p_c$  l'andamento di  $z$  è circa verticale.

### EQUAZIONE DI VAN DER WAALS

Rispetto la teoria cinetica che considera trascurabile per un gas ideale il volume occupato dalle molecole rispetto quello occupato da tutta la massa gassosa, sono introdotte correzioni per tener conto del volume occupato dalle molecole del gas (co-volume):

- se per le molecole è considerato un volume proprio, aumenta la frequenza degli urti alle pareti;
- le forze di coesione molecolare hanno risultante nulla all'interno della massa gassosa, mentre in prossimità delle pareti la risultante non è nulla ed è diretta verso l'interno della massa gassosa. In questo modo diminuisce la pressione d'urto e in conseguenza la pressione esercitata dal gas. Ci sono delle interazioni tra le molecole.

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

$b =$  covolume, il volume non può essere minore di  $b$   
 $a =$  dato dalle forze di coesione } coefficienti correttivi

Nella teoria ideale  $pv=RT \Rightarrow v = \frac{RT}{p}$  quindi per  $p \rightarrow \infty \rightarrow v = \phi$ , questo ovviamente non è vero, la materia non può scomparire.

### VAN DER WAALS NEL PUNTO CRITICO

Nel punto critico c'è la massima deviazione dall'idealità. L'isoterma in corrispondenza al punto critico presenta un flesso con tangente orizzontale, per cui:

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

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

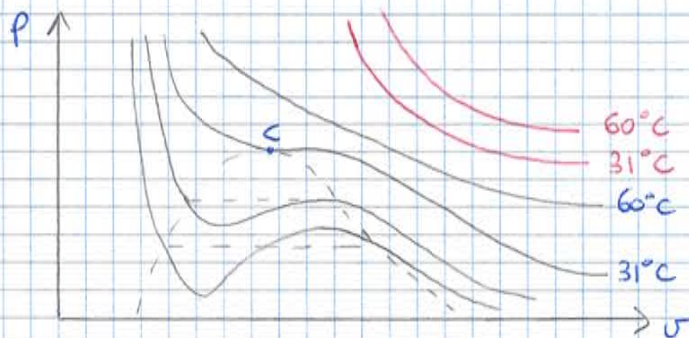
$$\Rightarrow p_c = \frac{R_c T_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2}$$



30/10/13

## VIII LEZIONE:

### DIAGRAMMA (p, v) DELLA CO<sub>2</sub>



Le linee isoterme all'interno della curva limite intercettano due aree divise dalle linee isobariche che sono uguali. Si osserva che le

isoterme ideali si discostano da quelle reali.

A 31° gradi c'è l'isoterma critica.

## POTENZIALI TERMODINAMICI PER IL GAS DI VAN DER WAALS

### ENERGIA INTERNA

La forma differenziale in precedenza ricavata è:

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

$$\text{per cui } p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b}$$

$$\text{quindi: } du = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$$

integrando si ottiene:

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

=> l'energia interna non dipende solo dalla temperatura ma anche dal volume.

### ENTALPIA

La forma differenziale precedentemente ricavata è:

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

Non si riesce ad utilizzare  $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$  per ricavare il volume, bisogna fare alcune approssimazioni.



## ENTROPIA:

La forma differenziale in precedenza ricavata è:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad \text{con} \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b}$$

Quindi:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v-b}$$

integrando si ottiene:

$$s - s_0 = c_v \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left( \frac{v-b}{v_0-b} \right) = c_v \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left( \frac{\frac{RT}{P} - \frac{a}{RT}}{\frac{RT_0}{P_0} - \frac{a}{RT_0}} \right)$$

considerando il calcolo di  $v$  approssimato

Se  $b$  è nullo si ottiene le prime espressioni dell'entropia per gas ideali.

## ESPANSIONE DI JOULE-THOMSON SECONDO V.D.W.

Ricondando che il volume specifico è stato esplicitato dall'equazione di Van der Waals attraverso alcune approssimazioni:

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + b$$

considerando il coefficiente di Joule-Thomson

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

si ottiene:

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} \Rightarrow \mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left[ \frac{2a}{RT} - b \right]$$

C'è una dipendenza stretta dai coefficienti  $a$  e  $b$ .

## TEMPERATURA MASSIMA D'INVERSIONE SECONDO V.D.W.

Si sostituiscono i valori di  $a$  e  $b$ :

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} ; \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}$$

Appiùché si possa realizzare  $\mu_{JT} > 0$ , in base all'equazione di stato introdata, è necessario che la temperatura del gas rispetti la seguente condizione:

$$\frac{2a}{RT} > b \Rightarrow T < \frac{2a}{Rb} \Rightarrow T < \frac{27}{4} T_c$$

Quindi si può esprimere la massima temperatura d'inversione conoscendo la temperatura critica della sostanza.



ADAGI

b	b	$p, T, v_b$
a	a	$p, T, v_a$

$p, T, v$

Si considerano i volumi parziali  $\Rightarrow v_a + v_b = v$

MODELLO DI GIBBS-DALTON

"La pressione e l'energia interna totali di una miscela di gas sono uguali rispettivamente alla somma delle pressioni e delle energie interne parziali dei singoli componenti"

$$p = \sum_{j=1}^N p_j \quad U = \sum_{j=1}^N U_j \quad (j = 1, \dots, N)$$

Con l'ipotesi di gas ideale, per la j-esima specie chimica costituita da  $m_j$  kmol la sua pressione parziale è:

$$p_j = \frac{m_j \bar{R} T}{v}$$

$$m = \sum_{j=1}^N m_j = \sum_{j=1}^N \frac{p_j}{\bar{P}_j}$$

La frazione molare è calcolabile come:  $y_j = \frac{p_j}{p} \Rightarrow \sum_{j=1}^N y_j = 1$

questo perché:

$$p_j = \frac{m_j \bar{R} T}{v}$$

$$p = \frac{m \bar{R} T}{v}$$

$$\Rightarrow \frac{p_j}{p} = \frac{m_j}{m} = y_j$$

la composizione molare è pari al rapporto tra la singola mole e quella totale ma anche il rapporto tra la pressione parziale e quella totale

