

Fisica tecnica

Lorenzo Minuz

March 2022

Contents

1	Introduzione alla termodinamica	5
2	Trasformazioni	5
2.1	Modello per descrivere una trasformazione	6
2.2	Reversibilità	6
3	Principio zero	6
3.1	Principio zero della termodinamica	7
3.2	Misura della temperatura	8
4	Funzione di stato	8
5	Primo principio della termodinamica	10
5.1	Esperimento di Joule	10
5.2	Formulazione integrale del lavoro	11
5.3	Formulazione differenziale del lavoro	11
5.4	Generica sostanza pura	14
5.5	Cosa sappiamo di S ?	14
6	Formalismo termodinamico, relazione fondamentale in forma energetica	15
7	Generazione di potenziali termodinamici	16
7.1	Analisi dei potenziali termodinamici	17
7.2	Schema riassuntivo potenziali termodinamici	19
8	Applicazione del formalismo termodinamico	20
8.1	Relazione tra c_p e c_v	20
8.2	Relazione tra k_T e k_s	21
8.3	Espressioni differenziali	22
8.4	Riassunto casi particolari del formalismo	25
9	Gas perfetti e gas reali	26
9.1	$T = T(T, s)$	26
9.2	$T = T(p, v)$	26
9.3	Quantità di calore scambiato	27
9.4	Lavoro	27

9.5 Quando si possono applicare i modelli visti in precedenza ad un gas?	27
10 Secondo principio della termodinamica	30
10.1 Schematizzazione dell'enunciato di Kelvin-Planck	30
10.2 Schematizzazione dell'enunciato di Clausius	31
10.3 Equivalenza dei due enunciati	31
11 Analisi termodinamica	35
11.1 Diagramma $(U - S)$ - Stati di equilibrio	37
11.2 Diagramma $(U - S)$ - Stati di non equilibrio	37
11.3 Disponibilitá adiabatica	38
11.4 Energia disponibile rispetto ad un termostato	39
12 Sistemi fluenti	40
12.1 Ipotesi di partenza	41
12.2 Formulazione unificata delle equazioni di bilancio	41
12.2.1 Struttura generale delle equazioni di bilancio	41
12.2.2 Formulazione unificata delle equazioni di bilancio	42
12.3 Tipico sistema fluente	43
12.4 Bilancio di massa	43
12.5 Bilancio energetico	44
12.6 Miscelamento adiabatico	46
12.7 Bilancio entropico	47
12.7.1 Bilancio exergetico	47
12.7.2 Bilancio entropico di una macchina tipo	48
12.8 Macchine termodinamiche	48
12.8.1 Compressore di gas	49
12.8.2 Turbina a gas	50
12.8.3 Valvola di laminazione	51
12.8.4 Ugelli e diffusori	52
12.8.5 Scambiatori di calore	55
13 Macchine termodinamiche cicliche	58
13.1 Macchina motrice	58
13.1.1 Analisi energetica	58
13.1.2 Analisi entropica	59
13.1.3 Indici di prestazione	59
13.1.4 Ciclo di Carnot	60
13.1.5 Analisi exergetica	61
13.2 Macchina operatrice (frigorifero o pompa di calore)	62
13.2.1 Analisi energetica	62
13.2.2 Analisi entropica	62
13.2.3 Indici di prestazione	63
13.2.4 Analisi exergetica	63

14 Cicli e gas	64
14.1 Ciclo di Joule-Brayton	64
14.1.1 Ciclo non degenere	65
14.1.2 Ciclo rigenerativo	66
14.1.3 Ciclo inverso	67
15 Estensione del formalismo termodinamico	68
15.1 Pareti permeabili	68
15.2 Condizioni di equilibrio	69
15.3 Sistemi eterogenei	71
15.3.1 Gradi di libertà	71
15.4 Sistemi bifase	72
15.4.1 Transizione di fase liquido-vapore	74
15.4.2 Rappresentazione degli stati bifase	74
15.4.3 Considerazioni energetiche per i sistemi bifase	75

List of Figures

1	Diagramma p-V	6
2	Sistema isolato 1	7
3	Sistema isolato 2	7
4	Mulinello di Joule	10
5	Formalismo termodinamico schema	15
6	Trasformazione di Legendre	16
7	Relazioni di Maxwell	20
8	Riassunto formalismo termodinamico	25
9	Diagramma di Amagat per un gas perfetto	28
10	Diagramma di Amagat nel caso generale (Azoto)	29
11	Schematizzazione dell'enunciato di kelvin Planck	30
12	Schema dell'enunciato di Clausius	31
13	Diagramma U-S	37
14	Diagramma U-S: non equilibrio	38
15	Processo adiabatico o meccanico	38
16	Lavoro massimo disponibile in un sistema in equilibrio con un termostato	40
17	Tipico sistema fluente	43
18	Compressore di gas	49
19	Diagramma di Molier	49
20	Turbina a gas	50
21	Valvola di laminazione	51
22	Scambiatore di calore	55
23	Schema di macchina motrice ciclica	58
24	Ciclo di Carnot	60
25	Macchina operatrice	62
26	Ciclo di Joule-Brayton	64
27	Passaggio di stato liquido-vapore	74
28	Diagrammi transizione di fase	75

List of Theorems

1	Definizione (Sistema termodinamico)	5
2	Definizione (Contorno termodinamico)	5
3	Definizione (Grandezze termodinamiche (macroscopiche))	5
4	Definizione (Limite termodinamico)	5
5	Definizione (Sistema semplice)	5
6	Definizione (Stati di equilibrio)	5
7	Definizione (Trasformazione internamente reversibile)	5
8	Definizione (Equilibrio termico)	7
1	Teorema (Principio zero della termodinamica)	7
9	Definizione (Trasformazione di Legendre)	16
10	Definizione (Definizione ingegneristica di gas perfetto)	29
11	Definizione (Gas reale)	29
12	Definizione (Enunciato di Kelvin - Planck)	30
13	Definizione (Enunciato di Clausius)	30
14	Definizione (Termostato)	30
15	Definizione (Deposito reversibile di lavoro)	30
16	Definizione (Macchina ciclica)	30
2	Teorema (Principio di non decrescita dell'entropia dell'universo)	34
3	Teorema	34
4	Teorema	37
5	Teorema (Postulato del continuo)	41

1 Introduzione alla termodinamica

Definizione 1 (Sistema termodinamico) oggetto di studio della termodinamica.

Un sistema termodinamico può essere qualsiasi porzione di materia.

Definizione 2 (Contorno termodinamico) limite tra sistema termodinamico ed esterno

La natura del contorno definisce le interazioni tra sistema ed ambiente. Se il contorno è isolante allora non ci sono interazioni tra il sistema e l'ambiente. Il contorno può essere di vari tipi:

- Rigido
- Deformabile
- Impermeabile o permeabile ad una o più specie chimiche

$$\text{Sistema} \cup \text{Ambiente} = \text{Universo}$$

Definizione 3 (Grandezze termodinamiche (macroscopiche)) da un modello strutturale della materia

• Definite indipendentemente

- Riferite al sistema come ad un "unicum"
- Grandezze estensive: dipendono dalle dimensioni
- Grandezze intensive: non addititive (es. pressione, temperatura)

Le grandezze estensive possono essere inoltre sotto classificate come grandezze additive, ovvero che si possono sommare fra di loro. Alcune grandezze però sono dette grandezze specifiche (es. mol, kg); questo tipo di grandezze non sono additive.

Esempio 1

$$v^* = \frac{V}{M} = \left[\frac{m^3}{kg} \right] \rightarrow \frac{1}{v^*} = \rho$$

con ρ : massa volumica (densità).

Definizione 4 (Limite termodinamico) se n (numero dei costituenti elementari) tende ad infinito, allora questa condizione è detta limite termodinamico.

Definizione 5 (Sistema semplice) un sistema si dice semplice se è: chimicamente semplice ed isotropo (indipendente dalla direzione).

È possibile inoltre definire un sistema semplice semplificato ovvero un sistema semplice chimicamente inerte, ovvero un sistema nel quale non avvengono scambi elettrici, magnetici, gravitazionali e non ci sono tensioni superficiali. Nel sistema semplice il principale oggetto d'indagine è la sostanza pura.

Definizione 6 (Stati di equilibrio) grandezze termodinamiche invarianti nello spazio e nel tempo.

2 Trasformazioni

Definizione 7 (Trasformazione internamente reversibile) una trasformazione internamente reversibile è una successione di stati di equilibrio. Tutte le grandezze termodinamiche sono definite lungo la trasformazione.

Inoltre se la velocità di trasformazione è molto minore della velocità di propagazione della perturbazione, allora la trasformazione sarà reversibile.

2.1 Modello per descrivere una trasformazione

- Successione di stati di equilibrio
- v : velocitá di trasformazione
- c : velocitá della perturbazione

$$v \ll c$$

Per ipotesi di sistema reversibile

2.2 Reversibilitá

- Trasformazione reversibile
- Una trasformazione internamente reversibile é invertibile

$$\text{Invertibilita}' \neq \text{Reversibilita}'$$

Un processo si dice reversibile se, riportando il sistema allo stato iniziale, anche l'ambiente ritorna allo stato iniziale. Condizioni per la reversibilitá

- La trasformazione del sistema é internamente reversibile
- La trasformazione dell'ambiente é internamente reversibile
- Sistema ed ambiente sono in mutuo equilibrio

Esempio 2 Il diagramma p - V rappresenta una trasformazione internamente reversibile.

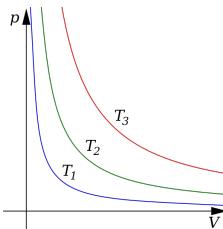


Figure 1: Diagramma p-V

Per tornare allo stato iniziale l'atmosfera dovrebbe cambiare la sua pressione e ciò non é possibile. Questo processo quindi si dirá irreversibile.

3 Principio zero

Si prende in considerazione un sistema chiuso e isolato diviso in due parti da una parete rigida impermeabile.

Se la parete fosse anche isolante, allora (x_a, y_a) e (x_b, y_b) sarebbero indipendenti. Nella realtá non é cosí; esiste infatti una funzione $f(x_a, y_a, x_b, y_b) = 0$.

Le coppie di valori che soddisfano questa relazione vengono definite: equilibrio termico. In questo caso specifico la parete rigida prende il nome di **diatermica** (diabatica).

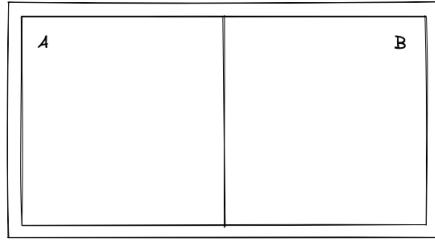


Figure 2: Sistema isolato 1

3.1 Principio zero della termodinamica

Definizione 8 (Equilibrio termico) *Se due sistemi sono in equilibrio termico con un terzo, essi sono in equilibrio termico fra loro*

Esplicando il primo principio della termodinamica saremo in grado di dimostrare il teorema di esistenza della termodinamica.

Teorema 1 (Principio zero della termodinamica) $\exists \theta = \theta(X, Y)$ (funzione di stato) uguale per tutti i sistemi in (mutuo) equilibrio termico.

Dimostrazione 1.1 Per prima cosa occorre definire un sistema chiuso ed isolato diviso in tre parti separate da due pareti fisse, impermeabili e diatermiche.

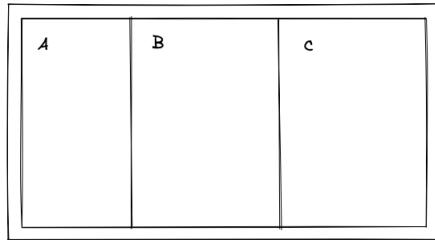


Figure 3: Sistema isolato 2

Si puó ora applicare la definizione di equilibrio termico: se A é in equilibrio termico con B e B é in equilibrio termico con C, allora A é in equilibrio termico con C.

$$\begin{cases} f_{ab}(x_a, y_a, x_b, y_b) = 0 \\ f_{bc}(x_b, y_b, x_c, y_c) = 0 \end{cases} \longrightarrow f_{ac}(x_a, y_a, x_c, y_c) = 0$$

Per verificare che questa affermazione sia vera occorre esplicitare x_b :

$$\begin{cases} x_b = g_{ab}(x_a, y_a, y_b) \\ x_b = g_{bc}(x_c, y_c, y_b) \end{cases} \longrightarrow g_{ab} - g_{bc} = 0 \quad \exists \text{ quindi una relazione tra le due funzioni}$$

Per il postulato però occorre eliminare la dipendenza anche da y_b ponendo:

$$\begin{cases} g_{ab}(x_a, y_a, y_b) = \theta_a(x_a, y_a) \cdot m(y_b) \\ g_{bc}(x_c, y_c, y_b) = \theta_c(x_c, y_c) \cdot m(y_b) \end{cases}$$

$$g_{ab} - g_{bc} = 0$$

Si nota quindi che:

$$\theta_a(x_a, y_a) = \theta_b(x_b, y_b) = \theta_c(x_c, y_c) = \theta: \text{temperatura}$$

Si ha dimostrato quindi l'esistenza della funzione temperatura.

3.2 Misura della temperatura

Come si è visto prima la temperatura è una funzione che dipende da due parametri. Per misurare la temperatura occorre quindi mantenere un parametro costante e variarne solo uno dei due.

$$\theta = \theta(x, y)$$

con x che prende il nome di grandezza termodinamica (variabile) e invece y è la grandezza che rimane costante. Inoltre per misurare la temperatura occorre definire una scala di temperatura.

$$\theta = c \cdot x$$

con c costante che prende il nome di stato di riferimento della scala; stabile e riproducibile. In questo caso come valore di riferimento si può prendere in considerazione il punto triplo dell'acqua ottenendo quindi:

$$c \cdot x_r = \theta_r = 273,16 \text{ K}$$

In questo modo è possibile ottenere il valore di c . Una volta ottenuto il valore di c è possibile definire la funzione temperatura, avente come riferimento il punto triplo dell'acqua, come:

$$\theta = 273,16 \frac{x}{x_r} \quad (1)$$

che corrisponde ad una relazione dipendente solo dalla sostanza scelta. In alternativa si può utilizzare come unità di misura della temperatura un termometro a gas a volume costante. La funzione temperatura, in questo caso, corrisponderebbe a:

$$\theta = \theta(p, V)$$

ottenendo, sempre tendendo in considerazione il punto triplo dell'acqua come riferimento:

$$\theta = 273,16 \frac{p}{p_r} \quad (2)$$

4 Funzione di stato

Gli esperimenti mostrano che il numero di variabili indipendenti utili a caratterizzare lo stato termodinamico della materia sono tre. Occorre ora definire quali sono e come si comportano. Per le osservazioni fatte prima si può definire una funzione del tipo $f(x, y, z)$ che permette di determinare i valori delle variabili in funzione delle altre due. Si può quindi procedere andando a definire l'equazione:

$$f(p, V, T) = 0$$

che prende il nome di equazione di stato. Questa equazione è tipica di ogni sostanza. L'equazione di stato si può scrivere in forma esplicita come:

$$\begin{cases} V = V(T, p) \\ p = p(T, V) \\ T = T(p, V) \end{cases} \quad (3)$$

Nell'intorno di uno stato di equilibrio è possibile determinare il differenziale di queste funzioni.

- Funzione volume

$$V = V(p, T)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (4)$$

Queste derivate parziali sono misurate sperimentalmente; in questo modo è possibile approssimare $\frac{\partial V}{\partial T} \approx \frac{\Delta V}{\Delta T}$ (a pressione costante), inoltre si può stabilire qual'è la percentuale di variazione di volume mediante la formula: $\frac{1}{V_i} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta T}$. Sostituendo la variazione percentuale di volume nell'approssimazione fatta in precedenza si ha che:

$$\frac{1}{V_i} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \beta: \text{ coefficiente di dilatazione isobara} \quad (5)$$

È possibile ora riscrivere la (4) come:

$$dV = \beta V dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (6)$$

È possibile fare le stesse considerazioni anche nel caso a temperatura costante:

$$-\frac{1}{V_i} \frac{\Delta V}{\Delta p} \approx \frac{1}{V_i} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = k_t \quad (7)$$

k_t prende il nome di coefficiente di comprimibilità isoterma. Ora è possibile riscrivere la funzione di volume come:

$$\frac{dV}{V} = \beta V dT - k_t dp \quad (8)$$

Questa equazione è risolvibile a meno di una costante di integrazione.

$$\ln V = \int pdT - \int k_t dp + c \quad (9)$$

Esempio 3 Nel caso in cui si volesse studiare la funzione volume in un gas perfetto, gli esperimenti hanno mostrato che le curve dei grafici $\beta - T$ e $k_t - p$ hanno un andamento uguale a: $\frac{1}{T}$ e $\frac{1}{p}$.

Si procede ora a calcolare il volume utilizzando l'equazione (9):

$$\begin{aligned} \ln V &= \int \frac{1}{T} dT - \int \frac{dp}{p} + c = \\ &= \ln T - \ln p + c \\ \longrightarrow c &= \ln \frac{pV}{T} = K \text{ (costante)} = R: \text{ costante universale dei gas} \end{aligned}$$

Questa costante ottenuta per via sperimentale è indipendente dalla natura dei gas.

Tramite questo esperimento si è quindi determinato che esiste una costante che lega tutti i gas perfetti. A questo punto è possibile anche determinare i valori delle costanti termodinamiche basandosi sulla relazione fondamentale dei gas perfetti. Si ottiene quindi:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}$$

$$k_t = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}$$

In conclusione abbiamo ottenuto una soluzione parziale della funzione volume. Ora procederemo a studiare la funzione temperatura per verificare se ci sono analogie.

- Funzione temperatura

$$T = T(p, V)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (10)$$

Si procederà allo stesso modo della funzione volume, quindi occorrerà esprimere la temperatura utilizzando le costanti termodinamiche k_t e β . Per fare ciò utilizzeremo il teorema di Dini.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{1}{\frac{\partial V}{\partial T} \cdot \frac{V}{V}} = \frac{1}{\beta \cdot V} \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \cdot \frac{V}{V}}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \frac{V}{V}} = \frac{k_t}{\beta} \quad (12)$$

Alla fine, sostituendo i valori ottenuti si ottiene:

$$dT = \frac{k_t}{\beta} dp + \frac{dV}{\beta V} : \text{equazione di stato in forma differenziale} \quad (13)$$

- Infine si può procedere allo stesso modo anche per la funzione pressione verificando che effettivamente anch'essa dipenda dalle costanti termodinamiche.

