



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1587A -

ANNO: 2015

A P P U N T I

STUDENTE: Mulas

MATERIA: Termodinamica Appl. e Tecnica del Calore.
Prof. Santarelli

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.**

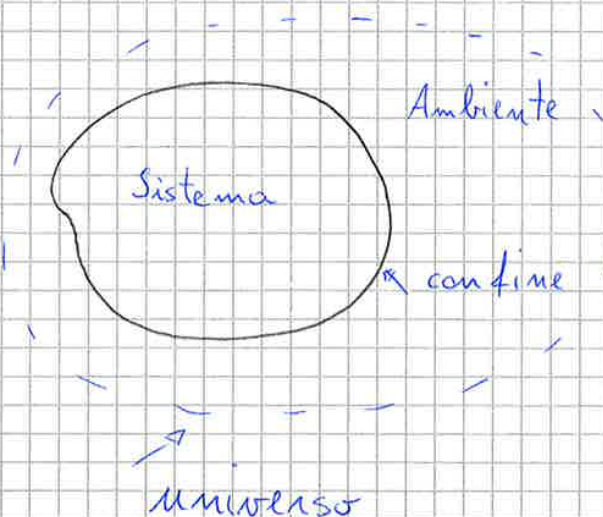
Sistema termodinamico

Un sistema termodinamico è una porzione di spazio materiale, separata dal resto dell'universo termodinamico mediante una superficie di controllo reale o immaginaria, rigida o deformabile. Esso è caratterizzato da un certo valore delle variabili fisiche che lo descrivono.

L'universo è il sistema termodinamico più grande.

Facendo una Ipotesi di omogeneità:

- le grandezze termodinamiche che lo caratterizzano sono omogenee a livello spaziale, ovvero i gradienti spaziali sono nulli
- possono esserci variazioni a livello temporale
- il sistema è chiuso da una superficie di cont.



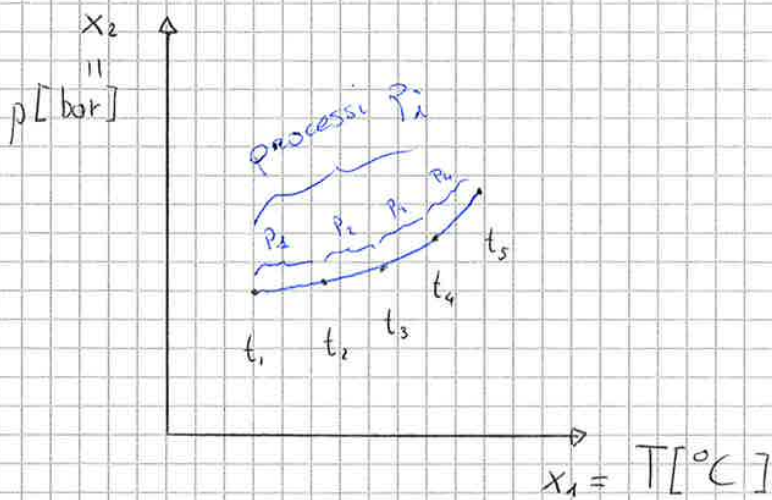
Gli scambi energetici avvengono lungo il confine.

- Elenchiamo ora i tre tipi di sistemi:
 - Sistema aperto: può scambiare in tutte le direzioni, ovvero lavoro, calore e massa.
 - Sistema chiuso: non scambia massa con l'esterno, ma solo energia sotto forma di lavoro e calore.
 - Sistema isolato: non ha alcuno scambio. L'universo può essere considerato come sistema isolato non avendo un ambiente esterno.

- Facciamo ora una classificazione in base alla capacità di scambiare calore:

- Sistema adiabatico: è un sistema che non può scambiare calore con l'esterno. Idealmente, un esempio può essere un compressore, oppure una turbina.
- Sistema diabatico: è un sistema che può scambiare calore con l'esterno.

esempio:



$$x(t) = (x_1(t), x_2(t)) = (T, p)$$

Usando i vari punti otteniamo dei processi.

Una qualunque proprietà può essere definita come:

- Proprietà estensiva: la proprietà varia al variare della massa.
- Proprietà intensiva: il suo valore quantitativo non dipende dalla massa. Per esempio, la temperatura; se si aumenta la q.tà di massa, la temperatura non cambia.
- Proprietà specifica: è una grandezza estensiva normalizzata per la quantità di materia del sistema.

Equilibrio termodinamico

Un sistema termodinamico è definito in equilibrio quando tutte le proprietà termodinamiche indipendenti assumono un valore costante nel tempo.

$$x(t) = \begin{cases} x_1(t) = K' \\ x_2(t) = K'' \\ \vdots \\ x_n(t) = K'''' \end{cases}$$

Processo termodinamico

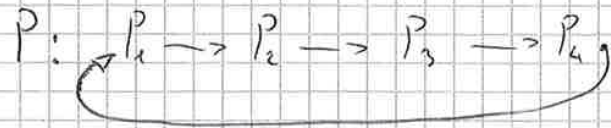
Un processo termodinamico è una sequenza degli stati del sistema, al variare del tempo in un certo intervallo $\tau: (t_1, t_2)$.

In un processo termodinamico, lo stato del sistema varia nel tempo.

$$x(t) = \begin{cases} x_1(t) \neq K' \\ x_2(t) \neq K'' \\ \vdots \\ x_n(t) \neq K'''' \end{cases}$$

corrispondono alle proprietà di fine processo τ .

In genere si hanno 4 processi:

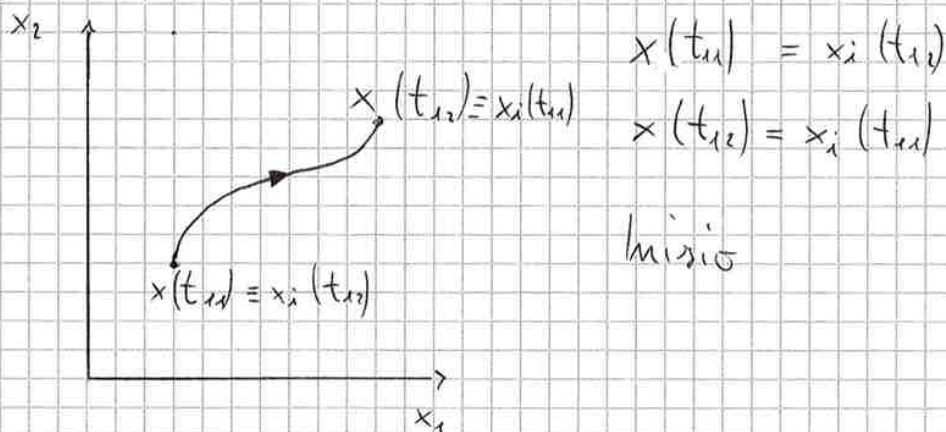


Processo inverso:

Prendiamo un processo P e definiamo P_i il processo inverso che avviene nello stesso intervallo ma nel verso opposto

$$-\tau: (t_{11}, t_{12}) = \tau_i: (t_{12}, t_{11})$$

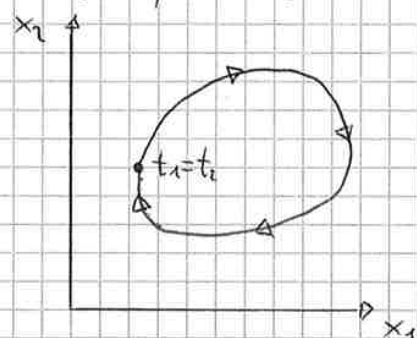
Quindi, l'intervallo di tempo in valore assoluto è lo stesso.