MASSA MOLARE E COSTANTE DI ELASTICITÀ DELLA MISCELA

Per la j-esima specie si può scrivere:

$$R_j = \frac{\bar{R}}{\bar{P}_j} \quad ; \quad \bar{P}_j = m_j \bar{P}_j \quad ; \quad \bar{P} = m \bar{P}$$

$$\bar{P}_j R_j = m_j \bar{R} \quad ; \quad R_j = \frac{m_j \bar{R}}{\bar{P}_j} = \frac{\bar{R}}{\bar{P}_j}$$

la massa molare della miscela si può calcolare come:  $\bar{P} = \frac{\bar{P}}{m} =$



## GRANDEZZE ENERGETICHE PER MISCELE DI GAS

In base al dispositivo ideato da Planck per il mescolamento reversibile di specie gassose, nell'ipotesi di validità delle leggi di Gibbs-Dalton, risulta:

- l'entropia totale di una miscela può essere calcolata come somma delle entropie parziali dei costituenti:

$$S = \sum_{j=1}^N S_j = \sum_{j=1}^N \pi_j s_j; \quad s = \frac{S}{\pi} = \sum_{j=1}^N \frac{\pi_j s_j}{\pi} = \sum_{j=1}^N x_j s_j$$

- anche l'entalpia totale di una miscela può essere calcolata come somma delle entalpie parziali dei costituenti:

$$H = U + pV = \sum_{j=1}^N U_j + V \sum_{j=1}^N p_j = \sum_{j=1}^N (U_j + p_j V) = \sum_{j=1}^N H_j = \sum_{j=1}^N \pi_j h_j$$

$$h = \frac{H}{\pi} = \sum_{j=1}^N \frac{\pi_j h_j}{\pi} = \sum_{j=1}^N x_j h_j$$

- l'energia interna risulta essere:

$$U = \sum_j U_j = \sum_j \pi_j u_j$$

$$U = \pi \bar{u} \Rightarrow \bar{u} = \frac{\sum_j \pi_j u_j}{\pi} = \sum_j x_j u_j$$

oppure

$$U = m \bar{u} \Rightarrow U_j = m_j \bar{u}_j$$

$$m \bar{u} = \sum_j m_j \bar{u}_j \Rightarrow \bar{u} = \sum_j \frac{m_j \bar{u}_j}{m} = \sum_j y_j \bar{u}_j$$

## CALORI SPECIFICI DI UNA MISCELA

Dalle definizioni dei calori specifici risulta:

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_{j=1}^N x_j u_j \right)_v = \sum_{j=1}^N x_j c_{v,j}$$

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_{j=1}^N x_j h_j \right)_p = \sum_{j=1}^N x_j c_{p,j}$$

essendo  $c_{v,j} = \frac{R_j}{\gamma_j - 1}$  e  $c_{p,j} = R_j \frac{\gamma_j}{\gamma_j - 1}$

Attenzione  $\gamma \neq \sum_{j=1}^N x_j \gamma_j$  !

per calcolare  $\gamma$  bisogna fare il rapporto  $\Rightarrow \gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\sum_{j=1}^N \pi_j c_{p,j}}{\sum_{j=1}^N \pi_j c_{v,j}}$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\sum_{j=1}^N \pi_j c_{p,j}}{\sum_{j=1}^N \pi_j c_{v,j}}$$



Si prende la massa di aria secca come riferimento poiché durante un processo non cambia, e il valore del vapore d'acqua che cambia in base ad una deumidificazione o umidificazione.

Il valore di  $x$  solitamente è inferiore a 1 poiché, mentre la massa di aria secca è scelta come si vuole, la massa di vapore d'acqua è limitata dalla pressione di saturazione.

In base alla legge di Dalton (pressioni additive) la pressione totale  $p$  della miscela è  $p = p_a + p_v$ , per cui:

$$x = 0,622 \frac{p_v}{p - p_v} \quad \frac{k_{p,v}}{k_{p,a}} \quad \text{misura assoluta del contenuto di umido}$$

### GRADO DI SATURAZIONE $\psi$

Rapporto tra l'umidità specifica  $x$  e l'umidità specifica in condizioni di saturazione  $x_s$  alla stessa temperatura e pressione Totale della miscela:

$$\psi = \frac{x}{x_s} = \frac{0,622 \frac{p_v}{p - p_v}}{0,622 \frac{p_s}{p - p_s}} = \frac{p_v}{p_s} \cdot \left( \frac{p - p_s}{p - p_v} \right) \approx \frac{p_v}{p_s}$$

In gran parte delle applicazioni pratiche il termine tra parentesi tende a prossimo all'unità.

### UMIDITÀ RELATIVA $\varphi$

Viene utilizzato questo valore per capire quanto si è lontani dal punto di saturazione.

Rapporto tra la massa di vapore  $\pi_v$  contenuta nel volume di aria umida considerato e la massa di vapore contenuta nello stesso volume in condizioni di saturazione alla temperatura della miscela ( $\pi_s$ ):

$$\varphi = \frac{\pi_v}{\pi_s} = \frac{\frac{p_v V}{R_v T}}{\frac{p_s V}{R_v T}} = \frac{p_v}{p_s} \approx \psi$$

In base a questa definizione:  $x = 0,622 \cdot \frac{\varphi p_s}{p - \varphi p_s}$

Questo valore è compreso tra 0 e 1, se è 1 si ha la massima quantità di vapore possibile.