5 Primo principio della termodinamica

5.1 Esperimento di Joule

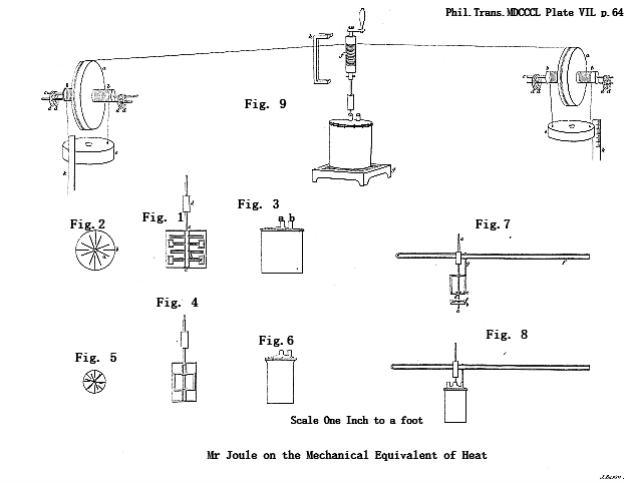


Figure 4: Mulinello di Joule

L'esperimento è composto da un sistema corrispondente da una parete impermeabile adiabatica fissa che corrisponde al contenitore e da una parete impermeabile adiabatica mobile che corrisponde alle pale. All'interno del contenitore è posizionato un termometro.

Durante l'esperimento le pale vengono fatte ruotare e si può osservare un aumento della temperatura. Se invece si applica il teorema dell'energia cinetica totale:

$$\begin{aligned} E &= E_k + E_p \quad L = mgH > 0 \\ \Delta E &= L \quad \Delta E = \Delta E_k + \Delta E_p = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

In disaccordo con quanto ottenuto sperimentalmente.

In conclusione l'esperimento dimostra l'esistenza dell'energia interna U .

$$E_{tot} = E_k + E_p + U \quad (15)$$

Per il principio di conservazione dell'energia si ha che:

$$\Delta E_{tot} = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p + L$$

Applicando questa formula e inserendo i dati ottenuti sperimentalmente i dati teorici coincidono con i dati sperimentalisti.

Ora si riproduce un altro esperimento di Joule però in questo caso su una delle pareti del recipiente viene applicato un termostato. Anche in questo caso si prova ad applicare il principio di conservazione dell'energia e si nota che questo sarà falso; occorre quindi riformulare il problema:

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = L + Q \quad (16)$$

L'equazione (16) corrisponde al **primo principio della termodinamica**.

Nell'intorno di uno stato di equilibrio la differenza di energia cinetica e di energia potenziale sarà nulla quindi si può riscrivere il primo principio della termodinamica come:

$$\Delta U = Q + L \longrightarrow dU = Q_{\rightarrow 0} + L_{\rightarrow 0} \quad (17)$$

con ΔU : funzione di stato; Q e L : funzioni della trasformazione.

5.2 Formulazione integrale del lavoro

È possibile definire il lavoro come:

$$L_{\rightarrow 0} = ydx \quad (18)$$

con y : forza generalizzata; x spostamento generalizzato.

È possibile scrivere il lavoro in funzione della pressione e del volume come lavoro meccanico di deformazione:

$$L_{\rightarrow 0} = -pdV \quad (19)$$

5.3 Formulazione differenziale del lavoro

Basandosi sulla definizione di lavoro data dall'equazione (18) si nota che:

$$\exists \frac{1}{Y} |dX| = \frac{Q_{\rightarrow 0}}{dX}$$

esiste un fattore che applicato ad un non differenziale lo trasforma in differenziale. Questo fattore prende il nome di **fattore integrante**.

L'obbiettivo ora è quello di verificare se esiste un fattore integrante anche per $Q_{\rightarrow 0}$.

Dalla prima legge della termodinamica si nota che:

$$\begin{aligned} dU &= Q_{\rightarrow 0} + L_{\rightarrow 0} = Q_{\rightarrow 0} - pdV \\ Q_{\rightarrow 0} &= dU + pdV \end{aligned} \quad (20)$$

che corrisponde ad una combinazione di due differenziali.

È possibile definire ora l'energia interna in funzione di due variabili indipendenti: la temperatura θ ed il volume V .

$$\begin{aligned} U &= U(\theta, V) \\ dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} d\theta \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta dV \end{aligned}$$

Sostituendo i valori trovati si ottiene una nuova equazione che va a definire il calore:

$$Q_{\rightarrow 0} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + p \right] dV \quad (21)$$

Nel caso in cui la trasformazione sia adiabatica si avrà che $Q_{\rightarrow 0} = 0$ e quindi:

$$\frac{d\theta}{dV} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + p}{\left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V} = f(\theta, V): \text{ funzione}$$

Questa funzione definisce una famiglia di curve non intersecantisi. Quindi $\exists S = S(\theta, V)$ che assume un valore costante quando il sistema evolve in una trasformazione internamente reversibile adiabatica. Posso ora provare a definire l'energia interna in funzione di S e di V :

$$Q_{\rightarrow 0} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S + p \right] dV \quad (22)$$

e nel caso in cui il sistema subisca una trasformazione internamente reversibile adiabatica allora $dS = 0$ e quindi:

$$Q_{\rightarrow 0} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S + p \right] dV = 0 \quad (23)$$

Da questa equazione è possibile ricavare la **pressione termodinamica** definita come:

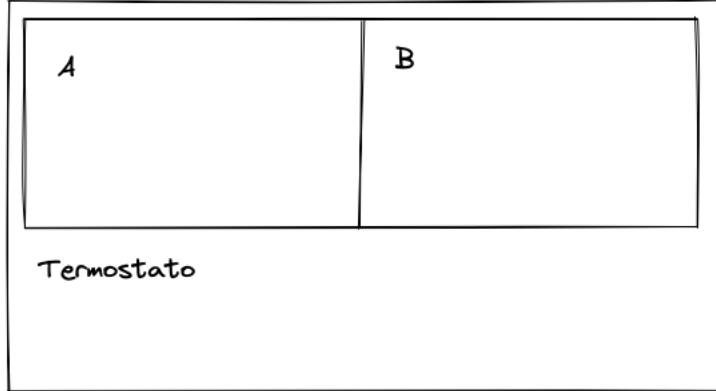
$$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (24)$$

Ora, avendo ottenuto una nuova definizione di p posso riscrivere la formula (20) come:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S + p \right] dV - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \longrightarrow Q_{\rightarrow 0} &= dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS \\ dS &= \frac{1}{\frac{\partial U}{\partial S}} Q_{\rightarrow 0} \end{aligned} \quad (26)$$

Facendo ciò si può notare che abbiamo ottenuto il fattore integrante del calore che stavamo cercando. Ora ci volgiamo determinare il significato fisico di $(\frac{\partial U}{\partial S})_V$ mediante un esperimento concettuale. Si prenderà in considerazione un sistema chiuso isolato delimitato da tre pareti fisse, impermeabili e diatermiche ed una quarta parete collegata ad un termostato (l'universo, in questo caso, sarà diviso in tre parti).



Per il principio zero della termodinamica la temperatura è θ e il volume è $A + B$. Si avrà uno scambio di calore tra il termostato ed i due sistemi.

$$Q_{\rightarrow 0,c} = Q_{\rightarrow 0,a} + Q_{\rightarrow 0,b}$$

$$\left(\frac{\partial U_c}{\partial S_c}\right)_V dS_c = \left(\frac{\partial U_a}{\partial S_a}\right)_V dS_a + \left(\frac{\partial U_b}{\partial S_b}\right)_V dS_b$$

Si osserva che S è additiva quindi:

$$S_c = S_a + S_b \longrightarrow dS_c = dS_a + dS_b$$

$$dS_c = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S_a}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial S_c}\right)_V} dS_a + \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S_b}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial S_c}\right)_V} dS_b \quad (27)$$

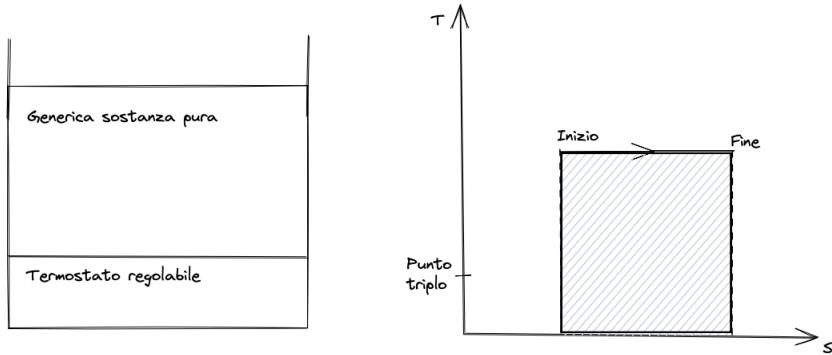
Per l'additività di S i due coefficienti devono essere uguali ad 1 quindi:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S_a}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S_b}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S_c}\right)_V$$

L'unico modo per far sì che l'uguaglianza risulti vera è far sì che le tre funzioni siano indipendenti da V .

$$Q_{\rightarrow 0} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS = f(\theta) dS \quad (28)$$

con $f(\theta)$ temperatura termodinamica assoluta.



5.4 Generica sostanza pura

$$Q_{\rightarrow 0} = T dS \longrightarrow Q = \int T \, dS$$

Se T é isoterma allora:

$$\begin{cases} Q = T \Delta S \\ Q_r = T_r \Delta S \end{cases}$$

$$T = \frac{T_r}{Q_r} Q \text{ Scala termodinamica} \quad (29)$$

con $\frac{T_r}{Q_r}$: scala del termometro e Q : grandezza termodinamica.

In scala Kelvin, invece:

$$T = 273,16 \frac{Q}{Q_r} = 273,16 \cdot \lim_{p_r \rightarrow 0} \frac{p}{p_r} \quad [K]$$

5.5 Cosa sappiamo di S ?

Dopo tutto il discorso fatto nei capitoli precedenti ricapitoliamo cosa abbiamo scoperto riguardo la funzione S .

- S é una funzione di stato
- S é estensiva
- $(\frac{\partial U}{\partial S})_V = T$: temperatura assoluta
- S é costante nelle trasformazioni internamente reversibili adiabatiche
- Il nome di S é **entropia**

6 Formalismo termodinamico, relazione fondamentale in forma energetica

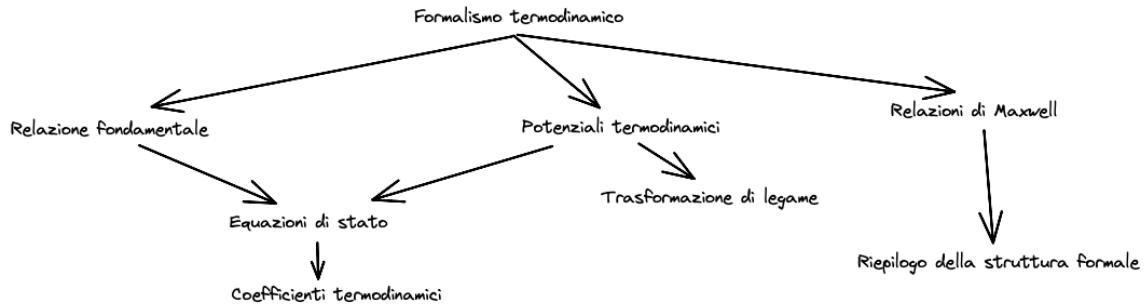


Figure 5: Formalismo termodinamico schema

Studio della relazione fondamentale

$$U = U(S, V, N) \quad [J]$$

$$u = u(s, v) \quad \left[\frac{J}{mol} \right]$$

$$u^* = u^*(s^*, v^*) \quad \left[\frac{J}{kg} \right]$$

Questa relazione contiene tutta la termodinamica della sostanza pura.

- Facendo le derivate parziali prime si otterranno le equazioni di stato
- Facendo le derivate parziali seconde si otterranno i coefficienti termodinamici

L'obiettivo è quindi definire queste derivate parziali. Si procederà definendo le derivate parziali della funzione $u = u(s, v)$; si applicherà lo stesso procedimento anche per definire le derivate parziali delle altre due funzioni.

$$u = u(s, v) \tag{30}$$

- Derivate prime:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = Tds - pdv \tag{31}$$

- Derivate seconde:

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)_v = \left[\frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \right] = \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_v = \frac{1}{T \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v} = \left(\frac{q_{\rightarrow 0}}{dT} \right)_v = c_v^* \tag{32}$$

Calore specifico molare a volume costante

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)_s = \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s \right] = - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = - \frac{1}{\frac{v}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s} = \frac{1}{v k_s} \quad (33)$$

k_s : Coefficiente di comprimibilitá isoentropica

- Derivate seconde miste: per ipotesi u é di classe C_1 quindi le derivate seconde sono uguali (per il teorema di Schwarz)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} &= \frac{\partial u}{\partial v \partial s} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s &= - \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v \end{aligned} \quad (34)$$

che corrisponde alla **relazione di Maxwell**

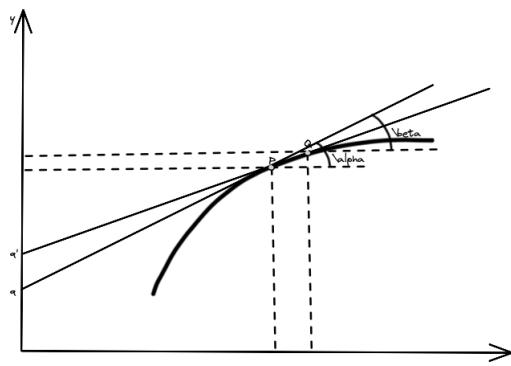


Figure 6: Trasformazione di Legendre

Definizione 9 (Trasformazione di Legendre) *Equazione di una retta tangente:*

$$y = mx + q$$

$$\begin{aligned} m &= \tan \alpha = y'_P \\ q &= q_p \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m &= \tan \beta = y'_Q \\ q &= q_Q \end{aligned}$$

Invece di assegnare la corrispondenza fra x e y si assegna la corrispondenza fra q e y' :

$$q(y') = y - y'x: \text{trasformazione di Legendre}$$

7 Generazione di potenziali termodinamici

Ora si vuole applicare la trasformazione di Legendre alla funzione termodinamica vista in precedenza.

Trasformazione rispetto a v

$$h = u - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s \cdot v = u + pv = h(s, p): \text{ Entalpia} \quad (35)$$

con s e p variabili naturali.

Trasformazione rispetto a s

$$f = u - \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = u - Ts = f(T, v): \text{ Potenziale di Helmholtz} \quad (36)$$

con T e v variabili naturali.

Trasformazione rispetto a s e v

$$g = u - \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \cdot s - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s \cdot v = u - Ts + pv = g(T, p): \text{ potenziale di Gibbs} \quad (37)$$

7.1 Analisi dei potenziali termodinamici

Entalpia

$$\begin{cases} dh = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p ds + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s dp \\ dh = d(u + pv) = du + d(pv) = \\ = Tds - pdv + pdv + vdp = Tds + vdp \\ T = T(s, p) = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p \\ v = v(s, p) = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s \end{cases} \quad (38)$$

Se la trasformazione è isobara:

$$p = \text{cost.} \quad dp = 0 \quad dh = Tds = q_{\rightarrow 0}$$

- Derivata seconda: $\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s^2} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p$. Bisogna riconoscere un coefficiente termodinamico:

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s^2} \right)_p = \frac{1}{T \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p} = \frac{T}{c_p} \quad (40)$$

con c_p : calore specifico a pressione costante.

- $\left(\frac{\partial^2 h}{\partial p^2} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s$

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial p^2} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s \cdot \frac{v}{v} = -vk_s \quad (41)$$

con $-k_s$: coefficiente di comprimibilità.

- Derivate seconde parziali miste:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial p \partial s} \right)_p &= \left(\frac{\partial^2 h}{\partial s \partial p} \right)_s \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s &= \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p : \text{ Seconda relazione di Maxwell} \end{aligned} \quad (42)$$

Potenziale di Helmholtz

$$\begin{cases} df = du - d(Ts) = Tds - pdv - Tds - sdT = -sdT - pdv \\ df = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T dv \end{cases}$$

Equazioni di stato:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v &= -s = -s(T, v) \\ \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T &= -p = -p(T, v) \end{aligned}$$

Derivate seconde:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2}\right)_v = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{T}{T} = c_v \cdot \frac{1}{T}$$

con c_v : calore molare a volume costante.

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \frac{v}{v}} = \frac{1}{k_T \cdot v}$$

con k_T coefficiente di comprimibilità isoterma.

Derivate seconde parziali miste:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial v \partial T} &= \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial v} \\ -\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T &= -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\beta}{k_T}: \text{ Terza relazione di Maxwell} \end{aligned} \quad (43)$$

Potenziale di Gibbs

$$\begin{cases} dg = du - d(Ts) + d(pv) = Tds - pdv - sdT - Tds + pdv + vdp = -sdT + vdp \\ dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T dp \end{cases}$$

Equazioni di stato:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p &= -s = -s(T, p) \\ \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T &= v = v(T, p) \end{aligned}$$

Derivare seconde:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p &= -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{T}{T} = -\frac{c_p}{T} \\ \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T &= \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{v}{v} = -k_T \cdot v \end{aligned}$$

Derivate seconde parziali miste:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T} &= \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} \\ -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{v}{v} = \beta \cdot v: \text{ Quarta relazione di Maxwell} \end{aligned} \quad (44)$$

7.2 Schema riassuntivo potenziali termodinamici

- Funzioni analizzate:

$$u = u(s, v)$$

$$h = h(s, p)$$

$$f = f(T, v)$$

$$g = g(T, p)$$

- Funzioni di stato (derivate prime):

$$du = Tds - pdv$$

$$dh = Tds + vdp$$

$$df = -sdT - pdv$$

$$dg = -sdT + vdp$$

- Coefficienti termodinamici (derivate seconde):

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v : \text{Calore molare a volume costante}$$

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p : \text{Calore molare a pressione costante}$$

$$k_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s : \text{Coefficiente di comprimibilità}$$

$$k_t = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T : \text{Coefficiente di comprimibilità isoterma}$$

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p : \text{Coefficiente di dilatazione isobara}$$

- Relazioni di Maxwell

$$\begin{array}{lll}
 du = T ds - pdv & \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v & \text{I MAXWELL} \\
 dh = T ds + vdp & \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p & \text{II MAXWELL} \\
 df = -pdT - vdp & \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v & \text{III MAXWELL} \\
 dg = -pdT + vdp & - \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p & \text{IV MAXWELL}
 \end{array}$$

Figure 7: Relazioni di Maxwell

8 Applicazione del formalismo termodinamico

Ora si vuole mettere in pratica ciò che si è visto nei capitoli precedenti. Si andrà a studiare:

- La relazione tra c_p e c_v
- La relazione tra k_t e k_s
- Le espressioni differenziali di (le più frequenti usate nei calcoli ingegneristici):
 - $u = u(T, s)$
 - $h = h(T, p)$
 - $s = s(T, v)$
 - $s = s(T, p)$
 - $s = s(p, v)$

8.1 Relazione tra c_p e c_v

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

con $\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = s(T, p)$.

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

con $\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = s(T, v)$.

Mi occorre ora trovare una relazione tra i due coefficienti. Noto che è possibile effettuare un cambio di variabili riscrivendo $s = s(T, v)$ come:

$$s = s(T(T, v), p(T, v))$$

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

Ottenuta per il teorema di derivazione di una funzione composta.