Processo ciclico:

È un processo in cui lo stato finale coincide con lo stato iniziale.

$$x(t_1) = x(t_3)$$



Calore: definizione, proprietà e derivate

In termodinamica, il calore è definito come il contributo di energia consumata o generata a seguito di una reazione chimica o nucleare o trasferita tra due sistemi o tra due parti dello stesso sistema.

Il calore è definito come "Energia in transito", non come "Energia posseduta da un corpo". Quindi si parla di calore solo quando esso transita.

Calore: $Q = Q(P)$

unità di misura: $[J] = [\text{Joule}]$

Flusso di calore: calore scambiato in una unità di tempo

$$\dot{Q} = \dot{Q}(t)$$

$$\dot{Q} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{Q(P')}{\Delta t}, \quad P' = P'(t, t + \Delta t)$$

unità di misura: $[W] = \text{Watt}$

Convenzioni di segno:

$Q > 0 \Rightarrow$ calore ricevuto $\Rightarrow E \rightarrow S$

$\dot{Q} > 0 \Rightarrow$ calore ricevuto $\Rightarrow E \rightarrow S$

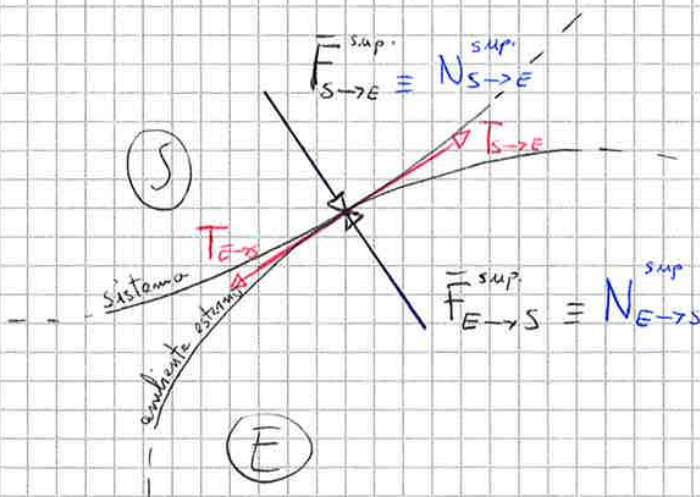
Vale il viceversa

P.S.: sia per il lavoro, sia per il calore, si possono definire calore specifico e lavoro specifico, ovvero, lavoro o calore divisi per unità di massa (kg):

$$\bullet q = q(P) = \frac{Q(P)}{M} : \left[\frac{J}{kg} \right]$$

$$\bullet l = l(P) = \frac{L(P)}{M} : \left[\frac{J}{kg} \right]$$

Forze di superficie



$$\vec{F}_{S \rightarrow E} + \vec{F}_{E \rightarrow S} = \vec{0}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} N_{S \rightarrow E} + N_{E \rightarrow S} = \vec{0} \\ T_{S \rightarrow E} + T_{E \rightarrow S} = \vec{0} \end{cases}$$

Le forze utili, ovvero quelle che generano lavoro utile sono quelle normali.

Quelle tangenziali sono forze dissipative, ovvero generalmente forze d'attrito.

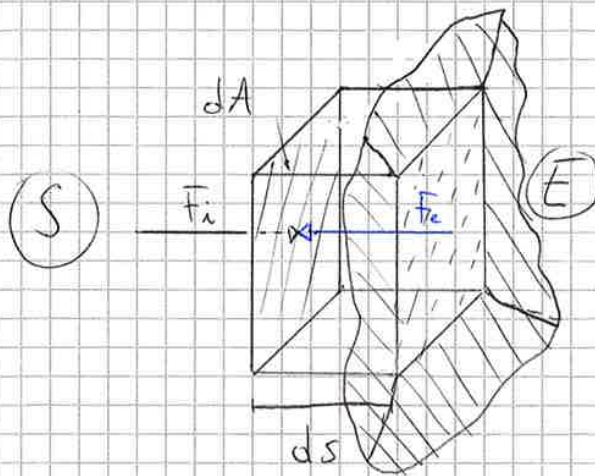
Vale allora; ~~in condizioni di stazionarietà:~~

$$L_{SE}^S(P) + L_{ES}^S(P) = 0$$

$$W_{SE}^S(t) + W_{ES}^S(t) = 0$$

Uno scambio di forze modifica lo stato interno di un sistema.

Forze interne



Le forze esterne " F_e " creano una deformazione " ds " della superficie di controllo, se non sono in equilibrio con le forze interne " F_i ".

La forza esterna F_e compie un lavoro infinitesimo pari a

$$dL = F_e \cdot ds$$

Cambiano anche i punti di applicazione delle forze interne, quindi si genera anche un lavoro interno

$$-dL_i = -F_i ds$$

negativo perché è un lavoro dall'esterno verso il sistema.

Quindi abbiamo

$$\begin{cases} L_i(P): & \text{lavoro interno} \quad [J] \\ W_i(t): & \text{potenza interna} \quad [W] \end{cases}$$

$$W_i^{\text{lim}}(t) = \int_A \bar{p}_i \cdot \bar{n}_i \cdot \bar{v}(t) \cdot dA$$

dove • p_i : pressione interna

• $v(t)$: velocità

• dA : area infinitesima

• \bar{n}_i : vettore normale a dA

Definendo

$$\frac{dV(t)}{dt} = \int_A \bar{n} \bar{v} dA \quad (\text{velocità di variazione di volume})$$

sostituisco nella precedente ed ottengo

$$W_i^{\text{lim}}(t) = p_i \frac{dV}{dt}$$

allora il lavoro W esprimo come

$$L_i^{\text{lim}}(P) = \int_{\Gamma} W_i dt = \int_{\Gamma} p_i \frac{dV}{dt} dt \Rightarrow$$

$$L_i^{\text{lim}}(t) = \int_{\Gamma} p_i dV$$

dove Γ è una trasformazione.

Equazione dell'energia cinetica

Si può scrivere in forma compatta come

$$\dot{W}_{ES}(t) = \frac{dE_c}{dt} - \dot{W}_i(t)$$

Abbiamo detto che lo scambio di lavoro comporta

- variazione stato di moto $\equiv \frac{dE_c}{dt}$

- variazione stato termodinamico interno $\equiv \dot{W}_i(t)$

Facendo una ipotesi di stazionarietà, avremo $\frac{dE_c}{dt} = 0$
cioè

$$\dot{W}_{ES}(t) = -\dot{W}_i(t)$$

per il principio di azione-reazione.