$\varphi$  indica solo quanto si è vicini / lontani dalle condizioni di saturazione, non indica la quantità di vapore.



$$h_{\sigma} = r_0 + \Delta h_{\sigma} = r_0 + c_{p,\sigma} (T - T_0) = r_0 + c_{p,\sigma} \theta$$

L'entalpia dell'aria umida è:  $h_{1+x} = c_{p_a} t + x (r_0 + c_{p,\sigma} t)$   
 essendo  $t = t_a = t_{\sigma}$ , coincide con  $h_{\sigma}$  ( $t$  minuscolo poiché è in Celsius)

## TEMPERATURE CARATTERISTICHE DELLA MISCELA

↳ necessarie per calcolare le grandezze precedenti

### TEMPERATURA A BULBO SECCO

È la temperatura della miscela misurata nello stato termodinamico in cui essa si trova. Temperature misurate nell'ambiente in cui si trova la miscela.

### TEMPERATURA A BULBO UMITO

È la temperatura a cui si porta l'acqua in condizioni di scambio termico e di massa con l'aria che lambisce in condizioni di moto turbolento un termometro mantenuto costantemente bagnato da un materiale igroscopico.

È una delle misure utili a determinare la temperatura dell'aria umida, ma in realtà è una misura di temperatura dell'acqua.

Se l'aria che attraversa la pila non è satura parte dell'acqua passa dalla pila all'aria, facendo in modo che l'aria che esce sia satura. Se varia il contenuto di acqua, varia l'umidità specifica e quindi anche l'energia. Questa energia è stata fornita dall'acqua che ha abbassato la sua temperatura. Questa temperatura è proprio la temperatura a bulbo umido. La differenza tra la temperatura a bulbo secco e quello a bulbo umido è utile per determinare l'umidità relativa.

### TEMPERATURA DI RUGIADA

A partire da un determinato stato termodinamico, è la temperatura a cui si porta la miscela, una volta raggiunta la condizione di saturazione attraverso un processo isobaro, ad umidità specifica costante.

Si abbassa il livello termico fino a far condensare il vapore presente.  
 ↳ temperature di rugiada      curve limite superiore

### TEMPERATURA DI SATURAZIONE ADIABATICA

È la temperatura dell'acqua che, evaporando in una corrente d'aria umida, porta la miscela in condizioni di saturazione alla stessa temperatura. Questo valore di temperatura è determinato dallo stato iniziale dell'aria.



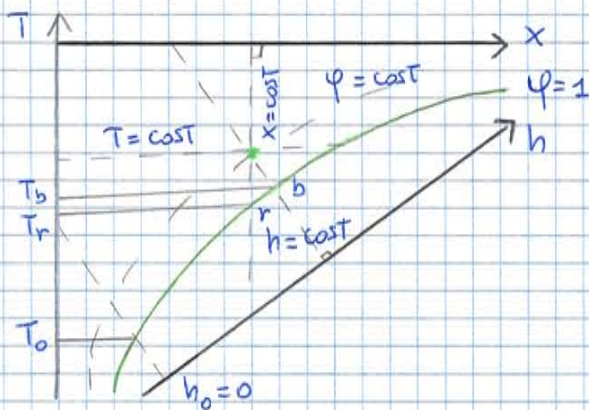
Se la sostanza condensabile è presente in forma di vapore saturo si ha:

$$GL = 2 + 2 - 2 = 2$$

Quindi note 3 coordinate intensive della miscela aria umida, è sempre possibile determinare in modo completo lo stato.

### DIAGRAMMA PSICROMETRICO DI TOLLIER ( $h, x$ )

È quello più utilizzato nel contesto europeo. È un diagramma cartesiano ad assi obliqui. Sull'asse obliquo è riportata l'entalpia specifica ( $kJ/kg_a$ ) e su quello orizzontale l'umidità specifica ( $g_0/kg_a$ ). Sono tracciate altre curve parametriche come le isoterme (non sono parallele) e le curve ad umidità relativa costante, compresa quella di saturazione ( $\varphi=1$ ).



Le isoterme sono un fascio di rette convergenti in un punto, quindi non sono né parallele tra di loro, né agli assi coordinati.

$T_b$  = temperatura a bulbo umido

$T_r$  = temperatura di rugiada

$\varphi=1$  coincide con un pezzo della curva limite

Il punto che si vuole analizzare si trova tra i due assi coordinati, tracciando le perpendicolari agli assi si trovano i valori di entalpia e umidità specifica.

$\varphi=const$  linee che caratterizza l'umidità relativa dello stato termodinamico. Tutte le linee che indicano il valore di  $\varphi$  non si incontrano mai e si impeccano verso il basso.

Considerando l'energia messa in gioco nel processo di temperatura a bulbo umido resta pressoché costante, poiché viene sottratta all'acqua per farla passare sotto forma di vapore all'aria  $\Rightarrow h=const$ . Quando viene raggiunta la curva di saturazione ad entalpia costante, si legge la temperatura  $T_b$ . Per la temperatura di rugiada ci si muove invece su una linea verticale ( $x=const$ ) poiché non si vuole modificare il livello di umidità.



## RESOLAMENTO ADIABATICO



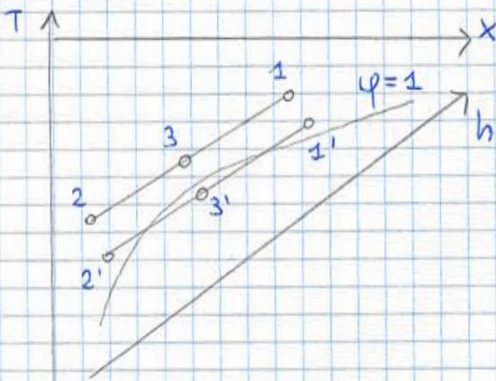
### CONSERVAZIONE DELLA MASSA:

- parte secca  $G_{a,1} + G_{a,2} = G_{a,3}$
- parte vapore  $G_{a,1} x_1 + G_{a,2} x_2 = G_{a,3} x_3$   
( $G_{s,1}$ )

Sostituendo  $G_{a,3}$  nella parte vapore si ottiene:

$$\frac{G_{a,2}}{G_{a,1}} = \frac{x_1 - x_3}{x_3 - x_2}$$

queste relazione stabilisce una relazione di linearità tra stato 1-3 e 3-2.