Si nota chiaramente che $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$ compare in tutte e due le equazioni.

Si considerino ora separatamente le derivate ottenute:

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

per la quarta relazione di Maxwell.

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

Sostituendo i valori ottenuti sopra si ottiene:

$$c_p - c_v = \frac{T\beta^2 v}{k_T} > 0 \quad (45)$$

Nel caso in cui il liquido o il solido sia incomprimibile allora

$$c_v = c_p$$

Se la sostanza é un gas perfetto:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{T}, \quad k_T = \frac{1}{p} \longrightarrow \frac{T\beta^2 v}{k_T} = \frac{Tvp}{T^2} = R \\ c_p - c_v &= R: \text{ Relazione di Maier} \end{aligned} \quad (46)$$

8.2 Relazione tra k_T e k_s

Per trovare la relazione tra k_T e k_s si procederá allo stesso modo, utilizzando lo stesso metodo usato per trovare la relazione tra c_p e c_v .

$$k_T = -\frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

con $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = v(p, T)$.

$$k_s = -\frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s$$

con $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = v(p, s)$.

Si procede con il cambio di variabili della funzione $v(p, s)$ (procedimento simile a quello sopra quindi non svolto) ottenendo quindi:

$$k_T - k_s = \frac{T\beta^2 v}{c_p} > 0 \quad (47)$$

Facendo il rapporto fra le formule (45), (47) si ottiene la relazione:

$$\frac{k_T}{k_s} = \frac{c_p}{c_v} = \gamma \quad (48)$$

8.3 Espressioni differenziali

$$u = u(T, v)$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \cdot dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \cdot dv \quad (49)$$

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

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

$$du = c_v dT + \left(T \frac{\beta}{k_T} - p \right) dv \quad (50)$$

Casi particolari:

- Liquido/solido incomprimibile:

$$du = c_v dT$$

- Gas perfetto:

$$pv = RT, \quad \beta = \frac{1}{T}, \quad k_T = \frac{1}{p}$$

$$du = c_v dT \longrightarrow u = u(T)$$

$$h = h(T, p)$$

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

Dato che $h = h(s, p)$ posso riscrivere le seguenti formule come:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p &= \left(\frac{T \partial s + v \partial p}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = c_p \\ \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T &= \left(\frac{T \partial s + v \partial p}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T + v = -\beta v + v \\ dh &= c_p dT + v(1 - \beta T) dp \end{aligned} \quad (51)$$

Casi particolari:

- Liquido/Solido incompimibile:

$$dh = c_p dT + v dp$$

- Gas perfetto:

$$dh = c_p dT \longrightarrow h = h(T)$$

$$s = s(T, p)$$

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

Riscrivo le derivate parziali riconducendomi ai coefficienti termodinamici.

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

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

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \beta v dp \quad (52)$$

Casi particolari:

- Liquido/Solido incomprensibile:

$$ds = c_p \frac{dT}{T}$$

- Gas perfetto:

$$\beta = \frac{1}{T} \rightarrow \beta v = \frac{v}{T} = \frac{R}{T} \rightarrow ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

$$s = s(T, v)$$

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

Anche in questo caso riscrivo le derivate parziali cercando di ricondurmi a dei coefficienti termodinamici.

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

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

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{\beta}{k_T} dv \quad (53)$$

Casi particolari:

- Liquido/Solido incomprensibile:

$$dv = 0 \rightarrow ds = c_v \frac{dT}{T}$$

- Gas perfetto:

$$\beta = \frac{1}{T}, \quad k_T = \frac{1}{p} \rightarrow \frac{\beta}{k_T} = \frac{p}{T} \rightarrow ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

$$s = s(p, v)$$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_p dv$$

Riscrivo anche in questo caso le derivate parziali cercando di ricondurmi ai coefficienti termodinamici.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_v &= \frac{\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v}{\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T} = \frac{c_v k_T}{T \beta} \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_p &= \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p} = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s} = \frac{1}{-\frac{\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p}} = -\frac{\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T} = \frac{\frac{c_p}{T}}{\beta v} = \frac{c_p}{T \beta v} \\ ds &= \frac{c_T c_p}{\beta T} dp + \frac{c_p}{\beta T v} dv \end{aligned} \quad (54)$$

Casi particolari:

- Liquido/Solido incomprimibile:

Indeterminato

Ne consegue che questa funzione non dipende né da p né da v .

- Gas perfetto:

$$\beta T = 1 \longrightarrow ds = c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v}$$

8.4 Riassunto casi particolari del formalismo

① EQUAZIONE DI STATO (p, V, T)

$$pV = NRT = MR^*T$$

↓ ↓
 COSTANTE UNIVERSALE COSTANTE PARTICOLARE
 $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$, $R^* = \frac{R}{M_m} \left[\frac{\text{J}}{\text{kg K}} \right]$

② ENERGIA INTERNA ED ENTALPIA : $u=u(T)$; $\delta h=\delta h(T)$

$$\begin{aligned} du &= c_v dT \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] ; \quad du^* = c_v^* dT \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right] \\ \delta h &= c_p dT \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] ; \quad \delta h^* = c_p^* dT \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right] \\ \frac{c_v}{c_v^*} &= \frac{c_p}{c_p^*} = M_m \left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right] \end{aligned}$$

③ CALORI SPECIFICI

$$\text{RELAZIONE AI NAIER : } c_p - c_v = R ; \quad c_p^* - c_v^* = R^*$$

SEGUE CALORI SPECIFICI

GAS MONOATOMICO (es.: He)

$$c_v = \frac{3}{2} R ; \quad c_v^* = \frac{3}{2} R^*$$

GAS BIATOMICO (es.: H₂, D₂, N₂)

$$c_v = \frac{5}{2} R ; \quad c_v^* = \frac{5}{2} R^*$$

GAS POLIATOMICO - MOLECOLA LINEARE (es.: CO₂, O=C=O)

$$c_v = \frac{7}{2} R ; \quad c_v^* = \frac{7}{2} R^*$$

GAS POLIATOMICO - MOLECOLA NON LINEARE (es.: CH₄, H-C-H)

$$c_v = 3R ; \quad c_v^* = 3R^*$$

$$\hookrightarrow c_p = c_v + R ; \quad c_p^* = c_v^* + R^*$$

MASSE MOLARI DA RICORDARE (in kg/kmol)

H: 1 , He: 4 , C: 12 , N: 14 , O: 16

$\hookrightarrow H_2: 2$

$\hookrightarrow N_2: 28$

$\hookrightarrow O_2: 32$

Figure 8: Riassunto formalismo termodinamico

9 Gas perfetti e gas reali

Per descrivere i gas perfetti occorre però definire l'equazione di stato dei gas perfetti.

$$pv = RT$$

In forma differenziale:

$$\begin{aligned} d(pv) &= d(RT) \\ RdT = pdv + vdp &\longrightarrow \frac{dT}{T} = \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} \end{aligned}$$

Nel caso in cui si voglia trattare una trasformazione internamente reversibile ci si deve affidare allo studio del modello della poliprotica. Nel modello della poliprotica tutte le trasformazioni saranno internamente reversibili e il calore molare di una generica trasformazione (c_x) sarà costante.

$$c_x = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_x$$

Si studieranno ora due casi:

- $T = T(T, s)$
- $T = T(p, v)$

9.1 $T = T(T, s)$

$$c_x \frac{dT}{T} = ds \quad (55)$$

$$c_x \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \int_{s_0}^s$$

$$c_x \ln \frac{T}{T_0} = s - s_0$$

$$T = T_0 \exp \frac{s - s_0}{c_x} \quad (56)$$

9.2 $T = T(p, v)$

In questo caso si dovranno utilizzare i potenziali termodinamici:

$$du = Tds - pdv = c_v ds, \quad dh = Tds + vdp = c_p dT$$

Per definizione di c_x si ha che:

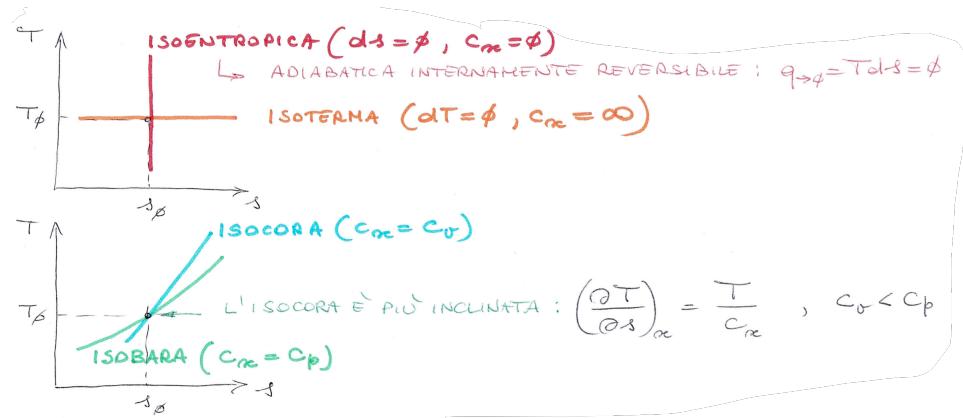
$$Tds = q_{\rightarrow 0} = c_x dT$$

Quindi si ottiene che:

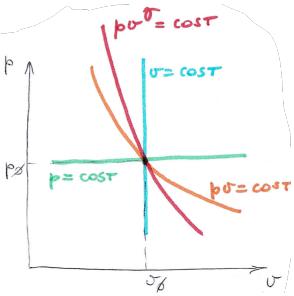
$$\begin{aligned} c_v dT &= c_x dT - pdv \longrightarrow (c_v - c_x) dT = -pdv \\ c_p dT &= c_x dT + vdp \longrightarrow (c_p - c_x) dT = vdp \end{aligned}$$

e dividendo membro a membro le due formule sopra riportate ottengo:

$$\frac{c_p - c_x}{c_v - c_x} = -\frac{v}{dv} \frac{dp}{p} \longrightarrow \frac{dp}{p} = -n \frac{dv}{v} \longrightarrow pv^n = p_0 v_0^n = \text{cost.} \quad (57)$$



ISOENTROPICA	$c_{\infty} = 0$, $m = \frac{c_p}{c_o} = \gamma$ ($\approx k > 1$)
ISOTERMA	$c_{\infty} = \infty$, $m = \frac{\cancel{c_{\infty}} \left(\frac{c_p}{c_o} - 1 \right)}{\cancel{c_{\infty}} \left(\frac{c_o - \cancel{c_p}}{c_o} - 1 \right)} = 1$
ISOCORA	$c_{\infty} = c_o$, $m = \infty$
ISOBARA	$c_{\infty} = c_p$, $m = 0$



9.3 Quantità di calore scambiato

$$q_{1,2} = c_x \int_{T_1}^{T_2} dT = c_x(T_2 - T_1) \quad (58)$$

Valida sempre ma non per le trasformazioni isoterme.

Nel caso in cui ci sia una trasformazione isoterma si avrà che:

$$q_{1,2} = T \int_{s_1}^{s_2} ds = T(s_2 - s_1) = TR \ln \frac{p_1}{p_2} = TR \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (59)$$

9.4 Lavoro

Il lavoro si ottiene applicando la sua definizione:

$$l = - \int_{v_1}^{v_2} pdv \quad (60)$$

9.5 Quando si possono applicare i modelli visti in precedenza ad un gas?

I modelli citati nel titolo sono i modelli studiati nel formalismo termodinamico

L'obiettivo è ora quello di capire quando sono applicabili questi modelli. Inoltre si vuole ora dare la definizione ingegneristica di gas perfetto e quella di gas reale.

Per fare ciò occorre prima definire il fattore di comprimibilità.

$$z = \frac{v}{v_{GP}|_{(T,p)}} = \frac{pv}{RT}$$

con v_{GP} : volume specifico che avrebbe il gas se fosse un gas perfetto.

Da questa definizione di comprimibilità si può dedurre l'equazione di stato di Amagat:

$$pv = zRT \quad (61)$$

$$z \begin{cases} > 1, & v > v_{GP}: \text{il gas reale è meno comprimibile} \\ & = 1: \text{gas perfetto} \\ < 1 & v > v_{GP}: \text{il gas reale è più comprimibile} \end{cases}$$

È comodo rappresentare z in funzione della temperatura e della pressione.

$$z = z(T, p)$$

Si vuole ora andare a studiare il diagramma di Amagat:

- Gas perfetto: nel caso in cui pressione e volume siano costanti

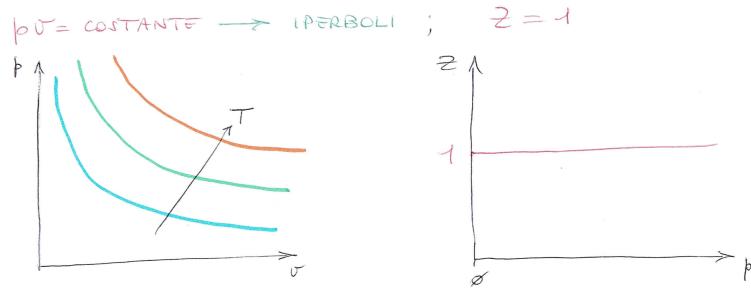


Figure 9: Diagramma di Amagat per un gas perfetto

- Caso generale: il grafico di Amagat sarà diverso per ogni gas

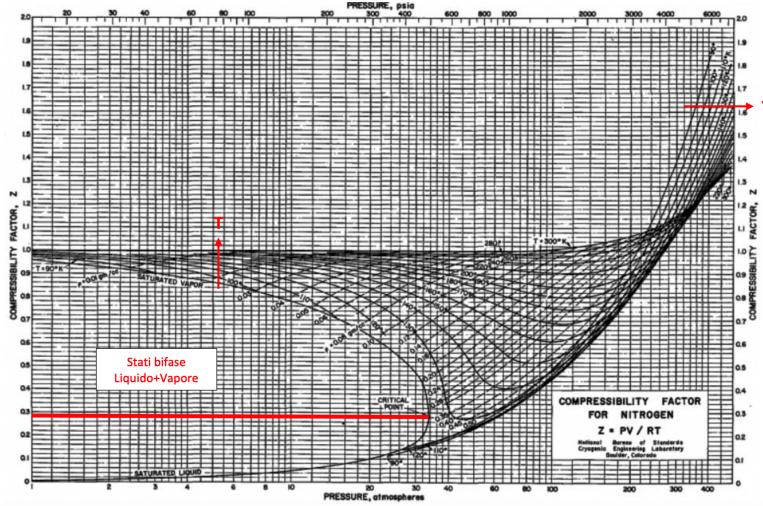


Figure 10: Diagramma di Amagat nel caso generale (Azoto)

- Tutte le isoterme tenderanno ad avvicinarsi a $z = 1$
- Aumentando la temperatura si svilupperà più un minimo assoluto ma bensí la curva sarà crescente ed anche in questo caso le curve tenderanno ad avvicinarsi a $z = 1$
- Si nota una curva diversa dalle altre che rappresenta la zona critica del materiale. Questa curva passa dal punto critico (molto simile per tutti i materiali)

Da queste osservazioni si nota quindi che nonostante tutte le curve siano diverse hanno una cosa in comune fra loro. C'è quindi una similitudine che lega i gas. È possibile definire un criterio di similitudine:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad v_r = \frac{v}{v_c}$$

Dall'osservazione sperimentale dei grafici di Amagat, tramite il calcolo del criterio di similitudine, si può quindi concludere che:

Definizione 10 (Definizione ingegneristica di gas perfetto)

$$p_r \leq 2 \quad T_r \geq 2 \quad (62)$$

Per ottenere l'equazione di stato dei gas reali occorre utilizzare il teorema del viriale andando a definire z in funzione di pressione e temperatura.

Definizione 11 (Gas reale)

$$pv = zRT \quad (63)$$

$$\begin{cases} z = 1 + B(T)p + C(T)p^2 + \dots \\ z = 1 + \frac{\hat{B}(p)}{v} + \frac{\hat{C}(p)}{v^2} + \dots \end{cases}$$

10 Secondo principio della termodinamica

Definizione 12 (Enunciato di Kelvin - Planck) *È impossibile realizzare una qualsiasi trasformazione internamente reversibile o meno, il cui unico risultato sia la conversione completa in energia meccanica dell'energia cinetica prelevata per intrazione termica da un termostato.*

Definizione 13 (Enunciato di Clausius) *È impossibile realizzare un trasformazione il cui unico risultato sia il trasferimento di energia da un termostato ad un altro a temperatura superiore per sola interazione termica*

Ora si vuole trovare una legge che mette in relazione i due enunciati del secondo principio della termodinamica.

Prima di procedere, però, occorre dare alcune definizioni:

Definizione 14 (Termostato) *Detto anche deposito reversibile di calore o serbatoio di calore è un sistema termodinamico che scambia energia per interazione termica, operando trasformazioni internamente reversibili isotermi.*

Il termostato è rappresentato con un quadrato con all'interno la dicitura SC o T.

Definizione 15 (Deposito reversibile di lavoro) *Anche detto serbatoio di lavoro o sorgente di lavoro: sistema termodinamico che scambia energia in trasformazioni adiabatiche internamente reversibili.*

Il deposito di lavoro è definito con la dicitura SL.

Definizione 16 (Macchina ciclica) *Sistema che esegue una qualsiasi trasformazione (internamente reversibile o meno) ciclica.*

La macchina ciclica è definita con la lettera M.

10.1 Schematizzazione dell'enunciato di Kelvin-Planck

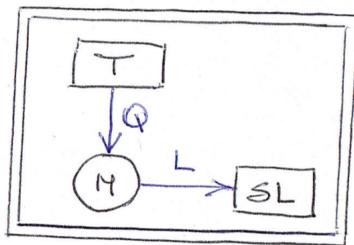


Figure 11: Schematizzazione dell'enunciato di Kelvin-Planck

Q ed L sono da considerare in valore assoluto.

$$\Delta U_{uni} = \Delta U_{SC} + \Delta U_M + \Delta U_{SL}$$

$$0 = -Q + 0 + L \longrightarrow L = Q$$

Secondo l'enunciato di Kelvin Planck questa cosa non è possibile.

10.2 Schematizzazione dell'enunciato di Clausius

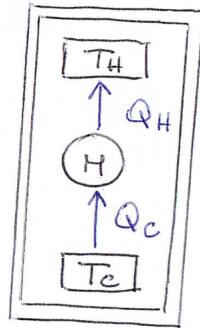


Figure 12: Schema dell'enunciato di Clausius

$$T_H > T_C$$

$$\Delta U_{uni} = \Delta U_{SC_H} + \Delta U_M + \Delta U_{SC_C}$$

$$0 = Q_H + 0 - Q_C \longrightarrow Q_H = Q_C$$

Anche in questo caso questo sistema viola la seconda legge della termodinamica secondo Clausius.