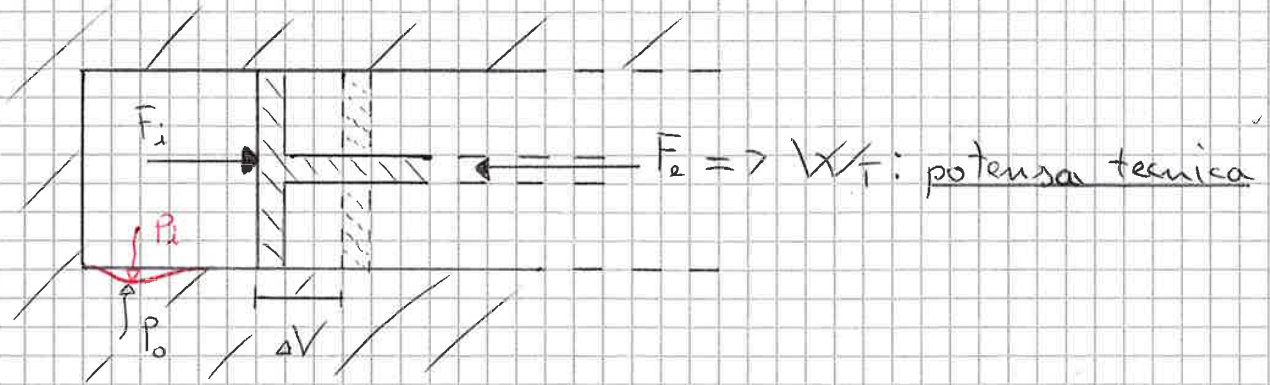
• Con alcuni passaggi algebrici ottengo

$$1) \dot{W}_{ES}(t) + \dot{W}_i(t) = \frac{dE_c}{dt}$$

$$2) L_{ES}(P) + L_i(P) = \Delta E_c$$

• Se scrivo $\dot{W}_{SE}(t) = -\dot{W}_{ES}(t)$ e sostituisco nella "1)" ottengo

$$\dot{W}_{SE}(t) - \dot{W}_i(t) + \frac{dE_c}{dt} = 0$$



p_0 è la pressione esterna

- Con essa si definisce la potenza di dilatazione

$$W_0(t) = p_0 \frac{dV}{dt}$$

che è un contributo che spesso viene trascurato, perché si presenta quando si deforma la superficie di contorno, ed è una variazione molto piccola.

- Inserendo questo termine nell'equazione dell'energia cinetica ottengo

$$W_T + W_0 + \frac{d\bar{E}_p}{dt} + \frac{d\bar{E}_c}{dt} + W_a - p_i \frac{dV}{dt} = 0$$

Equazione dell'energia cinetica
in forma completa

Equazioni di calore e lavoro per vari sistemi

Se scrivo $L(P) = \int_{\Gamma} p(T, V) dV$

con $p(T, V)$ indico l'equazione di stato.

Di solito abbiamo sistemi $p(T, V)$ oppure sistemi $V(p, T)$ e raramente sistemi in cui la variabile dipendente sia la temperatura.

Sistemi $p(T, V)$

Un esempio di equazione del tipo $p(T, V)$ la posso ricavare dalla legge dei gas ideali

$$pV = nRT \Rightarrow p = p(V, T) = \frac{nRT}{V}$$

- Assioma costitutivo del calore: è un'equazione ritenuta vera poiché evidente, ed è il punto di partenza per il calcolo del calore.

Consideriamo un sistema che in un processo "P" in $\mathcal{T}: [t_1, t_2]$ scambia del calore

$Q_{se}(P)$ a cui associo un certo flusso termico

$$\vartheta(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{Q_{se}(P)}{\Delta t}$$

Si può scrivere il flusso termico come

- $C_v(V, T)$ è definita come capacità termica a volume costante. È il rapporto tra il calore scambiato con l'ambiente e la variazione di temperatura che ne consegue.

È espresso come $C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$.

Poiché "a volume costante", viene considerato per una trasformazione isocora ($dV=0$).

Possiamo interpretare la capacità termica come la capacità di un materiale di mantenere la temperatura dopo scambi di calore

$$C_v: \left[\frac{J}{K} \right]$$

- $c_v(V, T)$ è invece il calore specifico, ovvero la capacità termica divisa per unità di massa. È quindi espresso in

$$c_v: \left[\frac{J}{kgK} \right]$$

L'assioma è quindi

$$Q(P) = \int_p \Lambda_v(V, T) dV + C_v(V, T) dT$$

Assioma costitutivo del calore

• $A_p(p, T)$ e $A_T(p, T)$:

posso scrivere il lavoro come $L(P) = \int_{\Gamma} p dV$
e scrivo dV come

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

Quindi sostituisco nella precedente e avrò

$$L(P) = \int_{\Gamma} p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \right]$$

So anche che $L(P) = \int W(t) dt$. Ho l'espressione di $W(t)$, quindi la integro e impongo l'uguaglianza:

$$\int_{\Gamma} A_p dp + A_T dT = \int_{\Gamma} p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \right]$$

e ottengo:

$$\begin{cases} A_p(p, T) = p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -v \\ A_T(p, T) = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{cases}$$

L'assioma è:

$$L(P) = \int_{\Gamma} p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \right]$$

Assioma costitutivo del lavoro

• $C_p(p, T)$ è la capacità termica a pressione costante. Viene considerata per trasformazioni isobare ($dp=0$) e valgono le stesse considerazioni fatte per la capacità termica a volume costante. È espresso come $C_p(p, T) = \frac{\int Q}{dT}$ e la sua unità di misura è

$$C_p: \left[\frac{J}{K} \right]$$

• $c_p(p, T)$ è il calore specifico a pressione costante. È pari alla capacità termica normalizzata rispetto all'unità di massa. È espresso come $c_p(p, T) = \frac{\int Q}{m dT}$ e la sua unità di misura è

$$c_p: \left[\frac{J}{kg K} \right]$$

Tramite queste grandezze massiche posso riscrivere il calore come $q(P) = \frac{Q(P)}{m}$ cioè

$$q(P) = \int_P \lambda_p dp + c_p dT$$

Possiamo scrivere

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{nRT}{\nu \cdot M} = \frac{R^*T}{\nu}$$

dove

$$R^* = \frac{n \cdot R}{M} \quad \text{che è una costante diversa in base al tipo di sostanza.}$$

che posso scrivere meglio come

$$R^* = \frac{R}{\mu}$$

dove μ è la massa chilomolecolare

$$\mu = \bar{M} = \frac{M}{n} = \left[\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right]$$

• L'equazione ~~dei gas ideali~~ dei gas ideali è anche

$$p \cdot \nu = R^* T$$

Equazione di stato dei gas ideali

dove le lettere minuscole indicano grandezze massiche (esclusa la pressione).

• Un'altra equazione è:

$$\Lambda_\nu = p$$

Equazione di stato del calore latente rispetto al volume

• Oppure ancora:

$$C_\nu = C_\nu(T)$$

Equazione di stato della capacità termica a vol. cost.