Lo stato 3 è tanto più vicino a 1 quanto più la portata in 1 è maggiore di quella in 2.

BILANCIO DI ENERGIA (entalpia):  $G_{a,1} h_1 + G_{a,2} h_2 = G_{a,3} h_3$

$$\Rightarrow \frac{G_{a,2}}{G_{a,1}} = \frac{h_1 - h_3}{h_3 - h_2} = \frac{1-3}{2-3}$$

Ci può essere un caso particolare in cui lo stato 3 sta al di sotto delle curve di saturazione, questo non ha senso dal punto di vista fisico. Ci sare in realtà un punto 3' sulla curva di saturazione, alla stessa temperatura del punto 3. Questa situazione ritrae una condizione di nebbia in cui il vapore è condensato in goccioline di liquido.

## RAFFREDDAMENTO SENSIBILE E RISCALDAMENTO

$$h = \underbrace{C_{p,a}}_{\text{sens.}} t + x (\underbrace{r_0}_{\text{latente}} + \underbrace{C_{p,v}}_{\text{sens.}} t)$$

contributo sensibile: legato direttamente alla temperatura

contributo latente: la temperatura non varia ma varia il contenuto



BILANCIO DI ENTALPIA

$$G_2 (h_2 - h_1) = G_L h_L$$

$$\frac{h_2 - h_1}{x_2 - x_1} = \frac{\Delta h}{\Delta x} = h_L$$

La differenza di umidità specifica.

BILANCIO DI ENTALPIA

$$G_a h_1 + G_s h_s = G_2 h_2$$

$$G_2 (x_2 - x_1) h_s = G_2 (h_2 - h_1) = G_s h_s$$

$$h_s = \frac{h_2 - h_1}{x_2 - x_1}$$

↓  
pendenza della curva 1-2

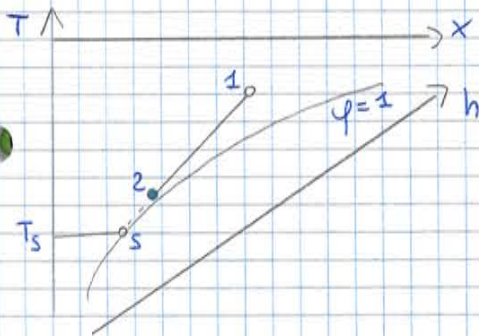
RAFFREDDAMENTO CON DEUMIDIFICAZIONE

Si cerca di ridurre il contenuto di umidità. Questo si può fare con sostanze chimiche o con un trattamento termico.

L'obiettivo è ridurre l'umidità specifica, si può fare passare una corrente di aria umida attraverso una superficie che ha una temperatura di rugiada inferiore di quella dell'aria umida.

Se la temperatura della superficie non fosse minore di  $T_r$  si otterrebbe soltanto un raffreddamento.

Si comunque lo stato finale non sare' di completa saturazione, ma si avrà una situazione intermedia  $T_{ra}$  1 e 5.



$$G_{a,1} = G_{a,2} = G_a \quad \text{aria secca}$$

Bisogna supporre che parte della portata in entrata raggiunge le condizioni di saturazione, mentre la restante parte non entra in contatto con la superficie e quindi rimane uguale allo stato 1 (portata di bypass)

BILANCIO DI ENTALPIA

$$G_s h_s + G_{bp} h_1 = G_2 h_2 \quad \rightarrow \quad G_2 = G_s + G_{bp}$$

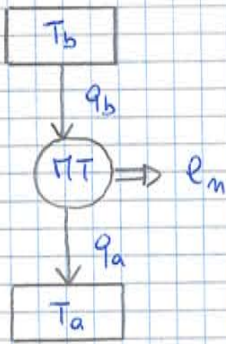
$$G_s h_s + G_{bp} h_1 = (G_s + G_{bp}) h_2$$

$$\Rightarrow \frac{G_{bp}}{G_s} = \frac{h_2 - h_s}{h_1 - h_2} = f_{bp}$$

FATTORE DI BY-PASS (dato dal costruttore)

se  $f_{bp}$  è molto piccolo  $h_2 \approx h_s$





Il sistema è il fluido motore (aria).

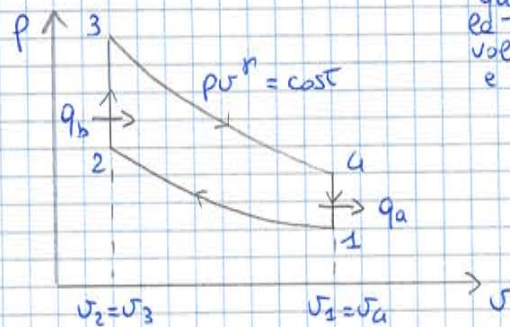
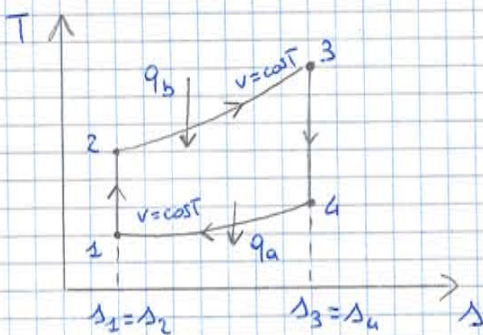
Il gas considerato è un gas ideale.

Le macchine ricevono calore da una sorgente  $T_b$ , cedono calore ad una sorgente  $T_a$  e producono un lavoro netto.

## CICLI DI RIFERIMENTO PER MOTORI ALTERNATIVI

**CICLO OTTO** (motore ad accensione comandata, "motori a benzina")  
 È caratterizzato da quattro trasformazioni che comporgono una linea chiusa, due isocore e due adiabatiche reversibili.

Lungo le isocore è scambiato calore  $q_a$  e  $q_b$ , lungo le adiabatiche è scambiato lavoro.



quando aumenta la temperatura il volume diminuisce e viceversa

Per comprimere il fluido è necessario fornire energia meccanica.