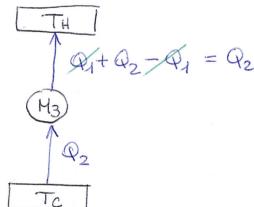
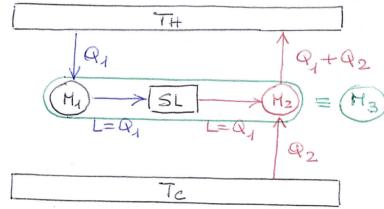
10.3 Equivalenza dei due enunciati

Si vogliono ora studiare le similitudini tra i due enunciati per andare a trovare i punti in comune e le analogie. Questo ci permette di trovare un legame tra le leggi. Si procederà per assurto.

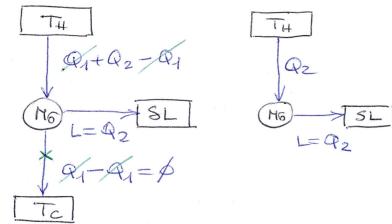
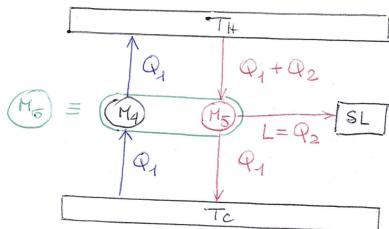
1. Nego KP \longrightarrow Nego C
2. Nego C \longrightarrow Nego KP

Si andranno ora a creare due macchine che non negano i due principi.

↳ NEGAZIONE DI K-P → NEGAZIONE DI CL



↳ NEGAZIONE DI CL → NEGAZIONE DI K-P



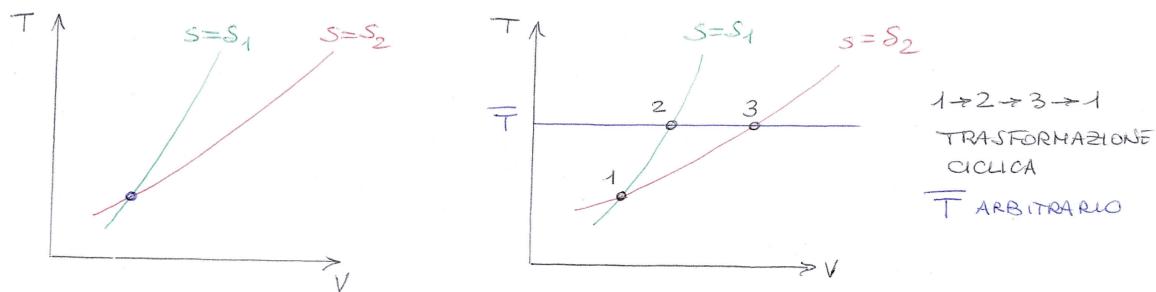
Si può notare che le due macchine sono state successivamente schematizzate proprio come le macchine che non sono valide per i due enunciati. Quindi se le macchine finali non possono esistere nemmeno le iniziali sono valide.

Questo ragionamento non corrisponde alla dimostrazione dei due principi ma è solo un ragionamento che mette in evidenza il fatto che le due macchine non possano esistere.

Cosa centra tutto questo con l'entropia? In un sistema semplificato l'entropia può essere definita come $S = S(T, V)$ e se $S = \text{cost}$. allora $dS = 0$, $Q_{\rightarrow 0} = 0$.

Nel caso si volesse rappresentare la funzione entropia in un piano $P - V$ si nota, come già visto in precedenza, che tutte le curve che si formeranno non si intersecano nel caso in cui $S = \text{cost}$. (S è costante quando si hanno trasformazioni adiabatiche internamente reversibili).

Per assurdo si consideri che le curve ad $S = \text{cost}$. possano intersecarsi.



Bilancio energetico:

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1} = 0 = Q + L \rightarrow L = -Q$$

se $Q > 0$ allora $L < 0$ e quindi non é rispettato il principio di Kelvin Plcank. Questo ci dice che uno dei due cicli rappresentati in figura viola il secondo principio della termodinamica. Ma quale dei due cicli viola il secondo principio?

Si prenda in considerazione la trasformazione $2 \rightarrow 3$:

$$u = u(T, v) \longrightarrow du = c_v dT + (T \frac{\beta}{k_T} - p) dv = q_{\rightarrow 0} + l_{\rightarrow 0}$$

con $q_{\rightarrow 0} = c_v dT + \frac{T\beta}{k_T}$ e $l_{\rightarrow 0} = -pdv$.

In questo caso abbiamo preso in considerazione una trasformazione isoterma quindi $dT = 0$. Ora si calcolerà il calore:

$$Q = \int_{v_i}^{v_f} N \frac{t\beta}{k_T} dv > 0$$

e dato che: $L = -Q$ si puó chiaramente notare che é questa trasformazione a violare il secondo principio.

In questo modo abbiamo dimostrato (per assurdo) che:

$$\exists S | S = \text{cost.} \longrightarrow dS = 0 \longrightarrow q_{\rightarrow 0} = 0$$

- L'entropia non dipende dall'uso di sole due variabili indipendenti
- É una conseguenza generale del secondo principio della termodinamica.

Anche in questo caso si nota la validitá del secondo principio.

Reinterpretazione degli enunciati Dopo aver analizzato quale contributo da l'entropia nella formulazione del secondo principio della termodinamica andremo a riformulare i due enunciati analizzandone l'entropia.

- Violazione di Kelvin Plank:

$$\Delta U_{uni} = 0 \longrightarrow L = Q$$

$$\Delta S_{uni} = \Delta S_{SC} + \Delta S_M + \Delta S_{SL}$$

si ha una trasformazione internamente reversibile quindi: $q_{\rightarrow 0} = TdS$

$$Q = T \int dS = T \Delta S$$

- $\Delta S_{SC} = -\frac{Q}{T}$
- $\Delta S_M = 0$: ciclo
- $\Delta S_{SL} =$: adiabatica

$$\longrightarrow \Delta S_{uni} = -\frac{Q}{T} < 0$$

contro l'enunciato d Kelvin Plank.

- Violazione di Clausius:

$$\Delta S_{uni} = 0 \longrightarrow Q_C = Q_H = Q$$

$$\Delta S_{uni} = \Delta S_{SC} + \Delta S_M + \Delta S_{SL} = Q \left(\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_C} \right) = Q \frac{T_C - T_H}{T_C T_H} < 0$$

contro l'enunciato di Clausius.

Una volta fatte queste osservazioni si può dire che per processi adiabatici:

- $\Delta S = 0$: condizione di reversibilità
- $\Delta S > 0$: condizione di irreversibilità
- $\Delta S < 0$: impossibile

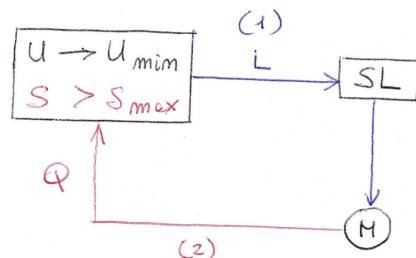
Ora siamo in grado di esprimere il **principio di non decrescita dell'entropia dell'universo** o di massima entropia:

Teorema 2 (Principio di non decrescita dell'entropia dell'universo) *L'entropia in un processo adiabatico non può diminuire (formulazione quantitativa del secondo principio).*

Teorema 3 *Nel caso in cui ci si ritrovi in uno stato di equilibrio con: $S_{uni} = S_{max}$ allora:*

- *L'energia del mondo è costante (primo principio della termodinamica)*
- *L'entropia del mondo tende ad un massimo (secondo principio della termodinamica)*

Dimostrazione 3.1 (Dimostrazione per assurdo) *Una minima energia corrisponde ad una minima entropia.*



Se per assurdo si ha una minima energia a pari entropia allora:

1. *Trasformazione internamente reversibile*
 2. *Trasformazione adiabatica*
 3. *Trasformazione energica:*
- $$L = 0, \quad Q = \int_{S_i}^{S_f} T dS$$
4. *La macchina ciclica convertirà in calore tutto il lavoro prodotto.*

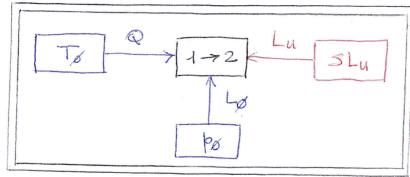
$$Q = -L \longrightarrow \int_{S_i}^{S_f} T dS > 0 \longrightarrow S_f > S_i$$

impossibile dato che $S_i = S_{max}$

11 Analisi termodinamica

Per effettuare l'analisi termodinamica occorre andare ad applicare il primo ed il secondo principio della termodinamica.

In questo capitolo si andrà a spiegare come si esegue questa analisi. Si vedrà inoltre che ruolo ha l'irreversibilità nelle prestazioni di un sistema.



- $L_u > 0$: entrante nel sistema
- Motore: $L_u < 0$
- Operatore: $L_u > 0$
- SL_u : sorgente o serbatoio di lavoro utilizzabile
- T_0, p_0 : atmosfera

Si procederà ora andando ad applicare il primo ed il secondo principio.

Analisi del primo principio

$$\begin{aligned} \Delta U_{uni} = 0 &= \Delta USC_0 + \Delta USL_0 + \Delta U + \Delta USL_u \\ \longrightarrow \Delta U &= Q + L_0 + L_u \end{aligned} \quad (64)$$

Calcolo L_0 :

$$\begin{aligned} L_0 &= -L_{atm} = -(-p_0 \Delta V_{atm}) = -p_0 \Delta V_{sist} \\ \longrightarrow \Delta U &= Q - p_0 \Delta V_{sist} + L_u \end{aligned} \quad (65)$$

Analisi del secondo principio

$$\begin{aligned} \Delta S_{uni} &= \Delta SC_0 + \Delta S + \Delta S_{SL_0} + \Delta S_{SL_u} \\ \Delta S_{uni} &= -\frac{Q}{p_0} + \Delta S \quad (66) \\ \longrightarrow \Delta S &= \frac{Q}{p_0} + \Delta S_{uni} \quad (67) \end{aligned}$$

- $\Delta SC_0 = \frac{Q}{p_0}$: entropia scambiata dal sistema per interazione con l'ambiente
- ΔS_{uni} : entropia generata per irreversibilità (≥ 0)

Si nota che nelle equazioni trovate analizzando i due principi c'è un termine in comune, il calore. Quindi si può individuare una relazione tra i due principi.

$$\begin{cases} Q = T_0 \Delta S - T_0 \Delta S_{irr} \\ \Delta U = T_0 \Delta S - T_0 \Delta S_{irr} + L_u - p_0 \Delta V \end{cases} \quad (68)$$

Ricaviamo il lavoro:

$$L_u = \Delta(U - T_0 S + p_0 V) + T_0 S_{irr} \quad (69)$$

U , S e V sono date dal sistema, mentre T_0 e p_0 sono date dall'ambiente. $T_0 S_{irr} \geq 0$.

È possibile ora andare a definire la funzione exergia ovvero il lavoro che può essere estratto dal sistema. Questa funzione è funzione di due stati (sistema ed ambiente).

$$EX = \Delta(U - T_0 S + p_0 V) \quad (70)$$

Nel caso in cui il processo fosse reversibile, allora $S_{irr} = 0$ e quindi il lavoro sarebbe:

$$L_u = \Delta(U - T_0 S + p_0 V) = L_{u,rev} \quad (71)$$

Caso del sistema motore

- $L_u < 0$
- $|L_u|$: prodotto dal motore
- $-|L_u| = -|L_{u,rev}| + T_0 S_{irr} \rightarrow |L_u| = L_{u,rev} - T_0 S_{irr} \rightarrow |L_u| \leq |L_{u,rev}|$

In un sistema motore il lavoro irreversibile riduce il lavoro prodotto.

L'irreversibilità diminuisce sempre le prestazioni del sistema energetico.

Caso del sistema operatore

- $L_u > 0$
- $L_u = L_{u,rev} + T_0 S_{irr} \rightarrow L_u > L_{u,rev}$

Conclusione È possibile quindi ridefinire $T_0 S_{irr}$ come:

$$T_0 S_{irr} = AE: \text{Anergia} \quad (72)$$

11.1 Diagramma $(U - S)$ - Stati di equilibrio

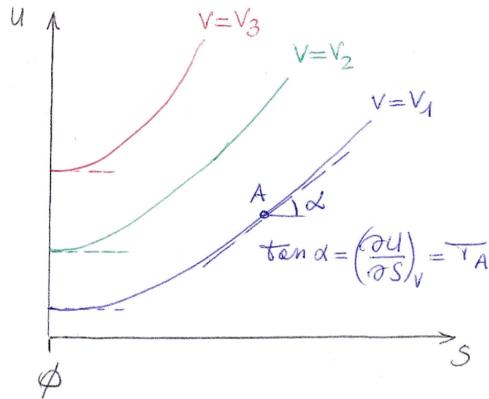


Figure 13: Diagramma U-S

Il diagramma U-S è utile per rappresentare gli stati termodinamici. In questo diagramma sono definite una serie di curve isovolumiche. Ovvero una famiglia di curve con

- Pendenza: $(\frac{\partial U}{\partial S})_V = T \leq 0$
- Concavità: $(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2})_V = (\frac{\partial T}{\partial S})_V = \frac{T}{c_V} \leq 0$

Queste curve rispettano il terzo principio della termodinamica:

Teorema 4 *Allo 0 assoluto l'entropia è nulla.*

Ora si immagini di tracciare due rette all'interno del grafico: una isoenergetica ed una isoentropica.

- Se isoenergetica: $dU = 0 = TdS - pdV \rightarrow TdS = pdV \rightarrow V_3 < V_2 < V_1$
- Se isoentropica: $dU = TdS - pdV \rightarrow dU = -pdV \rightarrow V_1 > V_2 > V_3$

Tramite questa osservazione si ha dimostrato che all'interno delle curve tracciate il volume è costante, quindi è possibile determinare l'energia e la temperatura come:

$$E = E(U, S, V = \bar{V}), \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_S |_E$$

11.2 Diagramma $(U - S)$ - Stati di non equilibrio

Nel diagramma U-S è possibile rappresentare anche gli stati di non equilibrio. Si prenda in considerazione un punto B esterno alla curva isovolumica:

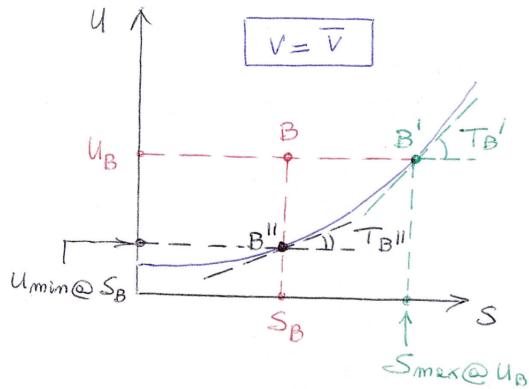


Figure 14: Diagramma U-S: non equilibrio

È possibile rappresentare il punto B come: $B(V_B = \bar{V}, U_B, S_B)$ con U_B e S_B facenti parte della curva isovolumica e quindi riscrivibili come condizioni isoennropiche ed isoenergetiche.

- B' isoentropico:

$$B' = (U_{B'} < U_B, S_{B'} = S_B, V_{B'} = V_B = \bar{V})$$

Lo stato di equilibrio a S_B corrisponde allo stato di minima energia a pari entropia.

- B'' isoenergetico:

$$B'' = (U_{B''} = U_B, S_{B''} > S_B, V_{B''} = V_B = \bar{V})$$

Lo stato di equilibrio a U_B corrisponde allo stato di massima entropia.

Quindi si può dire che il punto B si trova in uno stato di non equilibrio con:

$$U_B > U_{min}, \quad S_B < S_{max}$$

Nel caso in cui isolassi B dal resto dell'ambiente allora entrerebbe in atto un processo spontaneo del tipo:

$$\begin{cases} \Delta U = Q + L = 0 + 0 \rightarrow U = U_b = cost. \\ \Delta S = S_Q + S_{irr} = 0 + S_{irr} \rightarrow \Delta S \geq 0 \end{cases}$$

l'unica possibilità è che l'entropia cresca ma non oltre il valore di $S_{B''}$.

11.3 Disponibilità adiabatica

Ora si procederà con il calcolare il lavoro massimo che un sistema può produrre.

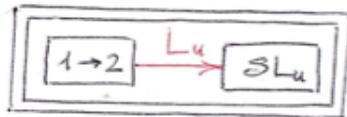


Figure 15: Processo adiabatico o meccanico

Si procede scrivendo l'espressione dei due principi della termodinamica:

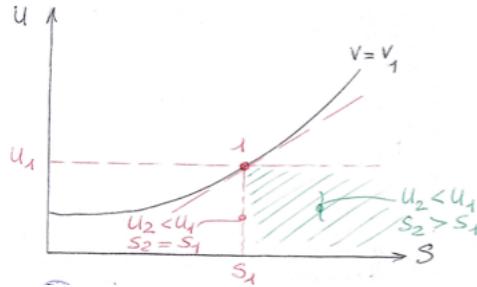
$$\begin{cases} \Delta U = Q + L = -L_u \text{ (entrante nel sistema energetico)} \rightarrow U_2 < U_1 \\ \Delta S = S_a + S_{irr} = S_{irr} \geq 0 \end{cases}$$

Si può notare che il lavoro è massimo se $S_{irr} = 0$ dato che a quel punto si avrebbe che $S_2 = S_1$. A questo punto è possibile definire il lavoro massimo prodotto come:

$$L_{u,max} = \Psi: \text{Dispersione adiabatica} \quad (73)$$

Ora si prenderanno in considerazione due casi: il caso in cui il sistema si trova in uno stato di equilibrio e il caso in cui il sistema si trova in uno stato di non equilibrio.

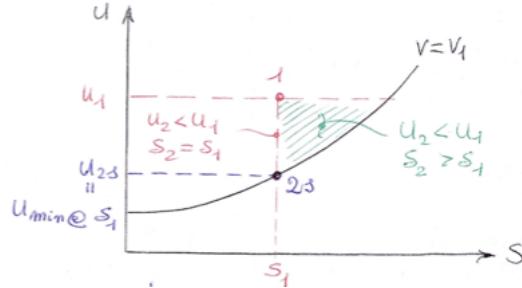
- Stato di equilibrio:



La soluzione, ovvero il lavoro massimo, dovrebbe trovarsi nella zona in basso a destra del grafico. Si nota che però il sistema non può variare il suo stato di equilibrio quindi si è già in uno stato di minima energia a pari entropia. Si può concludere che:

$$\Psi = 0$$

- Stato di non equilibrio

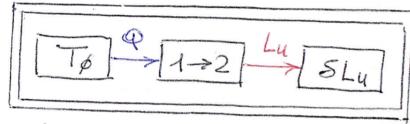


In questo caso la soluzione sarà quella indicata in figura. Si può notare che, nel caso peggiore, il sistema tenderà a compiere un processo spontaneo e di conseguenza: $\Psi = 0$. Nel caso generale però si avrà:

$$\Psi = U_1 - U_{2s}$$

11.4 Energia disponibile rispetto ad un termostato

Ora si vuole calcolare il lavoro massimo prodotto portando il sistema in equilibrio con il termostato ad una temperatura T_0 .