• C_p :

$$C_p = C_v - \lambda_v \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}$$

Passando alle grandezze massiche:

$$c_p = c_v - \lambda_v \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}$$

Come prima ricavare le due derivate $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ e $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ dall'equazione di stato dei gas ideali e ottengo

$$c_p = c_v - p \cdot \frac{\frac{R^*}{v}}{\frac{-R^*}{v^2}}$$

e semplificando ottengo

$$c_p = c_v + R^*$$

Equazione di Mayer

• Dalla teoria cinetica dei gas:

no atomi	c_p	c_v	$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$
1	$\frac{5}{2} R^*$	$\frac{3}{2} R^*$	$\frac{5}{3}$
2	$\frac{7}{2} R^*$	$\frac{5}{2} R^*$	$\frac{7}{5}$
3	$4 R^*$	$3 R^*$	$\frac{4}{3}$
> 3	$c_p = c_p(p, T)$	$c_v = c_v(p, T)$	$\gamma = \gamma(p, T)$

- Un'altra equazione di stato per i gas ideali è

$$p = \frac{R^* T}{(v-b)} - \frac{a}{v^2}$$

Equazione di stato di
Von der Waals

dove:

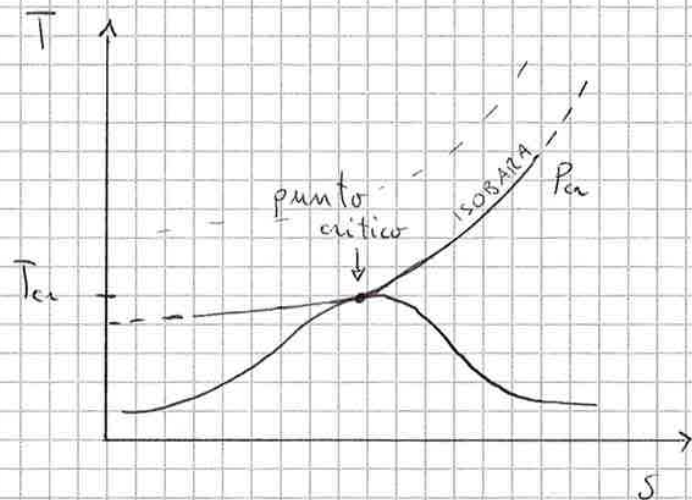
a: tiene conto delle interazioni molecolari

b: tiene conto del volume delle molecole

Essa viene utilizzata in condizioni di alta pressione e in prossimità del punto di liquefazione.

$$a = \frac{27 \cdot R^* \cdot T_{cr}}{64 \cdot p_{cr}}$$

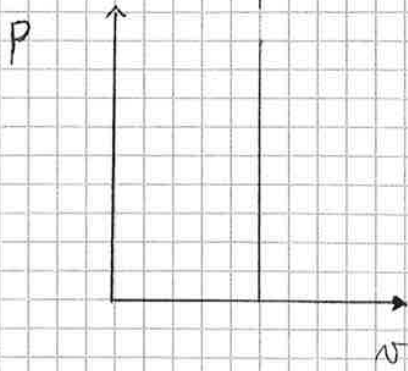
$$b = \frac{R^* T_{cr}}{8 \cdot p_{cr}}$$



Esistono inoltre altre equazioni, che vengono utilizzate a seconda delle condizioni del sistema. Esse sono:

- Equazione di Clausius
- Equazione di Redlich-Kwong
- Equazione viriale

Trasformazione isocora sul piano di Clapeyron



Isoterma

- $T(t) = \text{costante}$
- $T = T(t_1) = T(t_2) = \dots = T(t_n)$
- $dT = 0$
- $p v = p_1 v_1 = p_2 v_2 = \dots = p_n v_n = \text{costante}$

- lavoro

$$\begin{aligned} l(P) &= \int_{\pi} p dv = \int_{\pi} \frac{R^* T}{v} \cdot dv = R^* T \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = \\ &= R^* T \cdot \log_e \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \end{aligned}$$

poiché il prodotto $p_1 v_1 = p_2 v_2$ vale anche

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow l(P) = R^* T_1 \cdot \log_e \left(\frac{p_1}{p_2} \right)$$

- calore

$$\begin{aligned} 1) \quad q(P) &= \int_{\pi} \lambda_v dv + c_v dT = \int_{\pi} \lambda_v dv = \int_{\pi} p dv = \\ &= R^* T_1 \cdot \log_e \left(\frac{v_2}{v_1} \right) = l(P) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2) \quad q(P) &= \int_{\pi} \lambda_p dp + c_p dT = \int_{\pi} \lambda_p dp = \int_{\pi} -v dp = \\ &= -R^* T_1 \cdot \log_e \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = R^* T_1 \cdot \log_e \left(\frac{p_1}{p_2} \right) = l(P) \end{aligned}$$

Adiabatica

$$\cdot \phi(t) = 0$$

$$\cdot q(p) = 0$$

Introduciamo $\psi(t) = \frac{\phi(t)}{m} \left[\frac{\text{kg}}{\text{kg}} \right]$

$$1) \psi(t) = \lambda_v \frac{d\sigma}{dt} + c_v \frac{dT}{dt} = p \frac{d\sigma}{dt} + c_v \frac{dT}{dt} = 0$$

da cui ricavare

$$1a) \frac{dT}{dt} = -\frac{1}{c_v} \cdot p \frac{d\sigma}{dt}$$

$$2) \psi(t) = \lambda_p \frac{dp}{dt} + c_p \frac{dT}{dt} = -v \frac{dp}{dt} + c_p \frac{dT}{dt}$$

in questa espressione sostituisco 1a) e trovo

$$\psi(t) = -v \frac{dp}{dt} - \frac{c_p}{c_v} \cdot p \frac{d\sigma}{dt} = 0$$

divido per "p" e per "v" ed ottengo

$$\frac{dp}{p} + \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{d\sigma}{v} = 0$$

Integro questo avendo i membri tra uno stato generico e uno stato "1" e avrò

$$\int_{p_1}^p \frac{dp}{p} + \gamma \int_{v_1}^v \frac{d\sigma}{v} = \int_1^{\text{generico}} 0$$