Nel tratto 2-3 viene fornito calore, c'è l'accensione del motore dovuta al combustibile.

Lungo le trasformazioni adiabatiche:  $e_i = -\Delta U$

Lungo le trasformazioni isocore:  $q = \Delta U$

### EFFICIENZA DEL CICLO:

$$\eta = \frac{e_m}{q_b}$$

$$e_m = q_b + q_a = q_b - |q_a|$$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{|q_a|}{q_b} = 1 - \frac{C_v (T_a - T_1)}{C_v (T_3 - T_2)}$$

tenendo conto del modulo

$$= 1 - \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{\left(\frac{T_4}{T_1} - 1\right)}{\left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)}$$

Considerando la trasformazione 1-2:  $pv^\gamma = \text{cost}$ ;  $Tv^{\gamma-1} = \text{cost}$



Il combustibile entra nella trasformazione 2→3 causando una espansione del pistone a pressione costante.

Le trasformazioni che caratterizzano il ciclo diesel sono 4:

- isocora ( $q_c$ )
- isobara ( $q_b$ )
- 2 adiabatiche (lavoro)

Le isobare sono meno ripide delle isocore.

$$r_v = \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$$

$$r_c = \frac{V_3}{V_2} \text{ rapporto volumetrico di combustione}$$

L'efficienza  $\eta = 1 - \frac{|q_d|}{q_b} = 1 - \frac{C_v(T_4 - T_1)}{C_p(T_3 - T_2)}$

TRASFORMAZIONE 1→2:  $T_1 = T_2 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$  adiabatica

TRASFORMAZIONE 2→3:  $\frac{RT_2}{V_2} = \frac{RT_3}{V_3} \Rightarrow T_3 = T_2 \frac{V_3}{V_2} = T_2 r_c$  isobara

TRASFORMAZIONE 3→4:  $T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1} \Rightarrow T_4 = T_3 \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} = T_3 \left(\frac{V_3}{V_2} \cdot \frac{V_2}{V_4}\right)^{\gamma-1} = T_3 \left(r_c \cdot \frac{1}{r_v}\right)^{\gamma-1} = T_3 \left(\frac{r_c}{r_v}\right)^{\gamma-1}$

$$\Rightarrow \begin{cases} T_1 = T_2 r_v^{1-\gamma} \\ T_3 = T_2 r_c \\ T_4 = T_2 r_c r_c^{\gamma-1} \cdot r_v^{1-\gamma} \end{cases}$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{T_2 r_c r_c^{\gamma-1} r_v^{1-\gamma} - T_2 r_v^{1-\gamma}}{T_2 r_c - T_2}$$

$$\Rightarrow \eta_{\text{diesel}} = 1 - r_v^{1-\gamma} \cdot \left[ \frac{r_c^{\gamma} - 1}{\gamma(r_c - 1)} \right] \quad \rightarrow r_c > 1 \Rightarrow [\dots] > 1$$

Entrambi i rendimenti sono legati a  $r_v$  (otto e diesel).

Se  $r_v = \text{cost} \Rightarrow \eta_D < \eta_O$  quindi a parità di  $r_v$  il ciclo diesel è meno efficiente del ciclo Otto. Se  $r_c = 1$  nel ciclo diesel lo stato 2 e il 3 coinciderebbero  $\Rightarrow$  impossibile.



11/11/13

## X LEZIONE:

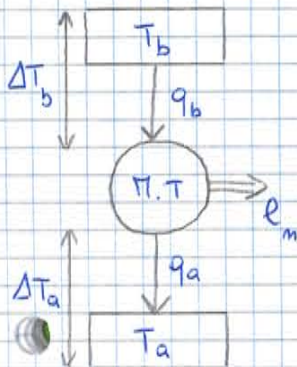
All' interno del ciclo è presente aria secca, nel caso reale il fluido viene espulso e rinnovato poiché sono presenti i prodotti della combustione, mentre nel caso ideale non ci sono prodotti della combustione perché la combustione avviene all' esterno.

In questo ciclo ogni componente vede un flusso di massa in entrata e uno in uscita, quindi sono sistemi aperti:

I PRINCIPIO:  $q - l_t = \Delta h$

Per poter scrivere questa espressione bisogna considerare condizioni stazionarie e inoltre le variazioni di energie cinetica e potenziale sono ulle o considerate trascurabili.

Considerando l' intero ciclo si può vedere come un sistema chiuso che scambia calore e lavoro netto.



Si può pensare che ci siano idealmente due sorgenti a temperatura  $T_a, T_b$  che scambiano calore.

$T_b$  = temperatura delle camere di combustione

$T_a$  = temperatura dell' ambiente esterno

Considerando ogni singolo componente si può scrivere:

### - LAVORO DI COMPRESSIONE

$q - l_{t,c} = \Delta h = c_p (T_2 - T_1)$  GAS IDEALE

Il compressione viene considerato adiabatico poiché una volta che ha raggiunto la stazionarietà fa avvenire le trasformazioni in modo molto veloce  $\Rightarrow$  non sono effettuati scambi di calore.

Al contrario, per un sistema che fa avvenire le trasformazioni in modo molto lento, esso ha tempo di adeguarsi alle condizioni quindi si può considerare isotermo.

Essendo un ciclo ideale è reversibile.



Gli scambi di energia meccanica avvengono nelle adiabatiche e reversibili (isentrópiche), gli scambi di energia termica avvengono lungo le isobare.

Il ciclo viene percorso in senso orario.