Si procede come nel caso precedente andando a scrivere le espressioni dei due principi della termodinamica.

$$\begin{cases} \Delta U = Q + L = Q - L_u \\ \Delta S = S_Q + S_{irr} = \frac{Q}{T_0} + S_{irr} \end{cases}$$

Si nota che in entrambe le equazioni è presente il termine Q .

$$Q = T_0 \Delta S - T_0 S_{irr} \rightarrow \Delta U = T_0 \Delta S - T_0 S_{irr} - L_u$$

$$L_u = -\Delta U + T_0 \Delta S - T_0 S_{irr} = (U_1 - U_2) - T_0(S_1 - S_2) - T_0 S_{irr}$$

$$L_u = L_{u,max} \text{ se } S_{irr} = 0$$

$$\rightarrow (U_1 - U_2) - T_0(S_1 - S_2) = EX_1 - EX_2$$

Lo stato finale del sistema deve essere alla temperatura T_0 ; quindi il sistema deve essere in equilibrio con il termostato (allo stato finale).

$$\Omega_0^1 = (U_1 - U_2) - T_0(S_1 - S_2): \text{ Lavoro massimo prodotto dal sistema} \quad (74)$$

Ne segue la rappresentazione grafica:

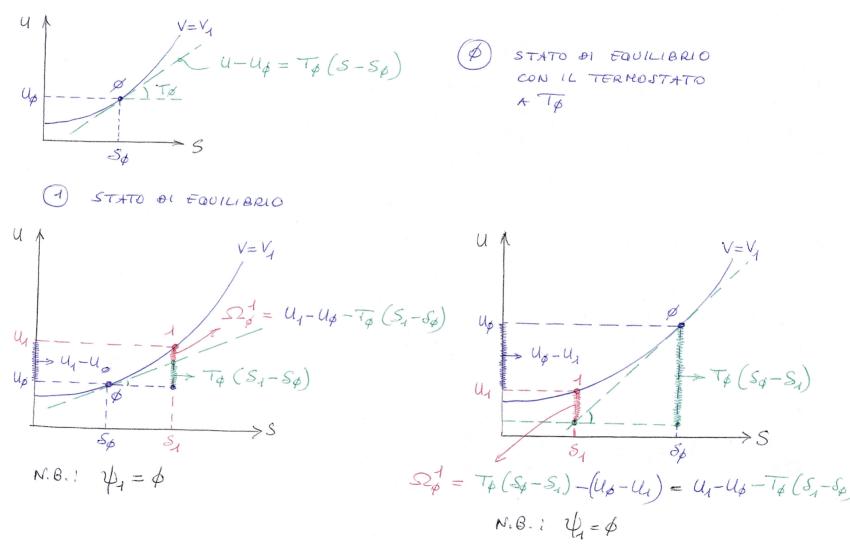


Figure 16: Lavoro massimo disponibile in un sistema in equilibrio con un termostato

12 Sistemi fluenti

In questo capitolo si andranno a definire i sistemi fluenti utilizzando un approccio euleriano.

12.1 Ipotesi di partenza

Come detto sopra, per definire un sistema fluente si andrà ad utilizzare un approccio euleriano. Si prenderà in considerazione un volume di controllo fisso (V) e una superficie di controllo (A). Inoltre si ipotizzerà che il fluido sia un continuo.

Teorema 5 (Postulato del continuo) *Numero di Knudsen:*

$$Kn = \frac{\lambda}{L_c}$$

- λ : *libero cammino medio, ovvero la distanza media percorsa dalla molecola fra due urti successivi*
- L_c : *dimensione lineare caratteristica tipicamente calcolata come: $L_c = \frac{V}{A}$*

Se $Kn < 0,01$ si può assumere che il flusso di materia appare continuo e la scala molecolare appare invisibile.

Prendendo come ipotesi il postulato del continuo posso affermare che è presente anche una distribuzione di densità.

Si prende inoltre come ipotesi quella di equilibrio locale: le particelle sono un sistema termodinamico che evolve secondo trasformazioni internamente reversibili. Ne consegue che:

- Le grandezze intensive sono definite in ogni punto
- Le grandezze intensive variano in genere da punto a punto (distribuzione di temperatura, pressione, ecc.)

12.2 Formulazione unificata delle equazioni di bilancio

Per analizzare i sistemi con deflusso occorre bilanciare delle grandezze estensive:

- Massa (1 equazione)
- Quantità di moto (3 equazioni)
- Momento della quantità di moto (3 equazioni)
- Energia (1 equazione)
- Entropia (1 equazione)

12.2.1 Struttura generale delle equazioni di bilancio

Per definire formalmente le equazioni di bilancio si prenderà in considerazione una grandezza generica estensiva F .

Le equazioni saranno così definite:

$$f^* = \frac{dF}{dM}: F \text{ per unità di massa (F specifica)} \quad (75)$$

$$\rho f^* = \frac{dM}{dV} \cdot \frac{dF}{dM} = \frac{dF}{dV}: F \text{ volumica} \quad (76)$$

$$F^{(V)} = \int_{(V)} \rho f^* dV: \text{Quantità di } F \text{ contenuta nel volume di controllo} \quad (77)$$

$$\frac{dF^{(V)}}{dt}: \text{Termine di accumulo, velocità di variazione di } F \text{ racchiusa nel volume di controllo} \quad (78)$$

Il termine di accumulo può essere:

- > 0 : (V) accumula F
- < 0 : (V) perde F
- $= 0$: F è costante in (V) e quindi è in regime stazionario

$$d\Phi_{F,A} = \rho f^* w_m dA: \text{Flusso avvettivo entrante}$$

$$\Phi_{F,A} = - \int_{(A)} \rho f^* w_m dA \quad (79)$$

Il flusso avvettivo esprime la quantità di F che attraversa la superficie di controllo nell'unità di tempo a causa del movimento del continuo.

$w_m dA$ corrisponde alla portata di volume elementare.

$$\Phi_{F,D}: \text{Flusso diffusivo} \quad (80)$$

Il flusso diffusivo esprime la quantità di F che attraversa la superficie di controllo nell'unità di tempo per contatto.

Questo flusso è importante se sono presenti pareti impermeabili. In genere è trascurabile rispetto a $\Phi_{F,A}$ attraverso le sezioni aperte.

$$\Sigma_F = \int_{(V)} \sigma_F dV: \text{Termine sorgente} \quad (81)$$

Il termine sorgente indica l'apparente creazione o distruzione di F in (V) .

$\sigma_F = \frac{dF}{dtdV}$ corrisponde alla quantità di F concentrata nella particella nell'unità di tempo.

12.2.2 Formulazione unificata delle equazioni di bilancio

Equazione di bilancio di F su (V) .

$$\frac{dF^{(V)}}{dt} = \Phi_{F,A} + \Phi_{F,D} + \Sigma_F = - \int_{(A)} \rho f^* w_m dA + \Phi_{F,D} + \int_{(V)} \sigma_F dV \quad (82)$$

12.3 Tipico sistema fluente

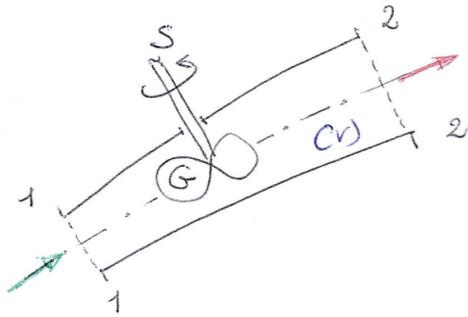


Figure 17: Tipico sistema fluente

- 1-1: sezione aperta di ingresso
- 2-2: sezione aperta di uscita
- 1-2: parete fissa impermeabile
- G: parete mobile impermeabile, girante solidale all'albero

Ipotesi semplificative:

- Moto monodimensionale:

$$\begin{cases} \vec{w}_1 = -w_1 \vec{n}_1 \rightarrow w_{n,1} = \vec{w}_1 \cdot \vec{n}_1 = -w_1 \\ \vec{w}_2 = w_2 \vec{n}_2 \rightarrow w_{n,2} = \vec{w}_2 \cdot \vec{n}_2 = w_2 \end{cases}$$

- ρ , c_p^* , c_v^* uniformi su 1-1 e 2-2

12.4 Bilancio di massa

In questo capitolo si andrà ad illustrare il bilancio della massa. Fondamentale per comporre la formulazione unificata delle equazioni di bilancio.

$$F = M, \quad f^* = \frac{dM}{dM} = 1, \quad \rho f^* = \rho, \quad F^{(V)} = M^{(V)}$$

Formulazione unificata:

$$\frac{dM^{(V)}}{dt} = \Phi_{M,A} + \Phi_{M,D} + \Sigma_M$$

in questo caso:

- $\Sigma_M = 0$ dato che la massa è costante nel tempo
- $\Phi_{M,D} = 0$ dato che nel sistema fluente tipo le pareti sono impermeabili

L'unico termine che rimane è $\Phi_{M,A}$.

$$\Phi_{M,A} = - \int_{(A)} \rho w_M dA = - \int_{(1-1)} \rho_1 \vec{w}_1 dA_1 - \int_{(2-2)} \rho_2 \vec{w}_2 dA_2$$

Ora è possibile applicare il teorema del valor medio per ottenere un valore misurabile (velocità media):

$$\langle w \rangle = \frac{1}{A} \int_{(A)} w dA \quad (83)$$

e quindi riscrivere $\Phi_{M,A}$ come:

$$\Phi_{M,A} = \rho_1 \langle w_1 \rangle A_1 - \rho_2 \langle w_2 \rangle A_2 = \dot{m}_1 - \dot{m}_2$$

\dot{m}_1 e \dot{m}_2 si definiscono, rispettivamente, portata in massa uscente e portata in massa entrante.

$$\dot{m} = \rho \dot{V} = \rho \langle w \rangle A \quad (84)$$

Riassumendo quindi l'equazione di bilancio in massa risulta:

$$\frac{dM^{(V)}}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 \quad (85)$$

In caso di regime stazionario:

$$\frac{dM^{(V)}}{dt} = 0 = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 \longrightarrow \dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$$

Se il fluido è incompressibile:

$$\rho_1 = \rho_2 \longrightarrow \dot{V}_1 = \dot{V}_2$$

12.5 Bilancio energetico

Si procederà anche in questo caso (come per il bilancio di massa) utilizzando la formulazione unificata.

$$\begin{aligned} F = E &= U + E_c + E_p, \quad f^* = \frac{dE}{dM} = e^* = u^* + e_c^* + e_p^* \\ \frac{dE^{(V)}}{dt} &= \frac{dU^{(V)}}{dt} + \frac{dE_c^{(V)}}{dt} + \frac{dE_p^{(V)}}{dt} \end{aligned} \quad (86)$$

In questo caso le derivate dell'energia cinetica e dell'energia potenziale sono nulle dato che il volume è fisso.

Calcolo delle parti che attraversano il volume di controllo e quindi con l'applicazione della formulazione unificata.

- Flusso avvettivo

$$\begin{aligned} \Phi_{E,A} &= - \int_{(A)} \rho e^* w_M dA = - \int_{(1-1)} \rho_1 e_1^* \vec{w}_1 dA_1 - \int_{(2-2)} \rho_2 e_2^* \vec{w}_2 dA_2 = \\ &= \rho_1 \langle e_1^* w_1 \rangle A_1 - \rho_2 \langle e_2^* w_2 \rangle A_2 = \dot{m}_1 \frac{\langle e_1^* w_1 \rangle}{\langle w_1 \rangle} - \dot{m}_2 \frac{\langle e_2^* w_2 \rangle}{\langle w_2 \rangle} = \dot{m}_1 e_{m,1}^* - \dot{m}_2 e_{m,2}^* \end{aligned}$$

Anche in questo caso ho applicato il teorema del valor medio. e_m^* corrisponde all'energia media pesata sulla velocità.

- Flusso diffusivo

$$\Phi_{E,D} \dot{Q} + \dot{L} = \dot{Q} + \dot{L}_T + \dot{L}_p$$

definendo:

- \dot{Q} : flusso termico
- \dot{L}_T : potenza meccanica all'albero
- \dot{L}_p : potenza meccanica alla pulsione

La potenza meccanica dell'albero e il flusso termico sono valori noti quindi avremo bisogno di calcolare \dot{L}_p :

$$d\vec{F}_p = -pdA \cdot \vec{n}, \quad \dot{L}_{\rightarrow 0,p} = d\vec{F}\vec{w} = -p\vec{w}\vec{n}dA$$

$$\dot{L}_p = - \int_A p w_n dA = \int_A \rho p v^* w_n dA$$

Ho moltiplicato e diviso per ρ ; inoltre $v^* = \frac{1}{\rho}$ e corrisponde al lavoro specifico di pulsione.

$$\dot{L}_p = \int_{(1-1)} \rho_1 p_1 v_1^* w_1 dA_1 - \rho \int_{(2-2)} \rho_2 p_2 v_2^* w_2 dA_2$$

È possibile ora calcolare la potenza netta di pulsione:

$$\frac{dU^{(V)}}{dt} = \int_{(1-1)} \rho_1 p_1 v_1^* w_1 dA_1 - \rho \int_{(2-2)} \rho_2 p_2 v_2^* w_2 dA_2 + \dot{Q} + \dot{L}_T + \Sigma_E \quad (87)$$

Si osserva che:

$$f^* = e^* + p v^* = u^* + p v^* + e_c^* + e_p^* = h^* + e_c^* + e_p^* = h_{tot}^*$$

Nella definizione di energia per unità di massa compare l'entalpia che ha il compito di descrivere il rapporto avvettivo tra le sezioni di ingresso e di uscita.

Osservazioni

$$\int_A \rho h_{tot}^* w dA = \rho \langle h_{tot}^* w \rangle A \cdot \frac{\langle w \rangle}{\langle w \rangle} = \dot{m} \frac{\langle h_{tot}^* w \rangle}{\langle w \rangle}$$

$$h_{tot,m}^* = \frac{\langle h_{tot}^* w \rangle}{\langle w \rangle} = \frac{\langle h^* w \rangle}{\langle w \rangle} + \frac{\langle e_c^* w \rangle}{\langle w \rangle} + \frac{\langle e_p^* w \rangle}{\langle w \rangle}$$

- $e_p^* = gz \longrightarrow e_{p,m}^* = g \cdot \frac{\langle zw \rangle}{\langle w \rangle} = K \cdot g \langle z \rangle \approx g \langle z \rangle$

- $e_c^* = \frac{1}{2} w^2 \longrightarrow e_{c,m}^* = \frac{1}{2} \frac{\langle w^3 \rangle}{\langle w \rangle} = C \langle w \rangle^2 \approx \frac{1}{2} \langle w \rangle^2$

- $h_m^* = \frac{\langle h^* w \rangle}{\langle w \rangle} = c_p^* \frac{\langle Tw \rangle}{\langle w \rangle} = c_p^* T_m$

T_m è la temperatura media che permette di esprimere il flusso avvettivo di entalpia

$dh^* = c_p^* dT$ se gas perfetto

$dh^* = c_p^* dT$ se liquido incomprimibile

Conclusioni Fatta questa considerazione posso riscrivere un'altra volta la potenza netta di pulsione come:

$$\frac{dU^{(V)}}{dt} = \dot{m}_1 h_{tot,1,m}^* - \dot{m}_2 h_{tot,2,m}^* + \dot{Q} + \dot{L}_T + \Sigma_E \quad (88)$$

12.6 Miscelamento adiabatico

In questo capitolo si andrà ad illustrare e a dimostrare analiticamente il metodo di misurazione della temperatura media utile per il bilancio energetico.

Prima di iniziare però occorre fare delle ipotesi: f^* è approssimativamente uniforme su A dato che si considera al fluido passante all'interno del sistema come in moto turbolento.

Si vuole quindi andare a determinare il valore della temperatura all'ingresso del condotto.

$$T_{m,a} = \frac{\langle T_a w_a \rangle}{\langle w_a \rangle}$$

Per risolvere questo problema bisognerebbe andare a trovare i valori della velocità media in a ; per fare ciò occorrerebbe risolvere degli integrali. C'è un metodo alternativo per risolvere questo problema: il miscelamento adiabatico.

All'interno del sistema occorrerà aggiungere dei motori di turbolenza e il sistema dovrà essere isolato termicamente. Dopo di che si identifica una sezione finale b alla fine del condotto.

$$\begin{cases} T_b \text{ uniforme su b-b} \\ w_b \text{ uniforme su b-b} \end{cases}$$

Penso inserire un termometro in prossimità di b-b e misurare la temperatura in quel punto che corrisponderà alla temperatura in a .

Dimostrazione

$$\frac{dU^{(V)}}{dt} = 0; \quad \frac{dM^{(V)}}{dt} = 0$$

- Bilancio di massa:

$$\dot{m}_a = \dot{m}_b = \dot{m}$$

- Bilancio energetico:

$$\begin{aligned} 0 &= \dot{m}_a h_{tot,m,a}^* - \dot{m}_b h_{tot,m,b}^* + \dot{Q} + \dot{L}_T + \Sigma_E \\ \Delta h_m^* &= 0 = \Delta h_m^* + \Delta e_{c,m}^* + \Delta e_{p,m}^* \end{aligned}$$

- $\dot{Q} = 0$ dato che il processo è adiabatico
- $\dot{L}_T = 0$ dato che non ci sono pareti mobili
- $\Sigma_E = 0$ dato che non ci sono reazioni chimiche
- $\Delta e_{c,m}^* = 0$ dato che la velocità è costante
- $\Delta e_{p,m}^* = 0$ dato che la quota è costante

$$\rightarrow \Delta h_m^* = c_p^* \Delta T_m = 0$$

$T_{m,a} = T_{m,b} = T_b$: temperatura di mescolamento adiabatico

Si nota che le due temperature coincidono.

12.7 Bilancio entropico

Applico la formulazione unificata anche in questo caso:

$$F = S, \quad f^* = \frac{dS}{dM} = s^*$$

- Flusso effettivo:

$$\Phi_{S,A} = \int_{1-1} \rho_1 s_1^* w_1 dA_1 - \int_{2-2} \rho_2 s_2^* w_2 dA_2 = \dot{m}_1 s_{1,m}^* - \dot{m}_2 s_{2,m}^*$$

$$\text{con } s_m^* = \frac{\langle s^* w \rangle}{\langle w \rangle}$$

- Flusso diffusivo:

$$\Phi_{S,D} = \dot{S}_Q = \frac{\dot{Q}}{T_0}$$

ovvero l'entropia trasferita nell'unità di tempo attraverso il contorno associata al trasferimento di potenza termica \dot{Q} .