- calore

$$q(P) = 0$$

- lavoro

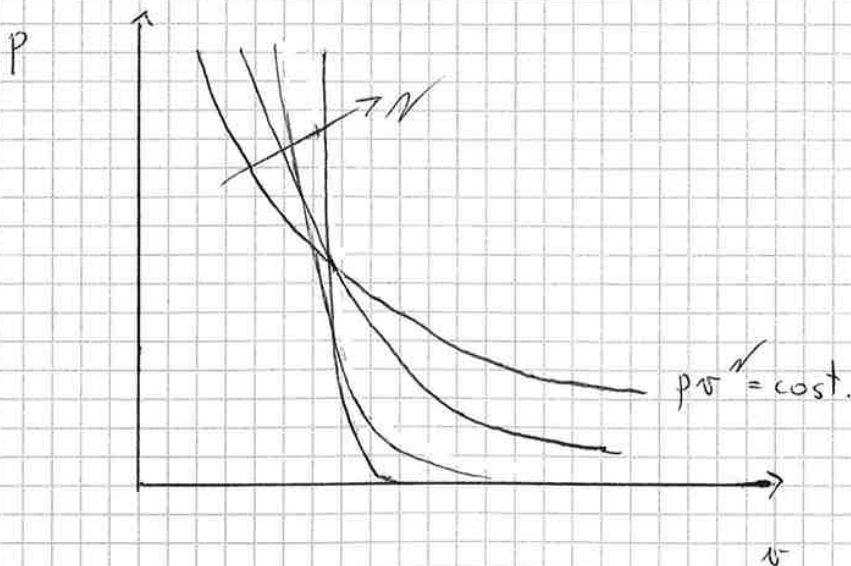
$$\begin{aligned} l(P) &= \int_P p dV = p_1 v_1^{\gamma} \int_{v_1}^{v_2} v^{-\gamma} dv = p_1 v_1^{\gamma} \cdot \frac{1}{-\gamma+1} \left(v_2^{-\gamma+1} - v_1^{-\gamma+1} \right) = \\ &= \frac{p_1 v_1^{\gamma}}{\gamma-1} \cdot v_1^{-\gamma+1} \left(1 - \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{-\gamma+1} \right) \end{aligned}$$

$$1) \quad l(P) = \frac{p_1 v_1}{\gamma-1} \cdot \left[1 - \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\gamma-1} \right]$$

Si possono poi fare varie considerazioni, per esempio, poiché vale $p_1 v_1^{\gamma} = p_2 v_2^{\gamma}$, allora

$$2) \quad l(P) = \frac{p_2 v_2}{\gamma-1} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]$$

Trasformazione adiabatica sul piano di Clapeyron



Politropica

Consideriamo il calore scambiato in una trasformazione infinitesima

$$\tilde{q}(P) = \Lambda_v dv + c_v dT$$

assiomaticamente

$$\tilde{q}(P) = c dT, \quad c: \text{calore spec. della politropica.}$$

$$c \left[\frac{J}{kgK} \right]$$

$$\Lambda_v dv + c_v dT = c dT \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (c_v - c) dT + p dv = 0$$

ora ricavare $dT = \frac{1}{R^*} \cdot d(p \cdot v)$ e sostituisco

$$(c_v - c) \left(\frac{p dv + v dp}{R^*} \right) + p dv = 0 \Rightarrow$$

$$(c_v - c) (p dv + v dp) + R^* p dv = 0 \Rightarrow$$

$$(c_v - c) (p dv + v dp) + (c_p - c_v) \cdot p dv = 0 \Rightarrow$$

$$\left(\frac{c_p - c_p}{c_p - c_v} \right) p dv + v dp = 0$$

Definiamo

$$n = \frac{c_p - c_p}{c_p - c_v}$$

esponente della politropica

La politropica è un tipo di trasformazione che comprende tutte le trasformazioni viste in precedenza. Possiamo fare la seguente tabella:

Trasforma.	equazione	C	n
isocora	$dv=0$ $v=cost$	C_v	∞
isobara	$dp=0$ $p=cost.$	C_p	0
isoterma	$d\bar{T}=0$ $T=cost.$	∞	1
adiabatica	$q=0$	0	γ

" \bar{E} ", funzione dello stato " X "

$$a(P) = \bar{E}(x_2) - \bar{E}(x_1) = \Delta \bar{E}(X)$$

Da queste considerazioni avremo

$$Q(C) = L_{S\bar{E}}(C) \Rightarrow Q(C) - L_{S\bar{E}}(C) = 0$$

Poiché lavoro e calore sono due azioni

$$Q(P) - L_{S\bar{E}}(P) = a(P)$$

e quindi

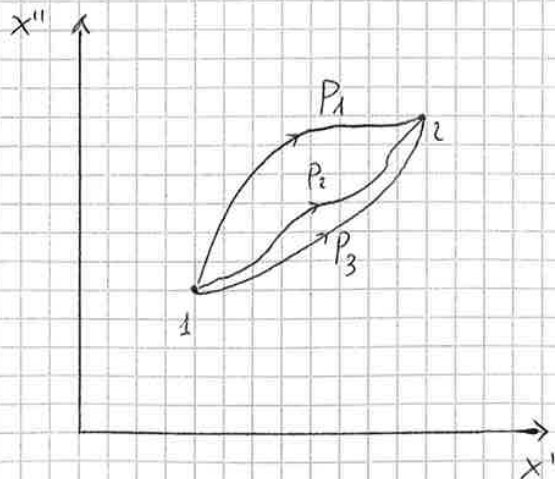
$$a(C) = Q(C) - L_{S\bar{E}}(C) = 0$$

ciò implica

$$a(P) = Q(P) - L_{S\bar{E}}(P) = \bar{E}(x_2) - \bar{E}(x_1) = \Delta \bar{E}(X)$$

Conseguenze

- 1) $Q(P)$ e $L_{S\bar{E}}(P)$ dipendono dal processo " P ", e non sono funzioni di stato.



$$E(x) \longrightarrow e(x) = \frac{E(x)}{M}$$

sono tutte espresse in $\left[\frac{J}{kg} \right]$

4) Dall'equazione dell'energia cinetica

$$L_{sc}(P) = L_i(P) - \Delta E_c$$

e sostituendo nell'equazione del primo principio avrò

$$Q(P) - L_i(P) = \Delta E - \Delta E_c$$

e definiamo

$$\Delta U = \Delta E - \Delta E_c$$

Differenza di energia interna

Quindi posso riscrivere il primo principio come:

$$Q(P) - L_i(P) = \Delta U$$

Primo principio della termodinamica

che posso scrivere come

$$\dot{Q}(t) - \dot{W}_a(t) = \frac{dU}{dt}$$

5) Anche l'energia interna è definita a meno di una costante

$$U(x) = U(x) - U(x_0)$$

Entalpia

L'entalpia, genericamente indicata con H , è la somma tra l'energia interna e il prodotto di pressione per volume "p.v".

È una funzione di stato, ed è definita a meno di una costante

$$H = U + pV \quad \text{Entalpia}$$

$$H(x) = H(x) - H(x_0)$$

L'entalpia è espressa in [J]

Esiste l'entalpia massica definita come

$$H \longrightarrow h = \frac{H}{M}$$

espressa in $\left[\frac{J}{kg}\right]$

Siccome quasi mai si conosce l'energia interna di un sistema, allora quasi mai si esprime l'entalpia in valore assoluto. Quindi si ha spesso, la differenza di entalpia

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V)$$

$$\Delta h = \Delta u + \Delta(p \cdot v)$$

trasforma cioè il calore in lavoro.
Un esempio può essere il motore a scoppio.

Introduciamo ora la definizione di efficienza:

$$\epsilon = \frac{\text{effetto utile}}{\text{input energetico}} \quad \text{Efficienza}$$

Questo parametro ci indica quanto bene una macchina termica svolge il suo lavoro.

Esistono due tipi di efficienza rispettivamente per macchina operatrice e per macchina motrice:

- Efficienza frigorifera e C.O.P.