### RENDIMENTO

$$\eta = 1 - \frac{|q_a|}{q_b} = 1 - \frac{c_p (T_4 - T_1)}{c_p (T_3 - T_2)}$$

Come nel ciclo otto anche in questo caso, essendoci 4 politropiche e due e due uguali (2 adiabatiche e 2 isobare), il prodotto incrociato delle temperature è uguale.

$$T_1 T_3 = T_2 T_4 \Rightarrow \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$$

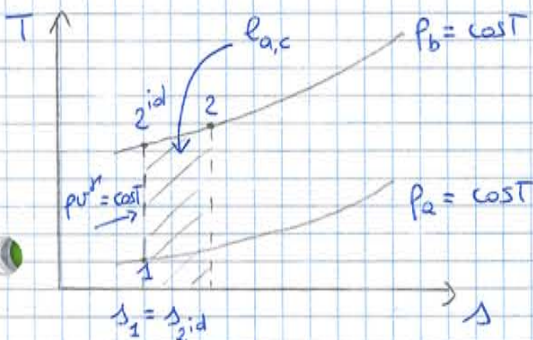
$$\eta = 1 - \frac{T_1 \left( \frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{T_2 \left( \frac{T_3}{T_2} - 1 \right)} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - r_p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

Nella realtà il ciclo otto e il ciclo DIESEL sono più complicati mentre il ciclo SOULE può essere trattato come reale attraverso alcune considerazioni.

### CICLO SOULE REALE

Bisogna considerare alcuni effetti delle irreversibilità dovuti agli scambi di energia meccanica, gli effetti di irreversibilità dovuti agli scambi di energia termica (es. cadute di pressione) sono trascurabili.

Fatte queste considerazioni, compressore e turbina sono ancora adiabatici in ragione delle rapide trasformazioni.



#### IL PRINCIPIO:

$$\Delta_2 - \Delta_1 = \int_{\Delta_1}^{\Delta_2} \frac{\delta q}{T} + \Delta_{\text{irr}} \geq 0$$

adiabatico

nel caso ideale  $\Delta_2 = \Delta_1$

nel caso reale  $\Delta_2 > \Delta_1$

$$\Rightarrow T_2 \geq T_{2id}$$



$$T_1 p_1^{\frac{1-m_c}{m_c}} = T_2 p_2^{\frac{1-m_c}{m_c}} \quad m_c = \frac{c_p - c_c}{c_v - c_c}$$

- $c_c > 0$  calore specifico caratteristico (positivo del diagramma entropico di Gibbs)
- $\Rightarrow m_c > 1$  (si può dimostrare)

RENDIMENTO ISOENTROPICO DI COMPRESSIONE

$$\eta_{i,s,c} = \frac{e_{t,c}^{id}}{e_{t,c}} = \frac{-c_p(T_2^{id} - T_1)}{-c_p(T_2 - T_1)} < 1$$

È un parametro che identifica il valore economico dell'oggetto, più è efficiente più costa.

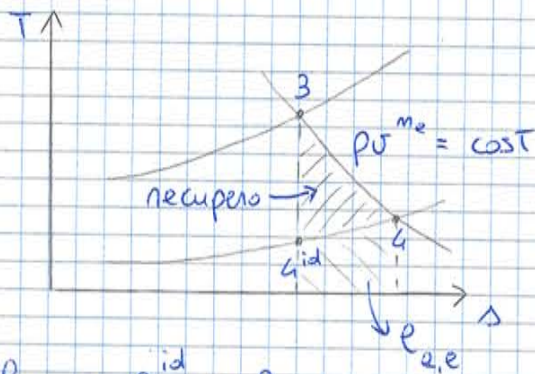
- Si può ricavare  $T_2^{id}$  nota  $T_1$ :

$$T_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2^{id} p_2^{id \frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

nota  $T_2^{id}$  si ricava  $T_2$

L'area sottesa alla politropica è pari a  $c_c(T_2 - T_1)$ , conoscendo questo valore e l'energia totale dissipata si calcola quella di contro recupero.

Considerando l'espansione reale si possono fare le stesse considerazioni:



L'area totale è quella dovuta agli attriti <sup>interni</sup> che è maggiore del lavoro realmente perso poiché parte del lavoro viene recuperato.

$$e_{t,e} = e_{t,e}^{id} - e_{a,e}$$

$> 0 \quad > 0 \quad > 0$

↓  
positivo ma minore di quello ideale

- Svolpendo i calcoli si ottiene:  $e_{a,e} = c_p(T_4 - T_{4id}) > 0$  lavoro dissipato per irreversibilità

Nella condizione reale è come se si fornisse una certa quantità di calore lungo un'isobara.



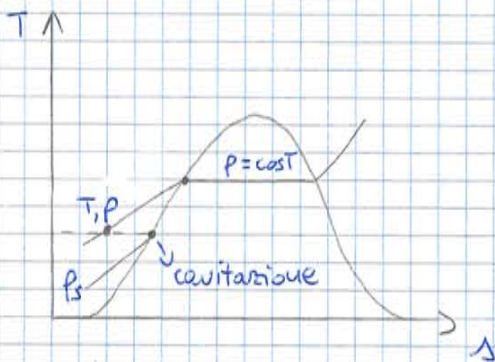
Perché nel caso del ciclo Sole Turbine e compressore erano meccanicamente solidali, qui i due oggetti sono meccanicamente disaccoppiati.

● Gli scambi di energia meccanica sono isentropici.

L'espansione e la compressione sono azioni altamente corrosive, danno luogo ad un effetto chiamato CAVITAZIONE, che è una corrosione superficiale dove avviene.

TRASFORMAZIONI  $\begin{cases} 1 \rightarrow 2 \\ 3 \rightarrow 4 \end{cases} \Rightarrow$  CAVITAZIONE

La cavitazione si realizza su una superficie per effetto di una locale depressione causata da un movimento brusco della superficie rispetto al fluido o viceversa (elica che gira in un fluido, fluido che scorre su una superficie).



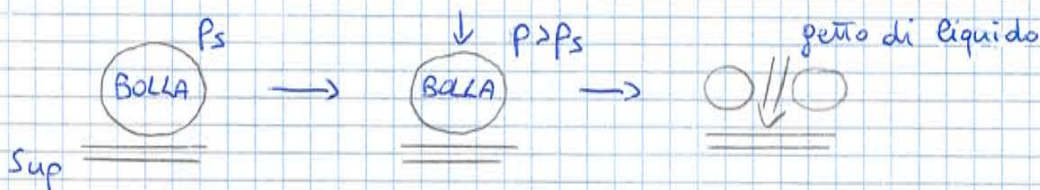
Per effetto di interazione dinamica tra fluido e superficie si genera una depressione.