- Termine sorgente:

$$\Sigma_S = \dot{S}_{irr} \geq 0$$

ovvero l'entropia generata nell'unità di tempo a causa dell'irreversibilità

12.7.1 Bilancio exergetico

Bilancio di entropia per la macchina tipo:

$$\begin{cases} \frac{dS^{(V)}}{dt} = \dot{m}_1 s_{m,1}^* - \dot{m}_2 s_{m,2}^* + \dot{S}_Q + \dot{S}_{irr} \\ \frac{dU^{(V)}}{dt} = \dot{m}_1 h_{tot,m,1}^* - \dot{m}_2 h_{tot,m,2}^* + \dot{Q} + \dot{L}_T + \Sigma_E \end{cases} \quad (89)$$

Si nota che in questo sistema le due equazioni hanno un termine in comune: il calore.

$$\begin{aligned} \rightarrow \dot{Q} &= T_0 \frac{dS^{(V)}}{dt} - \dot{m}_1 T_0 s_{m,1}^* + \dot{m}_2 T_0 s_{m,2}^* - T_0 \dot{S}_{irr} \\ \frac{dU^{(V)}}{dt} &= \dot{m}_1 h_{tot,m,1}^* - \dot{m}_2 h_{tot,m,2}^* + T_0 \frac{dS^{(V)}}{dt} - \dot{m}_1 T_0 s_{m,1}^* + \dot{m}_2 T_0 s_{m,2}^* - T_0 \dot{S}_{irr} + \dot{L}_T + \Sigma_E \end{aligned}$$

Penso portare al primo membro $\frac{dS^{(V)}}{dt}$ e raccogliere \dot{m}_1 e \dot{m}_2 .

$$\frac{d}{dt} [U^{(V)} - T_0 S^{(V)}] = \dot{m}_1 (h_{tot,m,1}^* - T_0 s_{m,1}^*) - \dot{m}_2 (h_{tot,m,2}^* - T_0 s_{m,2}^*) + \dot{L}_T + \Sigma_E - T_0 \dot{S}_{irr}$$

che puó anche essere riscritta in termini di exergia (e anergia) come:

$$\frac{dEX^{(V)}}{dt} = \dot{m}_1 ex_{m,1}^* - \dot{m}_2 ex_{m,2}^* + \dot{L}_T + \Sigma_E - A\dot{E}$$

- $U^{(V)} - T_0 S^{(V)}$: exergia del volume di controllo
- $h_{tot,m}^* - T_0 s_m^* = ex^*$: exergia specifica nel flusso

12.7.2 Bilancio entropico di una macchina tipo

$$\Sigma_E = 0; \quad \text{Regime stazionario}$$

$$\dot{L}_T = \dot{m}(ex_{m,2}^* - ex_{m,1}^*) + \dot{A}E$$

Nel caso in cui il processo fosse reversibile allora: $\dot{A}E = 0$ e $\dot{L}_{T,rev} = \dot{m}\Delta ex_m^*$.

- Se macchina motrice: $\dot{L}_T < 0 \rightarrow |\dot{L}_T|$: potenza meccanica prodotta

$$-|\dot{L}_T| = -|\dot{L}_{T,rev}| + \dot{A}E \rightarrow |\dot{L}_T| = |\dot{L}_{T,rev} - \dot{A}E|$$

$$|\dot{L}_T| \leq |\dot{L}_{T,rev}|$$

L'irreversibilità diminuisce la potenza tecnica prodotta.

- Se macchina operatrice: $\dot{L}_T > 0 \rightarrow \dot{L}_T$: potenza meccanica impegnata

$$\dot{L}_T = \dot{L}_{T,rev} + \dot{A}E$$

$$\dot{L}_T \geq \dot{L}_{T,rev}$$

L'irreversibilità aumenta la potenza termica consumata.

12.8 Macchine termodinamiche

In questo capitolo si vedranno alcuni esempi di macchine tipo. Queste macchine hanno tipicamente un flusso turbolento.

Prima di procedere con gli esempi però si riassumerà quanto detto nelle parti precedenti:

Bilancio massico

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$$

Bilancio energetico

$$\dot{m}(h_{tot,2,m}^* - h_{tot,1,m}^*) = \dot{Q} + \dot{L}_t$$

$$h_{tot,2,m}^* - h_{tot,1,m}^* = \dot{q} + \dot{l}_t$$

Bilancio entropico

$$\dot{m}(s_{2,m}^* - s_{1,m}^*) = \dot{S}_Q + \dot{S}_{irr}$$

$$s_{2,m}^* - s_{1,m}^* = s_Q^* + s_{irr}^*$$

Bilancio exergetico

$$\dot{m}(ex_{2,m}^* - ex_{1,m}^*) = \dot{L}_t + S_0 \dot{S}_{irr}$$

12.8.1 Compressore di gas

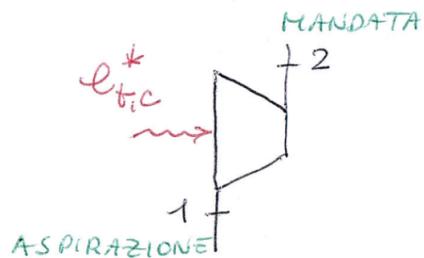


Figure 18: Compressore di gas

Ipotesi:

- Rapporto di compressione: $r_c = \frac{p_2}{p_1} > 1$
- Macchina operatrice: $l_{t,c}^* > 0$ (potenza meccanica dell'albero considerata dal compressore)
- Macchina adiabatica: $q^* = 0; \dot{Q} = 0$
- Δe_c^* e Δe_p^* trascurabili rispetto a Δh^*

Equazioni di bilancio:

$$\begin{cases} \dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m} \\ h_2^* - h_1^* = l_{t,c}^* > 0 \rightarrow h_2^* > h_1^* \\ s_2^* - s_1^* = s_{irr}^* \geq 0 \rightarrow s_2^* \geq s_1^* \end{cases} \quad (90)$$

È possibile rappresentare i risultati ottenuti in un diagramma $s^* - h^*$ detto anche diagramma di Molier.

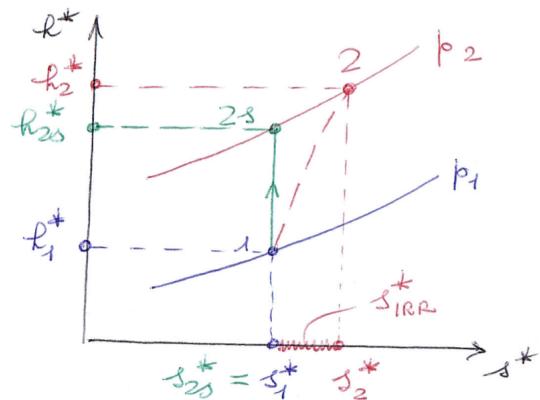


Figure 19: Diagramma di Molier

Pendenza dell'isobara:

$$\left(\frac{\partial h^*}{\partial s^*} \right)_p = \left(\frac{T \partial s^* + v^* \partial p}{\partial s^*} \right)_p = T > 0$$

Concavità dell'isobara:

$$\left(\frac{\partial^2 h^*}{\partial s^{*2}} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial s^*} \right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial s^*}{\partial T} \right)_p \cdot \frac{T}{c_p^*}} = \frac{T}{c_p^*} > 0$$

Rendimento isoentropico

$$\eta_{s,c} = \frac{h_{2s}^* - h_1^*}{h_2^* - h_1^*} < 1 \quad (91)$$

Nel caso in cui il gas all'interno del compressore fosse un gas perfetto allora:

$$\begin{cases} h_2^* - h_1^* = c_p^*(T_2 - T_1) \\ h_{2s}^* - h_1^* = c_p^*(T_{2s} - T_1) \end{cases}$$

$$\eta_{s,c} = \frac{T_{2s}^* - T_1^*}{T_2^* - T_1^*} < 1 \quad (92)$$

12.8.2 Turbina a gas

La turbina a gas riduce la pressione producendo lavoro.

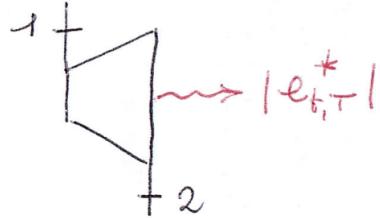


Figure 20: Turbina a gas

Ipotesi:

- Rapporto di espansione: $r_E = \frac{p_1}{p_2} > 1$
- Macchina motrice: $l_{t,T}^* < 0; \dot{L}_{t,T} < 0$
- Macchina adiabatica: $q^* = 0; \dot{Q} = 0$
- Δe_c^* e Δe_p^* sono trascurabili

Equazioni di bilancio

$$\begin{cases} \dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m} \\ h_2^* - h_1^* = l_{t,T}^* < 0 \rightarrow h_2^* < h_1^* \\ s_2^* - s_1^* = s_{irr}^* \geq 0 \rightarrow s_2^* \geq s_1^* \end{cases} \quad (93)$$

Rendimento isoentropico

$$\eta_{s,c} = \frac{h_1^* - h_2^*}{h_1^* - h_{2s}^*} < 1 \quad (94)$$

Se gas perfetto:

$$\eta_{s,c} = \frac{T_1^* - T_2^*}{T_1^* - T_{2s}^*} < 1 \quad (95)$$

12.8.3 Valvola di laminazione

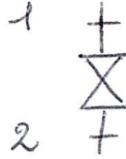


Figure 21: Valvola di laminazione

La valvola di laminazione é un dispositivo costituito da una strozzatura.

Ipotesi:

- Privo di organi mobili: $\dot{l}_t^* = 0$; $\dot{L}_t = 0$
- Macchina adiabatica: $q^* = 0$; $\dot{Q} = 0$
- Δe_c^* e Δe_p^* sono trascurabili

Equazioni di bilancio:

$$\begin{cases} \dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m} \\ h_2^* - h_1^* = 0 \rightarrow h_1^* = h_2^* \\ s_2^* - s_1^* = s_{irr}^* > 0 \rightarrow s_2^* > s_1^* \end{cases} \quad (96)$$

s_{irr}^* non puó essere nullo altrimenti anche l'entropia sarebbe costante e quindi lo stato del sistema non muterebbe.

É possibile definire l'entropia come: $dh^* = Tds^* + v^*dp \rightarrow dp = \frac{T}{v^*}ds^* < 0$ come visto nelle equazioni di bilancio l'entalpia é costante quindi la sua derivata é nulla. Inoltre, una volta applicata la definizione di entropia, si nota che la pressione decrescerá.

Si puó concludere che la valvola di laminazione opera un processo irreversibile di espansione strozzata.

Bilancio exergetico

$$ex_2^* - ex_1^* = l_t^* + ex_{dis}^* \quad (97)$$

Da questa equazione si osserva che:

- Il dispositivo é un distruttore di exergia

- La stessa riduzione di pressione si potrebbe ottenere da una turbina reversibile producendo lavoro

Se il gas all'interno della valvola è un gas perfetto:

$$\Delta h^* = c_p^* \Delta T = 0 \longrightarrow T_1 = T_2$$

Se non è un gas perfetto: l'entropia deve essere espressa in funzione della temperatura e della pressione ($h = h(T, p)$).

$$dh^* = c_p^* dT + v^*(1 - \beta T)dp = 0$$

[Vedi formalismo termodinamico]

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v^*(\beta T - 1)}{c_p^*} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{h^*} = c_{JT}: \text{coefficiente di Joule-Thomson}$$

12.8.4 Ugelli e diffusori

Gli ugelli e i diffusori sono dispositivi ad area di sezione variabile. Gli ugelli convertono l'entalpia in energia cinetica, mentre i diffusori convertono l'energia cinetica in entalpia.

Per studiare i processi che avvengono occorre studiare l'interno della macchina e quindi bisognerà procedere con una formulazione locale (differenziale) dei bilanci. Si prenderà in considerazione quindi una parte infinitesima del volume di controllo all'interno della macchina.

Ipotesi

- Primi di organi mobili: $l_t^* = 0; \dot{L}_t = 0$
- Dispositivi adiabatici: $q^* = 0; \dot{Q} = 0$

Nel caso ideale l'entalpia è costante e la macchina compie un processo reversibile. Nel caso reale invece il processo è irreversibile e si ha un rendimento isoentropico η_s .

Bilancio della massa (ingresso e uscita)

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m} = \text{cost.} = \rho w A$$

$$d\dot{m} = d(\rho w A) = 0 = \rho w dA + \rho A dw + w Ad\rho$$

Divido tutto per $\rho w A$:

$$\frac{dA}{A} + \frac{dw}{w} + \frac{d\rho}{\rho} = 0$$

ottenendo una relazione che lega le variazioni relative di area, volume e densità.

$$\frac{dA}{A} = -\frac{dw}{w} - \frac{d\rho}{\rho} \quad (98)$$

Bilancio dell'energia

$$\begin{aligned} 0 &= h_1^* - h_2^* + e_{c,1}^* - e_{c,2}^* \\ h_1^* - h_2^* &= -(e_{c,1}^* - e_{c,2}^*) = -\frac{1}{2}(w_2^2 - w_1^2) \end{aligned}$$

Bilancio differenziale dell'energia:

$$dh^* = -d\left(\frac{1}{2}w^2\right) \longrightarrow dh^* = -wdw$$

Bilancio entropico Caso ideale:

$$\Delta s^* = s_Q^* + s_{irr}^* \longrightarrow s^* = cost.$$

Bilancio differenziale dell'entropia:

$$ds^* = 0$$

Applicando la definizione di entropia si nota che:

$$dh^* = Tds^* + v^*dp = v^*dp = \frac{dp}{\rho}$$

l'entalpia dipende solo dalla pressione.

Considerazioni: sostituisco dh^* ottenuta nel bilancio entropico all'interno dell'equazione del bilancio energetico.

$$\frac{dp}{\rho} = -wdw$$

Aumentando la pressione diminuisce la velocità.

Divido tutto per w^2 :

$$\frac{dp}{w^2\rho} = -\frac{dw}{w}$$

Ora posso sostituire questo valore di $\frac{dw}{w}$ nel bilancio massico:

$$\frac{dA}{A} = \frac{dp}{\rho w^2} - \frac{d\rho}{\rho} = \frac{dp}{\rho w^2} \left(1 - \frac{d\rho}{dp} \cdot w^2\right) = -\frac{dw}{w} \left(1 - \frac{w^2}{c^2}\right)$$

Posso riscrivere $\frac{d\rho}{dp}$ come:

$$\frac{d\rho}{dp} = \left(\frac{\rho}{dp}\right)_{s^2} = \rho k_s = \frac{1}{c^2}$$

con c : celerità del suono. Questa nuova formulazione deriva da:

$$\begin{cases} k_s = -\frac{1}{v^*} = \left(\frac{\partial v^*}{\partial p}\right)_{s^*} \\ v^* = \frac{1}{\rho} \end{cases}$$

$$\longrightarrow k_s = -\rho \left(\frac{\partial \frac{1}{\rho}}{\partial p}\right)_{s^*} =$$

applico il teorema di derivazione di una funzione composta:

$$-\rho \frac{d\frac{1}{\rho}}{d\rho} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{s^*} = -\frac{1}{\rho^2}(-\rho) \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{s^*} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{s^*}$$

É inoltre possibile definire $\frac{w}{c} = Ma$: numero di Mach.

Quindi posso riscrivere la variazione di area come:

$$\frac{dA}{A} = -\frac{dw}{w} (1 - Ma^2) \tag{99}$$

Effetto della variazione della sezione di passaggio

- Se il fluido è subsonico (iposonico) $\rightarrow Ma < 1$: la variazione di A e w sono opposte quindi l'ugello è convergente (h^* diminuisce, p diminuisce, w aumenta e A aumenta) mentre il diffusore è divergente (A aumenta, w diminuisce, h^* aumenta, p aumenta)
- Se il fluido è supersonico (ipersonico) $\rightarrow Ma > 1$:

$$1 - Ma^2 < 0 \rightarrow \frac{dA}{A} = \frac{dw}{w}(Ma^2 - 1)$$

Il diffusore è convergente e quindi A diminuisce, w diminuisce, h^* aumenta e p aumenta. L'ugello è divergente quindi A aumenta, w aumenta, h^* diminuisce e p diminuisce.

- Nel caso in cui $Ma = 1$ allora $1 - Ma = 0$ e quindi:

$$\frac{dA}{A} = 0$$

Questo significa che la celerità del suono si stabilisce nella sezione di area minima.

Esempio 4 (Caso particolare: accelerazione di un gas perfetto da fermo) *Efflusso da un serbatoio.*

All'interno di un serbatoio contenente un gas perfetto viene applicato un piccolo foro. Il foro è assimilabile ad un convergente (ugello).

- Condizioni di monte: $T_0, p_0, w_0 \approx 0$
- Condizioni di valle: p, T, w

Bilancio energetico:

$$0 = h_0^* - h^* + \frac{1}{2}w_0^2 - \frac{1}{2}w^2$$

$$c_p^*(T - T_0) = -\frac{1}{2}(w^2 - w_0^2)$$

Per ipotesi so che il gas è un gas perfetto quindi vale la relazione $\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ e $s^* = \text{cost.}$ (bilancio entropico).

$$w = \sqrt{s c_p^* T_0 \left[1 - \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]}$$

Condizioni soniche: $w = c$

$$\rho k_s = \frac{1}{c^2} \rightarrow c^2 = \frac{1}{\rho k_s}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{k_s}{k_T} = \frac{c_v^*}{c_p^*} = \frac{1}{\gamma} \\ k_T = \frac{1}{p} \end{array} \right. \text{Se gas perfetto} \rightarrow p k_s = \frac{1}{\gamma} \rightarrow k_s = \frac{1}{\gamma p} = \frac{1}{\gamma \rho R^* T}$$

$$c = \sqrt{\gamma R^* T}$$

Si vogliono verificare ora le condizioni in cui $w^2 = c^2$

$$\gamma R^* T_0 = 2c_p^*(T_0 - T_c)$$

$$T_c = \frac{2c_p^*}{\gamma R^* + 2c_T^*} T_0 = \frac{2}{\gamma + 1} T_0$$

dato che $\frac{2c_p^*}{\gamma R^* + 2c_T^*} = \frac{1}{\frac{\gamma R^*}{2c_p^*} + 1} = \frac{1}{\frac{\gamma - 1}{2} + \frac{1}{2}} = \frac{2}{\gamma + 1}$.

Visto che il gas che stiamo considerando è perfetto allora:

$$\frac{p_c}{p_0} = \left(\frac{T_c}{T_0} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

Inoltre:

$$\frac{\rho_c}{\rho_0} = \frac{p_c}{R^* T_c} \cdot \frac{R^* T_0}{p_0} = \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}-1} = \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

Quindi ora posso definire la portata come:

$$\dot{m}_c = \rho_c c A = \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \rho_0 \sqrt{\gamma R^* \frac{2}{\gamma+1} T_0} A$$

che prende il nome di **blocco sonico** e dipende esclusivamente dalla natura del gas e dalle condizioni d'ingresso.

12.8.5 Scambiatori di calore

Gli scambiatori di calore trasferiscono potenza termica ad uno o più flussi. Sono di due tipi: a contatto diretto oppure a contatto indiretto.