Definiamo prima

$|Q^+|$: calore assorbito

$|Q^-|$: calore ceduto

$L_n = L_{SE} - L_{ES}$: lavoro netto

$Q_n = Q^+ - |Q^-|$: calore netto

$$\epsilon_f = \frac{Q^+}{|L_n|} = \frac{Q^+}{|L_{SE} - L_{ES}|}$$

Efficienza
frigorifera

Secondo principio della termodinamica

Partiamo con una definizione:

Entropia

L'entropia, generalmente indicata con "S", è una funzione di stato che indica il livello di disordine.

La sua variazione, all'interno di un sistema, può essere positiva o negativa, ma quella dell'universo è sempre crescente (nel caso ideale può essere anche costante).

La sua unità di misura è il Joule $[\frac{J}{K}]$
Kelvin

$$S(X) : [\frac{J}{K}]$$

$$s(x) = \frac{S(X)}{M} : [\frac{J}{kgK}]$$

Definiamo ora $\varphi_M(t)$ come il flusso massimo di calore diviso per unità di massa. Vale la relazione:

$$\varphi_M(t) = T \cdot \frac{ds}{dt}$$

Se considerassimo un sistema che non scambia calore con l'esterno, e quindi un sistema isolato, allora si avrebbe

$$\dot{Q}(t) = 0 = \frac{dQ}{dt}$$

ciò implica

$$\boxed{\frac{dS}{dt} \geq 0}$$

Formulazione del secondo principio della termodinamica

Ovvero dice che:

"In un sistema isolato, l'entropia è una funzione crescente nel tempo".

Poiché si considera l'universo un sistema isolato, allora il secondo principio dice anche che l'entropia dell'universo è in continuo aumento.

Possiamo scrivere in generale

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} + \dot{S}_{\text{irr}}$$

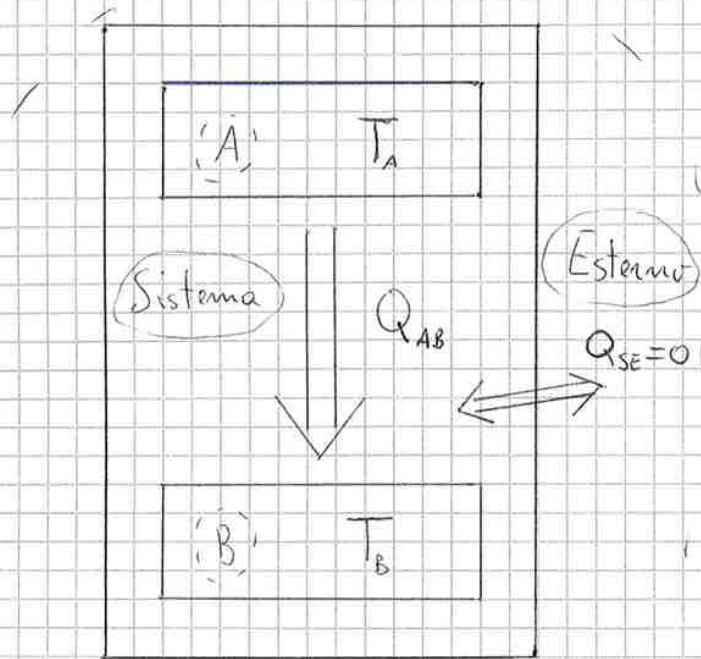
$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} + S_{\text{irr}}$$

Facciamo un esempio:

consideriamo due termostati A e B con rispettive temperature T_A e T_B .

Essi sono sedi di sole trasformazioni reversibili.

Supponiamo che il sistema sia adiabatico:



• $Q_{SE} = 0$ perché abbiamo fatto ipotesi di adiabaticità

• Non conoscendo le due temperature, immaginiamo che il calore fluisca dal termostato A al termost. B

Il secondo principio afferma che

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{Tot sistema}} \geq 0$$

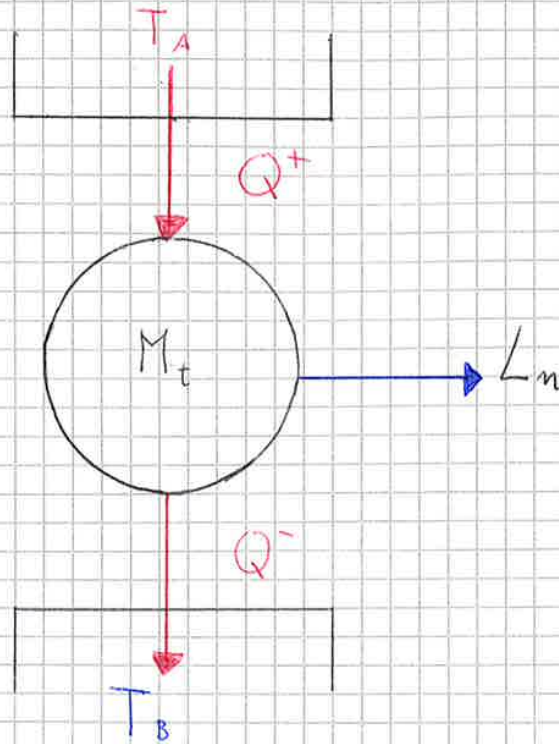
$$\Delta S_{\text{Tot sistema}} = \Delta S_A + \Delta S_B \geq 0$$

$$\Delta S_A = -\frac{Q}{T_A}, \quad \Delta S_B = \frac{Q}{T_B}$$

Quest'ultima è una delle diverse formulazioni del secondo principio (formulazione di Clausius).

Tutte le diverse formulazioni, alla fine, si basano sulla funzione entropia.

Schema impianto:



Il sistema è isolato e le trasformazioni sono tutte reversibili, quindi, dall'equazione del secondo principio:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = 0$$

cioè:

$$\int_1^2 \frac{dQ^-}{T_B} + \int_2^3 \frac{dQ}{T} + \int_3^4 \frac{dQ^+}{T} + \int_4^1 \frac{dQ}{T} = 0$$

\downarrow isoterma \downarrow adiabatica \downarrow isoterma \downarrow adiabatica

$$\Rightarrow -\frac{Q}{T_B} \qquad \int \frac{dQ}{T} = 0 \qquad \Rightarrow +\frac{Q}{T_B} \qquad \int \frac{dQ}{T} = 0$$

Il termine η_c è sempre minore di 1.
Se fosse uguale a 1 dovrei avere

$$T_B = 0 [K] \text{ oppure } T_A = \infty$$

ma le 2 condizioni sono irrealizzabili.

Questo ce lo dice il "Teorema di Carnot":

"Il rendimento di una macchina qualsiasi che opera fra le due sorgenti a temperatura T_A e $T_B < T_A$, è minore o uguale al rendimento di una macchina termica reversibile che operi fra le stesse temperature."