$p_s < p$

In modo isoterma si raggiunge la pressione di saturazione a temperatura T. Questa pressione è anche detta Tensione di vapore.

● Si genera una depressione locale a pressione  $p_s < p$ .

Questo fa sì che si formi una bolla sulla superficie locale e si ingrandisca finché non raggiunge zone a pressione p maggiore di  $p_s$  in cui si rompe causando un getto di liquido ad alta pressione che è altamente corrosivo.

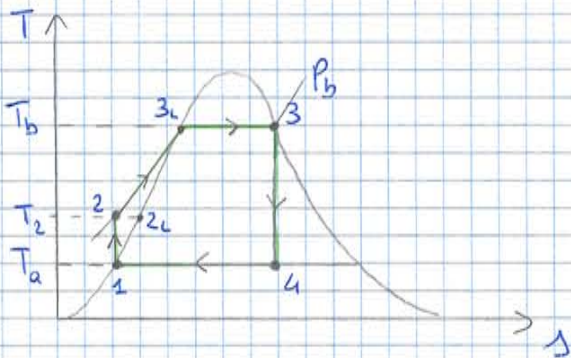




Come prevedibile il rendimento del ciclo di Carnot dipende solo dalle temperature estreme e non dalla sostanza.

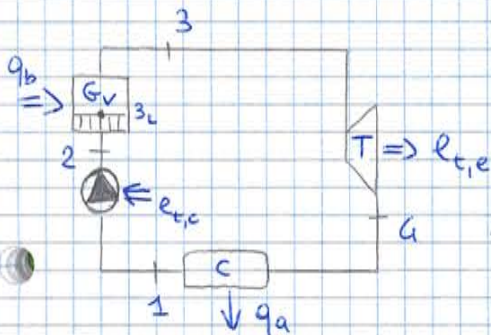
Questo ciclo essendo praticamente inutilizzabile è stato modificato.

### CICLO RANKINE



Si come è molto difficile controllare la fase di condensazione, si fa scappare la fase vapore alla temperatura  $T_2$  e si ottiene liquido saturo.

Inoltre anziché comprimere la sostanza nella fase interna della camera, dove si deve avere un macchinario specifico sia per il vapore che per il liquido, si comprime solo nella fase liquida. Si fornisce calore lungo un'isobara fino alla condizione di liquido saturo e poi una quantità di calore per vaporizzarlo.



Al posto di un compressore si usa una pompa. Il generatore di vapore è diviso in due parti una prima parte per il liquido (2-3<sub>L</sub>) e una seconda per il vapore (3<sub>L</sub>-3).

$$q_b = q_{b(2-3L)} + q_{b(3L-3)} = \underbrace{(h_{3L} - h_2)}_{h_3 - h_2} + (h_3 - h_{3L})$$

lo stato 4 è calcolabile solo conoscendo il titolo del vapore.

lo stato 1 è letto sulle tabelle.

Il problema è calcolare i dati relativi allo stato 2, i diagrammi di Mollier e le tabelle non sono d'aiuto.

Facciamo l'ipotesi di fluido incomprimibile:

$$h_2 \approx h_{2L} + v_{2L} (p_2 - p_{2L})$$

↳ pressione di saturazione a  $T_2$

$$h_2 \approx v_1 (p_2 - p_1) + h_1 \quad \rightarrow \quad h_2 - h_1 \approx v_1 (p_2 - p_1)$$

↳ dal I principio -  $l_{t,c} = \Delta h$



Si aumenta l'efficienza del ciclo:

$$\eta = \frac{P_m}{P_b} = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{h_3 - h_2} \approx \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_2} \quad (\text{dal grafico } (h,s))$$

ai fine di  $\eta$ ,  $P_{r,c}$  è trascurabile

I valori intermedi sono solo utili per dimensionare la macchina. Lo stato finale 4 si trova più vicino alla curva limite superiore.

$x_4 \geq 0,75$  valori auspicabili per evitare il problema della cavitazione

Inoltre le irreversibilità aiutano ad evitare la cavitazione poiché

$$\Delta_4 > \Delta_{4id}$$

II PRINCIPIO 3-4

$$\Delta_4 - \Delta_3 = \int_{\Delta_3}^{\Delta_4} \frac{Sg}{T} + \Delta_{sim}$$

turbina  
adiabatico

$$\Rightarrow \Delta_3 \equiv \Delta_4^{id} \quad \text{caso ideale}$$

$$\Delta_4 - \Delta_4^{id} = \Delta_{sim} > 0 \quad \text{caso reale}$$

Lo stato 3 va letto sul diagramma di Mollier, ci sono due gradi di libertà.

Per tutti gli altri stati i valori si possono ricavare dalle tabelle di saturazione e per lo stato 2 bisogna fare l'ipotesi di incompressibilità.

## CICLI INVERSI A COMPRESSIONE DI VAPORE

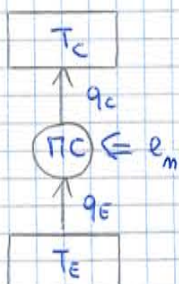
Si riferisce a:

- refrigerazione
- liquefazione (criogenia)

↑  
~ 77 K  
↓

Al di sopra di 77K si parla di refrigerazione, al di sotto di liquefazione. 77K è la temperatura del punto normale di ebollizione di  $N_2$ . La criogenia ha temperature molto basse.

## CICLO DI CARNOT INVERSO



La macchina è operatrice e non motrice.