Anche in questo caso si andranno ad eseguire i bilanci di massa, energia ed entropia. In questo caso

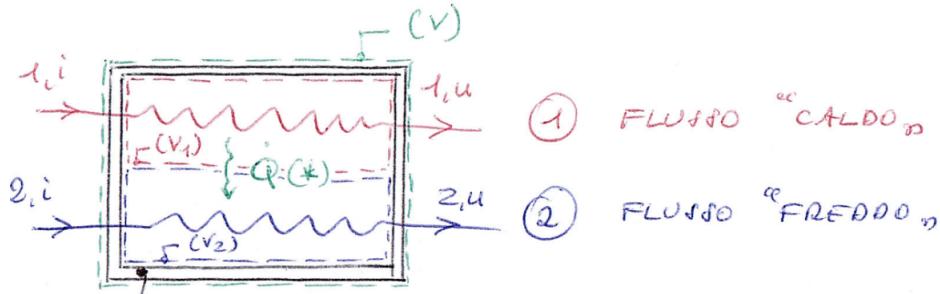


Figure 22: Scambiatore di calore

si considera come volume di controllo tutto lo scambiatore.

Ipotesi

- Volume di controllo: interezza dello scambiatore
- Cassa rigida
- Pareti adiabatiche
- Δe_c^* e Δe_p^* generalmente trascurabili

- Fluidi isobari quindi le pressioni di ingresso ed uscita sono uguali. La variazione di pressione è molto minore della pressione d'ingresso

Si andranno a considerare due sottovolumi del volume di controllo contenenti due circuiti. I due volumi scambiano potenza da (1) a (2).

Bilanci di massa

$$\begin{aligned}\dot{m}_{1,i} &= \dot{m}_{1,u} = \dot{m}_1 \\ \dot{m}_{2,i} &= \dot{m}_{2,u} = \dot{m}_2\end{aligned}$$

Bilanci di energia

Bilancio (1):

$$0 = \dot{m}_1(h_{1,i}^* - h_{1,u}^*) + \dot{Q}_1$$

Il fluido caldo riduce la sua entalpia. Bilancio (2):

$$0 = \dot{m}_2(h_{2,i}^* - h_{2,u}^*) + \dot{Q}_2$$

Il fluido freddo aumenta la sua entalpia. Bilancio totale:

$$0 = \dot{m}_1(h_{1,i}^* - h_{1,u}^*) + \dot{m}_2(h_{2,i}^* - h_{2,u}^*)$$

$$0 = -\dot{Q}_1 - \dot{Q}_2 \longrightarrow -\dot{Q}_1 = \dot{Q}_2 = \dot{Q}$$

Per correnti di liquido/gas: $\Delta h^* = c_p^* \Delta T$.

$$\dot{Q} = \dot{m}_1 c_p^* (T_{1,i} - T_{1,u}) = \dot{m}_2 c_p^* (T_{2,u} - T_{2,i})$$

Posso identificare come:

$$\begin{aligned}\dot{m}_1 c_p^* &= C_1 \\ \dot{m}_2 c_p^* &= C_2\end{aligned}$$

ovvero la capacità termica di portata.

Si può osservare che il flusso di maggiore capacità termica di portata presenta il minor ΔT .

Caso della trasformazione isobara

$$q^* = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}} = \int_{s_i^*}^{s_u^*} T ds^* = \bar{T}(s_u^* - s_i^*)$$

con \bar{T} che indica la temperatura media del flusso (fra ingresso e uscita).

$$\begin{aligned}\left\{ \begin{array}{l} q^* = c_p^*(T_u - T_i) \\ s_u^* - s_i^* = c_p^* \ln \frac{T_u}{T_i} \end{array} \right. \\ c_p^*(T_u - T_i) = \bar{T} c_p^* \ln \frac{T_u}{T_i} \longrightarrow \bar{T} = \frac{T_u - T_i}{\ln \frac{T_u}{T_i}}\end{aligned}$$

Temperatura media logaritmica.

$$s_u^* - s_i^* = \frac{q^*}{\bar{T}}$$

Bilancio entropico

$$0 = \dot{m}_1(s_{1,i}^* - s_{1,u}^*) + \dot{m}_2(s_{2,i}^* - s_{2,u}^*) + \dot{S}_{irr}$$

$$S_{irr} = \dot{m}_1(s_{1,u}^* - s_{1,i}^*) + \dot{m}_2(s_{2,u}^* - s_{2,i}^*)$$

Posso riscrivere $s_u^* - s_i^* = \frac{q^*}{T}$ e inoltre $\dot{Q} = \dot{m}q^*$, quindi:

$$S_{irr} = \dot{Q}\left(\frac{1}{\bar{T}_2} - \frac{1}{\bar{T}_1}\right) = \dot{Q}\frac{\bar{T}_1 - \bar{T}_2}{\bar{T}_2 \bar{T}_1} > 0$$

L'irreversibilità termica è dovuta alla differenza finita di temperatura tra i due flussi.

Se le perdite di carico non fossero trascurabili all'irreversibilità termica si aggiungerebbe l'irreversibilità meccanica dovuta all'attrito viscoso (l'irreversibilità termica è generalmente dominante).

13 Macchine termodinamiche cicliche

Le macchine termodinamiche cicliche si dicono tali dato che lo stato iniziale deve coincidere con lo stato finale.

Questo tipo di macchine si dividono in più categorie:

- Macchine motrici
- Macchine operatrici
 - Frigoriferi
 - Pompe di calore

Gli obiettivi di questo capitolo sono:

- Analisi generale:
 - Analisi energetica
 - Analisi entropica
 - Parametri di prestazione
 - Effetti dell'irreversibilità
- Studio di alcuni esempi

13.1 Macchina motrice

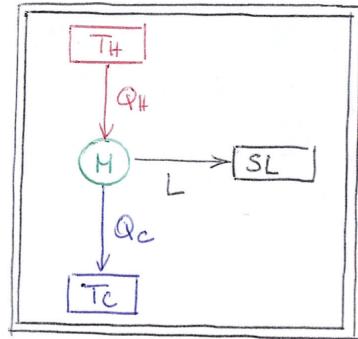


Figure 23: Schema di macchina motrice ciclica

In figura Q_H , Q_C ed L sono valori assoluti, inoltre $T_H > T_C = T_0$ (temperatura ambiente).

13.1.1 Analisi energetica

$$\Delta U_{uni} = \Delta U_{SC_H} + \Delta U_{SC_C} + \Delta U_{SL} + \Delta U_M$$

- $\Delta U_{uni} = 0$: sistema isolato

- $\Delta U_{SC_H} = -Q_H$

- $\Delta U_{SC_C} = Q_C$

- $\Delta U_{SL} = L$

- $\Delta U_M = 0$: ciclo

$$L = Q_h - Q_C$$

13.1.2 Analisi entropica

$$\Delta S_{uni} = \Delta S_{SC_H} + \Delta S_{SC_C} + \Delta S_{SL} + \Delta S_M$$

- $\Delta S_{uni} = S_{irr} \geq 0$

- $\Delta S_{SC_H} = -\frac{Q_H}{T_H}$

- $\Delta S_{SC_C} = \frac{Q_C}{T_c}$

- $\Delta S_{SL} = 0$

- $\Delta S_M = 0$: ciclo

$$S_{irr} = \frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_H}{T_H} \geq 0$$

13.1.3 Indici di prestazione

$$\eta = \frac{L}{Q_H}$$

ovvero il rendimento termico.

$$\eta = \frac{Q_C - Q_H}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

Nel caso in cui il processo fosse reversibile allora $S_{irr} = 0$ quindi:

$$\frac{Q_C}{T_C} = \frac{Q_H}{T_H} \rightarrow \frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H}$$

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

che prende anche il nome di rendimento di Carnot (η_C). Il rendimento, in questo caso, é legato solo dalle temperature delle sorgenti. Mentre nel caso in cui il processo fosse irreversibile $S_{irr} > 0$ quindi:

$$\frac{Q_C}{T_C} > \frac{Q_H}{T_H} \rightarrow \frac{Q_C}{Q_H} > \frac{T_C}{T_H}$$

$$\eta < \eta_{rev} \text{ (limite superiore)}$$

Tramite questa relazione si dimostra che il ciclo reversibile é quello con il massimo rendimento.

13.1.4 Ciclo di Carnot

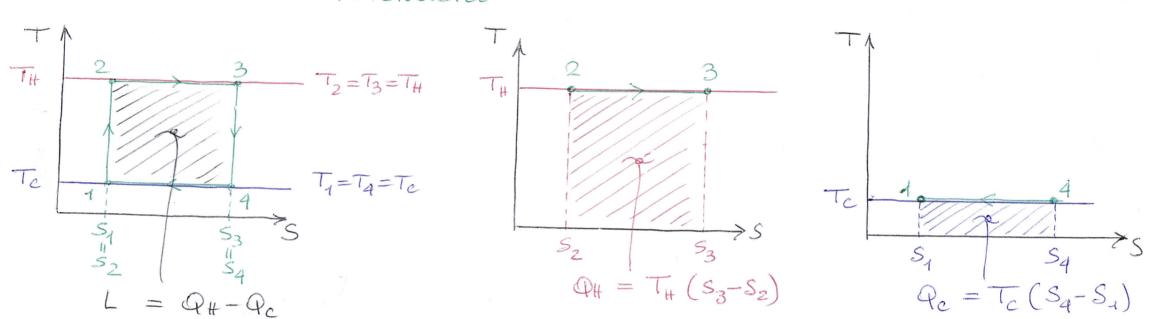


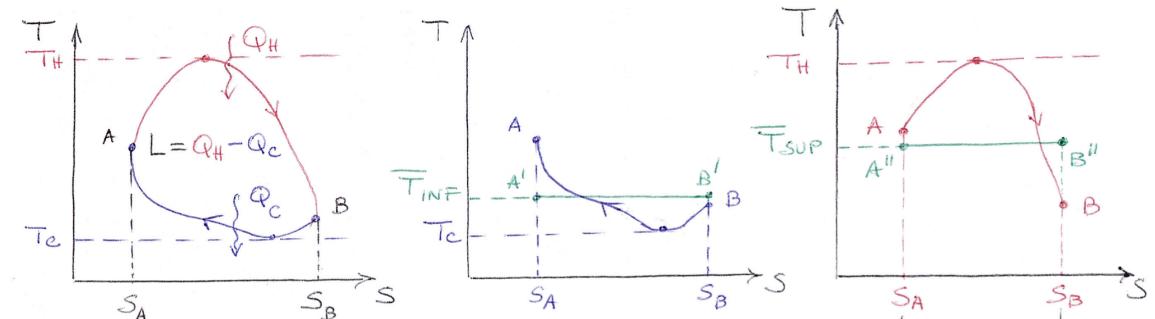
Figure 24: Ciclo di Carnot

$$\eta_C = \frac{L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{T_C(S_4 - S_1)}{T_H(S_3 - S_2)} = \eta_{rev}$$

η_{rev} aumenta se T_C diminuisce (e T_H aumenta).

Tutti i cicli di Carnot operanti fra le stesse isoterme hanno lo stesso rendimento. Qualunque ciclo costituito da trasformazioni internamente reversibili e un rendimento operante tra le medesime isoterme ha un rendimento inferiore al ciclo di Carnot.

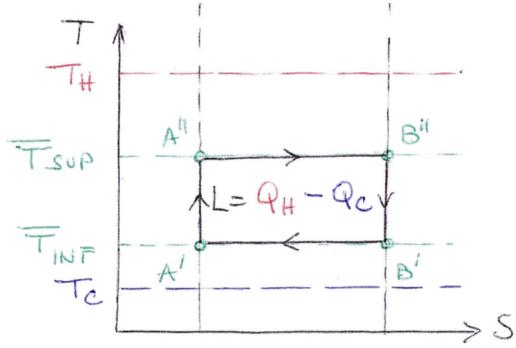
Dimostrazione:



$$Q_C = |Q_{BA}| = \int_{S_A}^{S_B} T^{(A \rightarrow B)} dS = \bar{T}_{inf} \Delta S$$

$$Q_H = Q_{AB} = \int_{S_A}^{S_B} T^{(B \rightarrow A)} dS = \bar{T}_{sup} \Delta S$$

Si può individuare un ciclo di Carnot equivalente ottenuto da due isoterme \bar{T}_{sup} e \bar{T}_{inf} . In questo caso il ciclo non opererà più alle temperature iniziali.



$$\eta = \frac{L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{\bar{T}_{inf}}{\bar{T}_{sup}} < \eta_C = \eta_{rev}$$

Si può notare che il rendimento di un ciclo motore aumenta riducendo \bar{T}_{inf} e/o aumentando \bar{T}_{sup} . Inoltre si nota che il ciclo di Carnot ed il suo equivalente operano un processo irreversibile. La causa dell'irreversibilità consiste nella differenza finita di temperatura fra il fluido di lavoro e le sorgenti termiche.

Ciclo di Carnot equivalente

$$\begin{aligned}\Delta S_{A'' \rightarrow B''} &= \frac{Q_{A'' \rightarrow B''}}{\bar{T}_{sup}} = S_{Q, A'' \rightarrow B''} + S_{irr, A'' \rightarrow B''} = \frac{Q_{A'' \rightarrow B''}}{T_H} + S_{irr, A'' \rightarrow B''} \\ \longrightarrow S_{irr, A'' \rightarrow B''} &= \frac{Q_{A'' \rightarrow B''}}{\bar{T}_{sup}} - \frac{Q_{A'' \rightarrow B''}}{T_H} = \frac{Q_H}{\bar{T}_{sup}} - \frac{Q_H}{T_H} = Q_H \frac{T_H - \bar{T}_{sup}}{\bar{T}_{sup} T_H}\end{aligned}$$

Analogamente:

$$S_{irr, B' \rightarrow A'} = Q_C \frac{\bar{T}_{inf} - T_C}{T_C \bar{T}_{inf}}$$

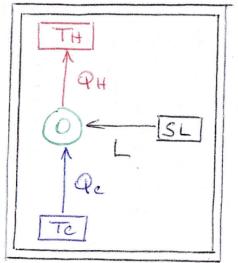
13.1.5 Analisi exergetica

$$\begin{cases} L = Q_H - Q_C \\ S_{irr} = \frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_H}{T_H} \geq 0 \quad (T_C = T_0) \end{cases} = \begin{cases} Q_C = \frac{T_0}{T_H} Q_H + T_0 S_{irr} \\ L = Q_H - \frac{T_0}{T_H} Q_H + T_0 S_{irr} = L_{rev} - T_0 S_{irr} \\ \begin{cases} L_{rev} = \eta_{rev} Q_H = EX_{Q_H}: \text{Exergia del calore} \\ T_0 S_{irr} = AE \geq 0 \end{cases} \end{cases}$$

Si nota quindi che l'irreversibilità diminuisce il lavoro prodotto.

Il calore è tanto più propagato quanto più è scambiato ad alta temperatura.

13.2 Macchina operatrice (frigorifero o pompa di calore)



Q_H, Q_C, L VALORI ASSOLUTI

$$T_H > T_C$$

FRIGORIFERO $T_H = \overline{T_\phi}$

POMPA DI CALORE

$$T_H = \overline{T_\phi}$$

Figure 25: Macchina operatrice

13.2.1 Analisi energetica

$$\Delta U_{uni} = \Delta U_{SC_H} + \Delta U_{SC_C} + \Delta U_{SL} + \Delta U_0$$

- $\Delta U_{uni} = 0$: sistema isolato
- $\Delta U_{SC_H} = Q_H$
- $\Delta U_{SC_C} = -Q_C$
- $\Delta U_{SL} = -L$
- $\Delta U_0 = 0$: ciclo

$$L = Q_H - Q_C$$

13.2.2 Analisi entropica

$$\Delta S_{uni} = \Delta S_{SC_H} + \Delta S_{SC_C} + \Delta S_{SL} + \Delta S_0$$

- $\Delta S_{uni} = S_{irr} \geq 0$
- $\Delta S_{SC_H} = \frac{Q_H}{T_H}$
- $\Delta S_{SC_C} = -\frac{Q_C}{T_C}$
- $\Delta S_{SL} = 0$
- $\Delta S_0 = 0$: ciclo

$$S_{irr} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_C}{T_C} \geq 0$$

13.2.3 Indici di prestazione

COP : coefficient of performance.

Ciclo frigorifero ($T_H = T_0$)

$$COP_F = \frac{Resa}{Spesa} = \frac{Q_C}{L} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C} = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_C} - 1} > 0 \text{ Meglio se } > 1$$

Pompa di calore ($T_C = T_0$)

$$COP_{HP} = \frac{Q_H}{L} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C} = \frac{1}{1 - \frac{Q_C}{Q_H}} > 1$$

Processo reversibile

$$S_{irr} = 0 \rightarrow \frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C}$$

$$COP_{F,rev} = \frac{1}{\frac{T_H}{T_C} - 1}$$

$$COP_{HP,rev} = \frac{1}{1 - \frac{T_C}{T_H}}$$

In conclusione si può effermare che COP_{rev} aumenta se T_C aumenta e/o T_H diminuisce.

Tutti i cicli inversi di Carnot reversibili operanti fra le stesse isoterme hanno lo stesso rendimento.

Processo irreversibile

$$S_{irr} > 0 \rightarrow \frac{Q_H}{Q_C} > \frac{T_H}{T_C}$$

$$COP_F < COP_{F,rev}$$

$$COP_{HP} < COP_{HP,rev}$$

13.2.4 Analisi exergetica

$$\begin{cases} L = Q_H - Q_C \\ S_{irr} = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_C}{T_C} \end{cases}$$

Frigorifero

$$Q_H = T_H S_{irr} + \frac{T_H}{T_C} Q_C$$

$$L = T_0 S_{irr} + \frac{T_H}{T_C} Q_C - Q_C = Q_C \left(\frac{T_H}{T_C} - 1 \right) + T_0 S_{irr} = L_{rev} + T_0 S_{irr} > L_{rev}$$

Pompa di calore

$$Q_C = -T_C S_{irr} + \frac{T_C}{T_H} Q_H$$

$$L = Q_H + T_C S_{irr} - \frac{T_C}{T_H} Q_H = Q_H \left(1 - \frac{T_C}{T_H} \right) + T_0 S_{irr} = L_{rev} + T_0 S_{irr} > L_{rev}$$

Si può notare quindi che l'irreversibilità aumenta il lavoro consumato.

14 Cicli e gas

Assunzioni standar:

- Il fluido di lavoro è un gas perfetto, circolante in un circuito chiuso
- Tutte le trasformazioni sono internamente reversibili
- La combustione è approssimata come un apporto di calore isobaro da una sorgente esterna (T_H)
- Lo scarico dei gas combusti è descritto come una cessione di calore isobara da una sorgente esterna (T_C) che riporta il fluido di lavoro allo stato iniziale

In genere il fluido di lavoro sarà l'aria quindi si parlerà di cicli ad aria standard. Nonostante le approssimazioni questo modello consente di descrivere gli aspetti principali di questi sistemi energetici.