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \lambda_v - p$$

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

• Riscrivendo anche "(2)" in termini specifici:

$$du = (\lambda_v - p) dv + c_v dT$$

perché, come ci suggerisce "1"

$$H = H(p, T)$$

Quindi, eguagliando "1" con "2" ottengo

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \lambda_{p+v}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$$

- In termini specifici (solo dividendo per la massa):

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = \lambda_{p+v}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = C_p$$

P.S.: si è diviso solo, senza moltiplicare, per la massa perché p e T sono grandezze intensive

- Riscrivo "1" in termini specifici

$$dh = (\lambda_{p+v}) dp + C_p dT$$

- Inoltre, posso ancora ricavare, dal primo principio:

$$\delta Q = dh - v dp$$

$$dq = dh - v dp$$

- Riscrivo "(1a)" in termini specifici

$$ds = \frac{\lambda_v}{T} dv + \frac{c_v}{T} dT$$

2) Sistemi $S = S(p, T)$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\lambda_p}{T} dp + \frac{C_p}{T} dT \quad (1b)$$

- Il differenziale dS lo scrivo come:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \quad (2b)$$

- Equagliando "(1b)" con "(2b)" avrò:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{\lambda_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$$

- In termini specifici:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = \frac{\lambda_p}{T}$$

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

- Riscrivo "(1b)" in termini specifici

$$ds = \frac{\lambda_p}{T} dp + \frac{c_p}{T} dT$$

Relazioni di Maxwell

Queste relazioni si ottengono derivando una funzione di stato rispetto ad ogni variabile, poi si fanno le derivate miste e si eguagliano.

Esempio:

$$dU = dS \cdot T - p dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad \text{a} \quad \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \text{b}$$

Uguagliando "a" con "b" ottengo

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

relazioni che valgono anche per le grandezze specifiche.

Le altre relazioni si ottengono con lo stesso procedimento, applicandolo alla funzione dell'entalpia ($H = U + pV$), alla funzione dell'energia libera di Gibbs ($G = H - TS$)

Relazioni derivate dalle equazioni di Maxwell

Energia interna

$$- du = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT = \textcircled{1a}$$

$$= (\Lambda_v - p) dv + c_v dT \quad \textcircled{1b}$$

$$- T ds = du + p dv \quad \textcircled{2}$$

- Se derivo "2" rispetto a v , a T costante:

$$T \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p$$

spostando i membri

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

- Dall'equazione di Maxwell ③, riscrivo la precedente come:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$$

- Quindi, in termini infinitesimi, l'energia interna diventa:

$$du = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv + c_v dT \quad \textcircled{3a}$$

- Dall'equazione di Maxwell "4", riscrivo la precedente come:

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

- Tramite questa, scrivo il differenziale di h come:

$$dh = \left[-T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v \right] dp + c_p dT \quad (3a)$$

- Uguagliando "3a" con "1b" ottengo

$$-T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \lambda_p$$

2) Per coppie (V, T):

$$- ds = \frac{\lambda_v}{T} dv + \frac{c_v}{T} dT \quad (1)$$

$$- ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv + \frac{c_v}{T} dT \quad (2)$$

dove, nella "(2)", è stata utilizzata l'equazione di Clausius-Clapeyron.

- Dall'equazione di Maxwell "(3)" scivo la "(2)" come

$$ds = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv + \frac{c_v}{T} dT \quad (3) (V, T)$$

- Uguagliando (3) con (1) ottengo l'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \lambda_v.$$

- Ciò che ci interessa sono quindi la (3) (p, T) e (3) (V, T)

$$ds = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp + \frac{c_p}{T} dT$$

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

$$\boxed{du = c_v dT} \Rightarrow \underline{u = u(T)}$$

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

ora utilizzando (a)

$$\boxed{dh = c_p dT} \Rightarrow \underline{h = h(T)}$$

La dipendenza dell'energia interna dalla sola temperatura, quando si ha un gas ideale, viene spiegata dal fenomeno dell'espansione libera di un gas, che fu spiegato in seguito, ancora meglio con l'esperimento di Joule-Thompson.

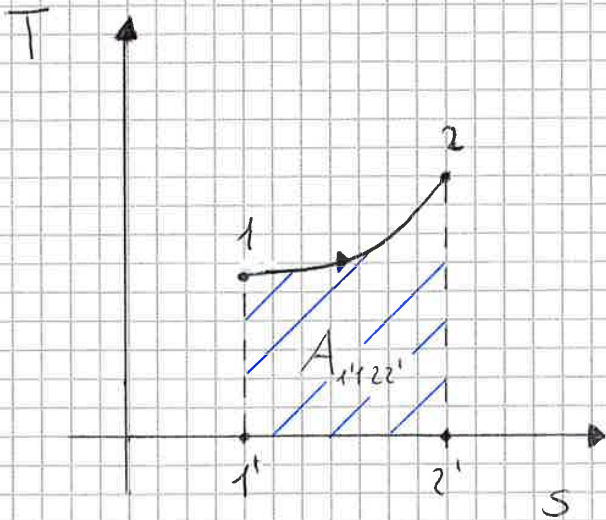
- Negli impianti si utilizzano quasi sempre sensori per rilevare pressione e temperatura, quindi per l'entropia, la forma più utilizzata è la (51).
- Ricapitolando

$$1) du = c_v dT$$

$$2) dh = c_p dT$$

$$3a) ds = \frac{R^*}{v} dv + \frac{c_v}{T} dT$$

$$3b) ds = -\frac{R^*}{p} dp + \frac{c_p}{T} dT$$



$$A_{1'122'} \propto q$$

- Entropie crescenti: $Q = Q_{S \rightarrow E}$ (vale anche per q)
- Entropie decrescenti: $Q = Q_{E \rightarrow S}$ (vale anche per q)

Allora

$$\cdot q > 0 \Rightarrow q = \int_1^2 T ds$$

$$\cdot q < 0 \Rightarrow q = \int_2^1 \bar{T} ds = - \int_1^2 T ds$$

In pratica, nel caso di una macchina motrice, se l'entropia decresce allora sto facendo un lavoro dall'esterno verso il sistema e viceversa.

Per esempio, nel caso di un sistema pistone-cilindro, quando scarico il calore verso l'esterno, il pistone si abbassa e l'esterno compie un lavoro sul sistema e l'entropia decresce.

• Se invece abbiamo una macchina operatrice, essa compie il ciclo nel senso opposto, quindi