Il lavoro e il calore sono  $< 0$  ( $e_m < 0$ )

$$T_e < T_c$$



Se  $\eta < \frac{1}{2} \Rightarrow \epsilon_p > 1$  l'efficienza può essere  $> 1$   
(per questo si cambia simbolo)

● Nel frigorifero  $T_c \approx 280\text{ K}$ ,  $T_e \approx 300\text{ K}$

$\Rightarrow \eta$  è molto lontano dall'unità e  $\epsilon_p \approx > 1$

Se la differenza tra la cella frigorifera e l'ambiente è molto vicina, l'efficienza è molto grande.

Più la cella ha temperatura lontana dall'ambiente e più l'efficienza si abbassa.

↑ *coefficienti  $p_e$  ed  $p_c$*

$$\epsilon_p = \frac{|q_c|}{|e_m|} = \frac{|q_c|}{|q_c| - q_e} = \frac{|q_c|/q_e}{\frac{|q_c|}{q_e} - 1} = \frac{T_c/T_e}{\frac{T_c}{T_e} - 1} = \frac{T_c}{T_c - T_e} = \epsilon_p + 1$$

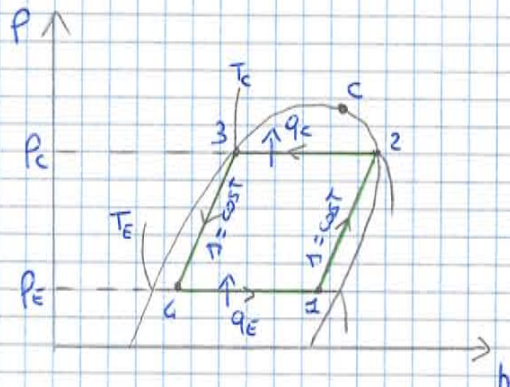
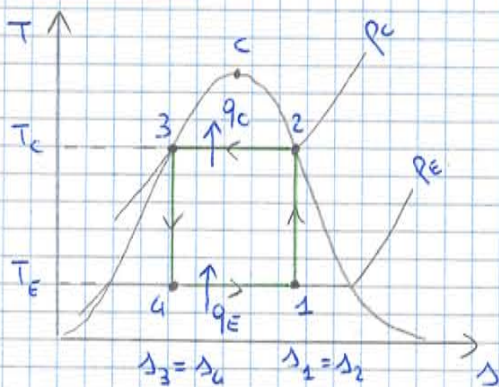
Il  $+ 1$  è dovuto al contributo del lavoro  $e_m$  che entra in gioco

$\epsilon_p =$  EFFICIENZA DELLA POMPA DI CALORE

$\epsilon_p = \epsilon_p + 1$  per qualunque ciclo inverso!

$$\epsilon_p = \frac{1}{\eta}$$

DIAGRAMMI



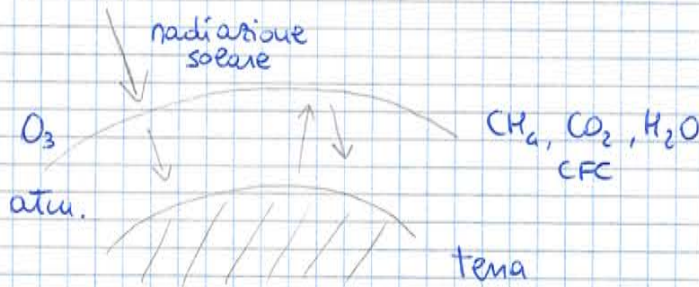
$p_c, p_e$  livelli di saturazione  
a  $T_c$  e  $T_e$

Il ciclo è percorso in verso antiorario, 1-2 il fluido viene compresso, poi da 2-3 viene saturato, il calore  $q_c$  (condensazione del fluido), da 3-4 il fluido viene espanso in una turbina, infine da 4-1 viene fatto vaporizzare il liquido presente prelevando calore dalla cella e cui si vuole togliere calore.

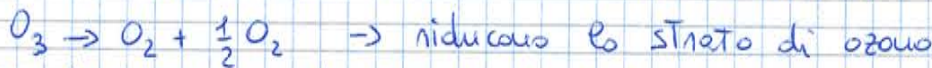
A differenza del ciclo diretto l'evaporazione avviene alla temperatura più bassa e la condensazione alla temperatura più alta.



Questi fluidi tuttavia impattano con la Terra, quando arriva l'imaggiamento solare, la componente ultravioletta di questo viene riflessa dall'ozono (molecola triatomica dell'ossigeno, e instabile). La Terra per effetto dell'imaggiamento si riscalda ed emette a sua volta, riflettendo parte dei raggi i quali vengono schermati da molecole quali  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  presenti nell'atmosfera.



Questi due effetti hanno la funzione di mantenere l'equilibrio termico: se diminuisce  $O_3$  aumenta il livello di radiazioni ultraviolette (suriscaldandosi), se aumentano  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  e CFC diminuisce la riemissione. Questi effetti sono influenzati dai fluidi frigorigeni che catalizzano:



I fluidi CFC riducono la riemissione di calore dalla Terra.

Nel 1990 si è passati da CFC a HCFC (idro cloro-fluoro carboni) ad esempio R22.

Oggi è stato tolto il cloro e si utilizzano HFC (idro fluoro carboni) ad esempio: R134.a, R152.a

Ad ogni fluido sono associati due parametri:

	GWP	ODP
R12	2400	1
R22	1700	0,05
R134.a	1300	0
R152.a	130	0

GWP: global warming potential

se per 100 anni mandiamo 1 kg di R12 qual è l'effetto che avrebbe in tonnellate di  $CO_2$

ODP: potenziale di deplezione dell'ozono

→ diminuisce  $\epsilon_f$

la  $CO_2$  che avrebbe GWP = 1, ma la  $T_c$  è  $\approx 31^\circ C$  quindi il suo utilizzo necessita una modifica del ciclo, poiché se  $T_e$  è sempre la stessa  $p_c > p_{critica} \Rightarrow$  c'è bisogno di un ciclo transcritico cioè che riesca a trattare i gas.  $T_e$  è la temp. dell'ambiente da raffreddare.