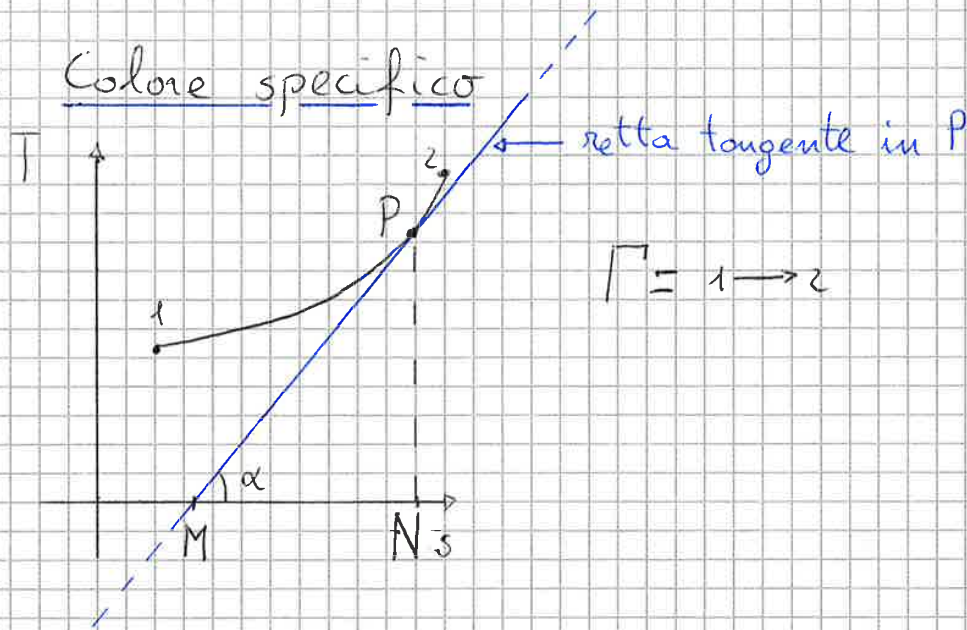
$$q_m(C) < 0$$

e allora

$$q_m(C) < 0 \Rightarrow l_m(C) < 0$$

valido per un ciclo frigorifero

2) Calore specifico



$$\frac{\overline{PN}}{\overline{MN}} = \frac{dT}{ds} \Rightarrow \overline{MN} = \frac{\overline{PN} ds}{dT} = \frac{T \cdot ds}{dT} = \frac{dq}{dT}$$

$$\frac{dq}{dT} = c = \text{stg}[\Gamma(P)]$$

- La trasformazione adiabatica non consente scambi di calore, $\hat{q}=0$ e $q=0$
Inoltre se consideriamo un fluido omogeneo lineare (reversibile) $\Sigma_{irr}=0=S_{irr}$

Allora per l'adiabatica:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} + S_{irr} = 0$$

come si può vedere nel piano di Gibbs.

- Quindi, se consideriamo una trasformazione adiabatica e reversibile abbiamo valori di entropia costante, cioè

Adiabatica + reversibile = isoentropica

4) Trasformazione isocora

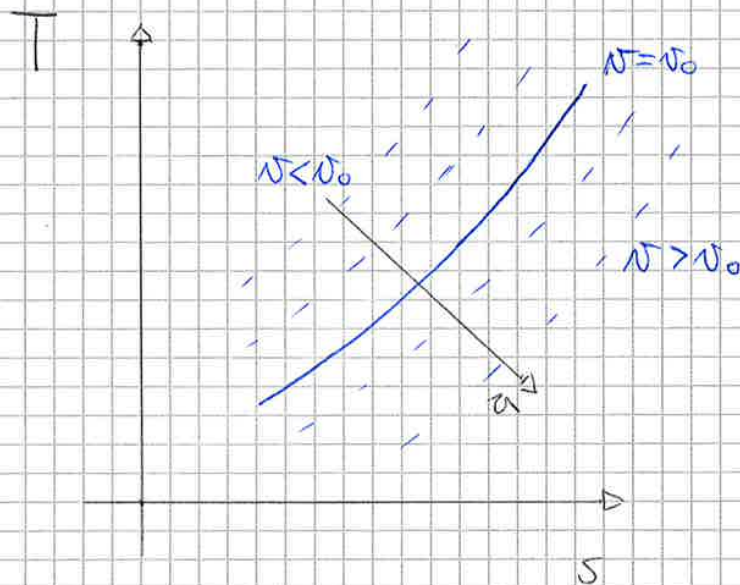
- Ora consideriamo una trasformazione isocora e un gas ideale. Si ha

$$ds = R^* \frac{dv}{v} + c_v \frac{dT}{T}$$

- Dalla relazione di Mayer

$$c_p - c_v = R^* \rightarrow R^* = c_v (\gamma - 1)$$

Analizzando le 4.1) o 4.2) graficamente, possiamo vedere come si "spostano" le isochores al variare di diversi valori fissi di volume, nel diagramma di Gibbs:



5) Trasformazione isobara.

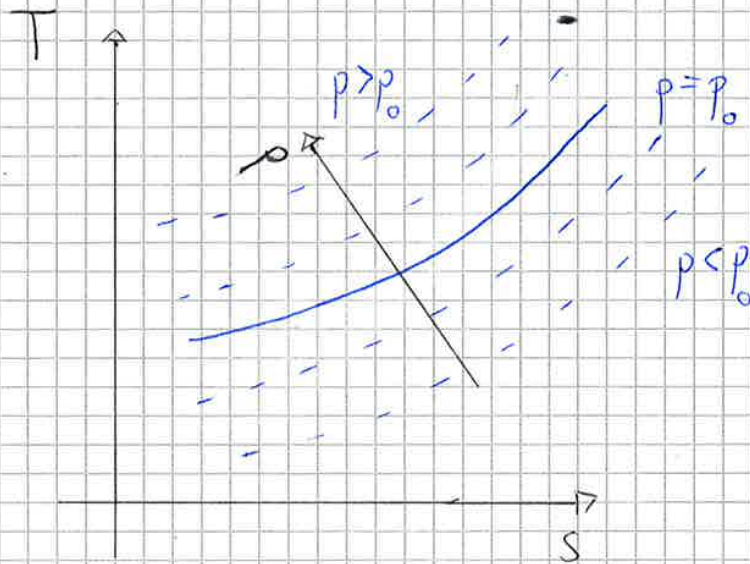
- Allo stesso modo, consideriamo una trasformazione isobara ed un gas ideale. Si ha

$$ds = -R^* \frac{dp}{p} + c_p \frac{dT}{T}$$

- Utilizzando la relazione di Mayer

$$R^* = c_v (\gamma - 1) = c_p \cdot \frac{1}{\gamma} (\gamma - 1)$$

Ancora, tramite s.1) e s.2), analizziamo la posizione, sul diagramma di Gibbs, delle diverse isobare al variare di diversi valori fissi di p :



Notiamo che il grafico della trasformazione isobara sia più pendente del grafico della trasformazione isocora (sempre considerando il piano di Gibbs). Inoltre la pressione cresce in senso opposto rispetto al volume.

Portata di Massa

È definita come

$$\dot{Q} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{M(\Delta t)}{\Delta t} = \rho \cdot A \cdot \bar{u} \cdot \bar{v}$$

dove

ρ : densità

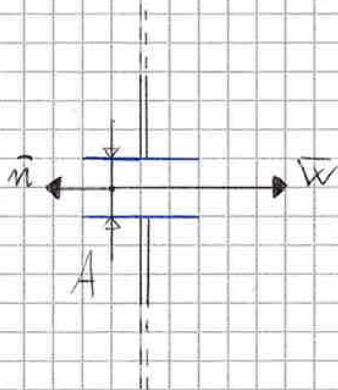
A : area condotto

\bar{u} : vettore normale ad A

\bar{v} : vettore velocità

L'unità di misura della portata è $\left[\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right]$.

È un flusso di massa attraverso una superficie, quindi ha un segno secondo una convenzione:



Flusso	segno
ingresso	-
uscita	+