14.1 Ciclo di Joule-Brayton

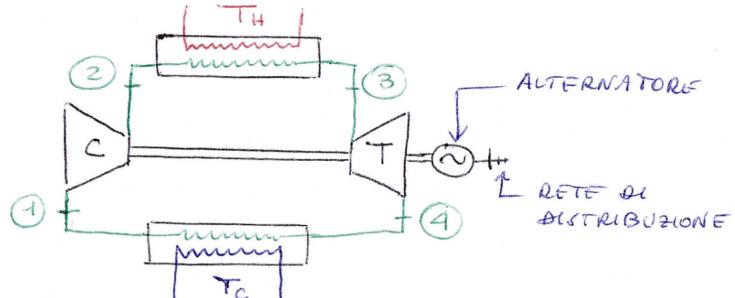
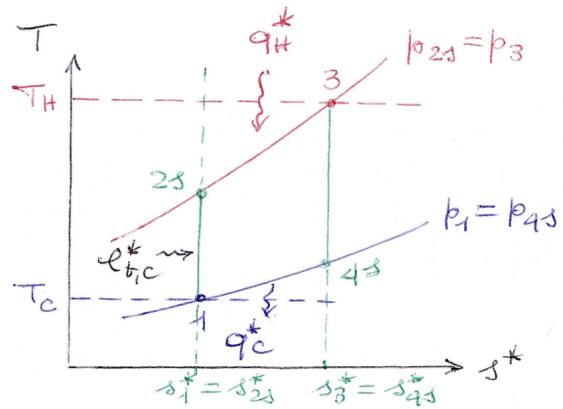


Figure 26: Ciclo di Joule-Brayton

Nel diagramma temperatura entropia può essere rappresentato come:



- 1 → 2: compressione adiabatica ideale → isoentropica: $2 = 2s$

- 2 → 3: riscaldamento isobaro → idealizzazione della combustione
- 3 → 4 espansione adiabatica ideale → isoentropica: 4 = 4s
- 4 → 1 raffreddamento isobaro → idealizzazione dello scarico in atmosfera

$$r_c = \frac{p_{2s}}{p_1} = \frac{p_3}{p_{4s}}: \text{Rapporto di compressione (manometrico)}$$

Il lavoro del ciclo è la differenza tra il lavoro prodotto dalla turbina e il lavoro consumato dal compressore.

$$l^* = q_H^* - q_C^* = q_{2s \rightarrow 3}^* - |q_{4s \rightarrow 1}^*| = h_3^* - h_{4s}^* - (h_{2s}^* - h_1^*) = l_{t,T}^* - l_{t,C}^* = |l_{t,T}^*(1 - \frac{l_{t,C}^*}{|l_{t,T}^*|})|$$

È possibile definire quindi il back work ratio come: $BWR = \frac{l_{t,C}^*}{|l_{t,T}^*|}$.

Il rendimento sarà calcolato come:

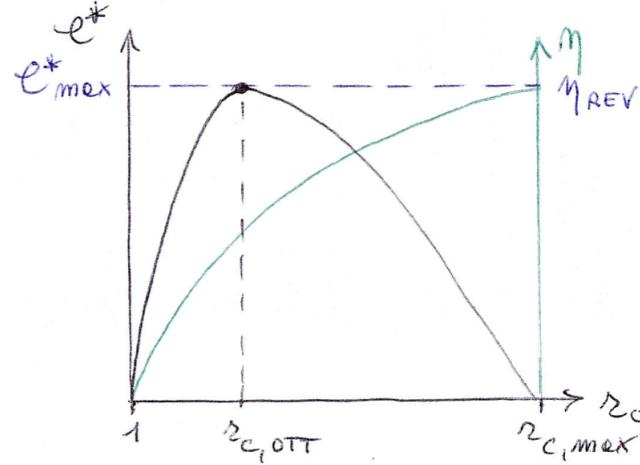
$$\eta = \frac{l^*}{q_H^*} = 1 - \frac{q_C^*}{q_H^*} = 1 - \frac{h_{4s}^* - h_1^*}{h_3^* - h_{2s}^*}$$

Facendo l'ipotesi di gas perfetto si ha che:

$$\eta = 1 - \frac{C_p^*(T_{4s} - T_1)}{C_p^*(T_3 - T_{2s})} = 1 - \frac{T_1}{T_{2s}} \cdot \frac{\frac{T_{4s}}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_{2s}} - 1} = 1 - \frac{T_1}{T_{2s}} = 1 - \left(\frac{p_1}{p_{2s}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 1 - \frac{1}{r_c^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$$

Si può notare quindi che il rendimento sarà in funzione solo ed esclusivamente del rendimento di compressione.

14.1.1 Ciclo non degenere



Si può rappresentare il lavoro come funzione del rendimento di compressione: $l^* = f(r_c)$.

$$l^* = h_3^* - h_{4s}^* - (h_{2s}^* - h_1^*) = c_p^*(T_3 - T_{4s}) - c_p^*(T_{2s} - T_1) = c_p^* T_H \left(1 - \frac{T_{4s}}{T_3}\right) - c_p^* T_C \left(\frac{T_{2s}}{T_1} - 1\right) =$$

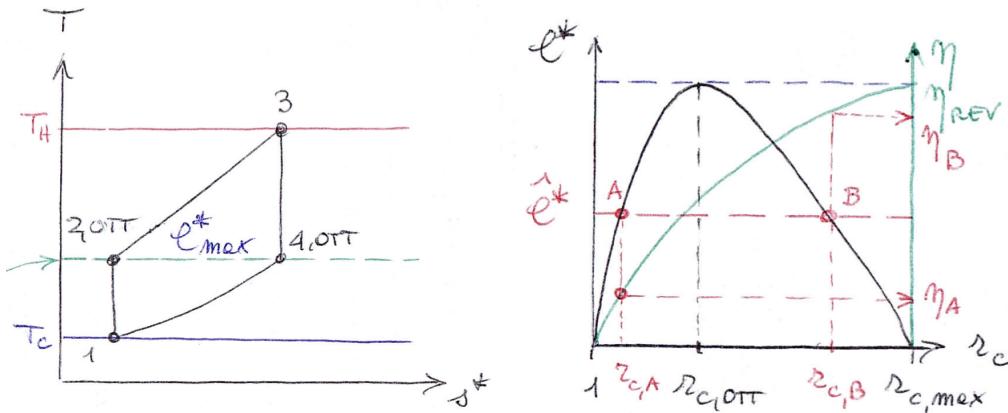
$$= c_p^* T_H \left(1 - r_c^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}\right) - c_p^* T_C \left(r_c^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1\right)$$

Si vuole ora determinare il valore di $r_{c,ott}$ ovvero il valore di rendimento di compressione ottimale. Per fare ciò si procederà con lo studiare la funzione $l^* = f(r_c)$ per determinare il valore massimo.

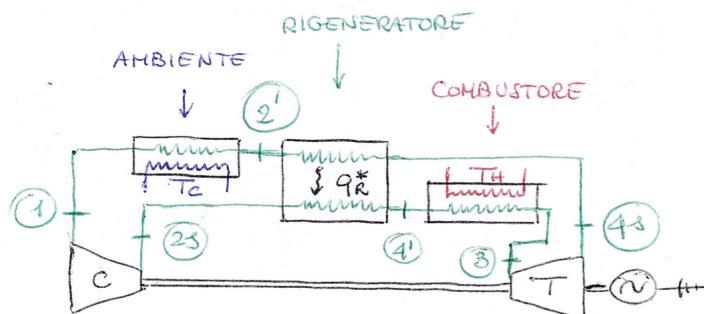
$$\frac{dl^*}{dr_c} = 0$$

$$r_{c,ott} = \sqrt{r_{c,min} \cdot r_{c,max}} = \sqrt{1 \cdot r_{c,max}} = \left(\frac{T_H}{T_C}\right)^{\frac{\gamma}{2(\gamma-1)}}$$

Si può notare che fissata la potenza da produrre $l^* = l_{max}^*$ le dimensioni del sistema sono minime $\dot{m} = \dot{m}_{min}$.



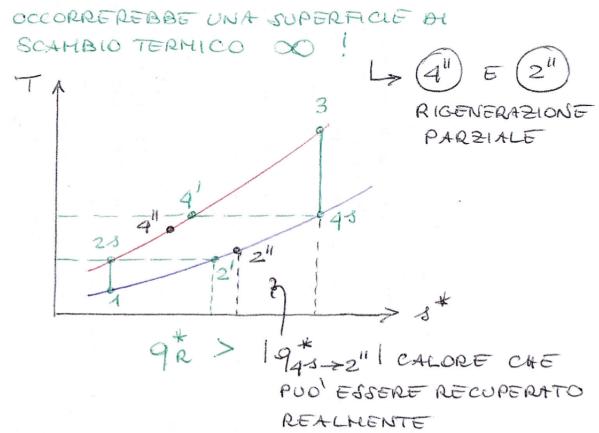
14.1.2 Ciclo rigenerativo



Nel caso di un ciclo rigenerativo (schematizzato in figura sopra) il calore rigenerativo sarà:

$$q_R^* = q_{2s \rightarrow 4'}^* = |q_{4s \rightarrow 2'}|$$

Per far avvenire il processo rigenerativo si bisogna, inoltre, aggiungere anche uno scambiatore di calore che consenta di far avvenire un effettivo scambio equivalente di calore. Questa ipotesi non è realizzabile nella pratica. Quindi si procederà a costruire uno scambiatore di calore che con scambierà un temperatura Leggermente superiore a $2'$ e una temperatura leggermente inferiore a $4'$.



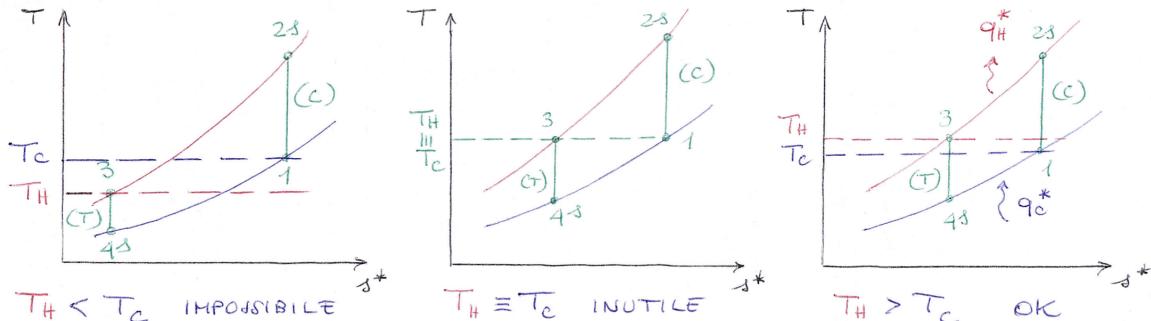
É possibile ora, fatte le ipotesi, andare a valutare il rendimento di questo ciclo.

$$\eta_R = \frac{l^*}{q_H^*} = 1 - \frac{q_C^*}{q_H^*} = 1 - \frac{h_{2s}^* - h_1^*}{h_3^* - h_{4s}^*} = 1 - \frac{T_{2s} - T_1}{T_3 - T_{4s}}$$

Procedo ora raccogliendo le temperature piú basse e successivamente noterò che i termini raccolti sono equivalenti e di conseguenza semplificabili (sono equivalenti dato che il rapporto tra le pressioni tra i vari punti è equivalente e di conseguenza posso ricondurmi al rapporto tra le temperature utilizzando la relazione: $\frac{p_a}{p_b} = \left(\frac{T_a}{T_b}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$).

$$\eta_R = 1 - \frac{T_1}{T_{4s}} \cdot \frac{\frac{T_{2s}}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_{4s}} - 1} = 1 - \frac{T_1}{T_{4s}} > \eta$$

14.1.3 Ciclo inverso



In questo caso il fluido deve sempre cedere calore alla sorgente.

$$l^* = q_H^* - q_C^* = h_{2s}^* - h_3^* - (h_1^* - h_{4s}^*) = h_{2s}^* - h_1^* - (h_3^* - h_{4s}^*) = l_{T,C}^* - l_{T,t}^*$$

Si possono ora calcolare due coefficienti di prestazione per il frigorifero e per la pompa di calore:

$$COP_F = \frac{q_C^*}{l^*} = \frac{q_C^*}{q_H^* - q_C^*} = \frac{1}{\frac{q_H^*}{q_C^*} - 1} = \frac{1}{\frac{T_{2s}-T_3}{T_1-T_{4s}} - 1} = \frac{1}{r_C^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1}$$

Allo stesso modo si procederà per la pompa di calore:

$$COP_{HP} = \frac{q_H^*}{l^*} = \frac{q_H^*}{q_H^* - q_C^*} = \frac{1}{1 - \frac{q_C^*}{q_H^*}} = \frac{1}{1 - \frac{\frac{1}{\gamma-1}}{r_C^\gamma}}$$

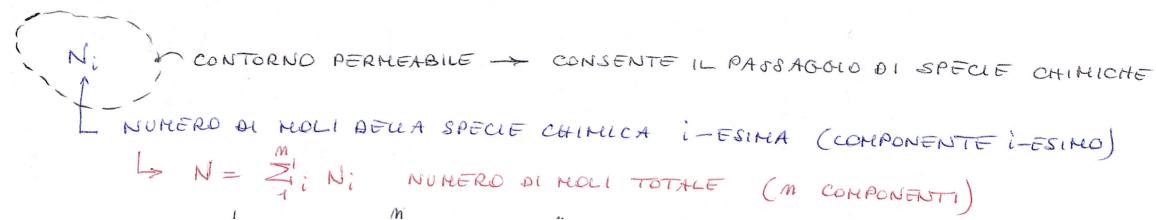
15 Estensione del formalismo termodinamico

Obiettivi capitolo:

- Estensione del formalismo a sistemi permeabili e l'interazione, di conseguenza definizione di potenziale chimico
- Ricerca delle condizioni di equilibrio
 - Equilibrio non vincolato
 - Equilibrio vincolato
 - Stabilità dell'equilibrio
- Estensione del formalismo a sistemi eterogenei: condizioni di equilibrio, regola delle fasi e gradi di libertà
- Estensione del formalismo a sistemi monocomponente bifase: curva di coesistenza delle fasi, transizioni di fase del primo ordine, rappresentazione nei diagrammi (p, T) , (p, v) , (T, s) e specificità della transizione di fase liquido-vapore

15.1 Pareti permeabili

Per introdurre il concetto di pareti permeabili occorre prima dare la definizione di contorno.



Energia interna: $U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_n)$

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_n} \cdot dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_n} \cdot dV + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j \neq i} \cdot dN_i = \\ &= TdS - pdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i = Q_{\rightarrow 0} + L_{\rightarrow 0} + Z_{\rightarrow 0}^{(i)} \end{aligned}$$

$Z_{\rightarrow 0}^{(i)} = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$ rappresenta il lavoro chimico (azione di massa) elementare. μ_i é la forza generalizzata e dN_i é lo spostamento generalizzato.

Si puó notare che U é una grandezza estensiva. Quindi é possibile scrivere:

$$\frac{U}{N} = U\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, \frac{N_1}{N}, \dots, \frac{N_2}{N}\right) = u(s, v, x_1, \dots, x_n)$$

Posso inoltre riscrivere $\frac{1}{N} = k$ e quindi si ha che:

$$kU = u(kS, kV, kN_1, \dots, kN_2)$$

Fatte queste ulteriori considerazioni si puó osservare che U é una funzione omogenea del primo ordine e quindi é valida la regola di Eulero e quindi é possibile riscrivere U come:

$$\begin{aligned} U &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i} \cdot S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i} \cdot V + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot N_i \\ U &= TS - pV + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot N_i \end{aligned}$$

Da questa espressione posso ora determinare μ prendendo come ipotesi che il sistema sia monocomponente:

$$\mu = \frac{U - TS_p V}{N} = \frac{G}{N} = g: \text{Potenziale molare di Gibbs}$$

Formulazione differenziale

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i + \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i$$

Dalla definizione di energia interna sappiamo che: $dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$ quindi alla fine si otterrá una formulazione differenziale del tipo:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i = 0: \text{Relazione di Gibbs-Duhem}$$

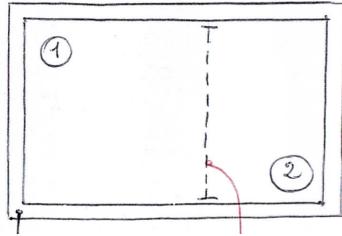
Nel caso in cui il sistema fosse monocomponente si otterrebbe lo stesso risultato visto in precedenza, ovvero:

$$du = -sdT + vdp = dg$$

per una sostanza pura il potenziale chimico coincide con il potenziale di Gibbs molare.

15.2 Condizioni di equilibrio

Per studiare le condizioni di equilibrio si definisce un sistema chiuso e isolato diviso in due sottosistemi separati da una parete mobile, diatermica e permeabile. Questa parete non impedisce nessuna interazione, quindi il sistema si dirá non vincolato.



Per il secondo principio della termodinamica l'entropia dell'universo é massima all'equilibrio.

$$S = S_{max}, \quad dS = 0, \quad d^2S < 0$$

Tramite queste condizioni é possibile risalire alle condizioni di equilibrio e alle condizioni di stabilitá dell'equilibrio.

Equilibrio

$$dS = dS_1 + dS_2$$

É possibile definire dS_1 e dS_2 (in maniera analoga) partendo dalla definizione data in precedenza di energia interna:

$$dU_1 = T_1 dS_1 - pdV_1 + \sum_{i=1}^n \mu_{i,1} dN_{i,1} \longrightarrow dS_1 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_{i,1}}{T_1} dN_{i,1}$$

e allo stesso modo si calcola anche dS_2 :

$$dS_2 = \frac{dU_2}{T_2} + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_{i,2}}{T_2} dN_{i,2}$$

Inoltre si puó osservare che:

$$U = U_1 + U_2 \longrightarrow dU = dU_1 + dU_2 = 0 \longrightarrow dU_2 = -dU_1$$

dato che il sistema é isolato. La stessa relazione é valida anche per dV_2 e dN_2 (valido anche per ogni costituente i-esimo).

Fatte queste considerazioni quindi si puó riscrivere dS come:

$$dS = dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + dV_1 \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mu_{i,2}}{T_2} - \frac{\mu_{i,1}}{T_1} \right) dN_{i,1} = 0$$

Per le ipotesi di equilibrio non vincolato sappiamo che $dS = 0 \forall dU_1, dV_1, dN_{i,1} \neq 0$, quindi l'unica soluzione possibile dell'equazione sopra riportata é:

$$\begin{cases} \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \longrightarrow T_1 = T_2: \text{equilibrio termico} \\ \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \longrightarrow p_1 = p_2: \text{equilibrio meccanico} \\ \frac{\mu_{i,1}}{T_1} = \frac{\mu_{i,2}}{T_2} \longrightarrow \mu_{i,1} = \mu_{i,2} \forall i \in n: \text{equilibrio chimico} \end{cases}$$

Nel caso in vece in cui ci fosse un equilibrio vincolato allora uno o piú tra $dU_1, dV_1, dN_{i,1}$ sarebbe uguale a 0.

15.3 Sistemi eterogenei

Si definisce un sistema eterogeno un sistema multifase, ovvero un sistema formato dall'unione di due o più sottoinsiemi omogenei. La fase é la porzione omogena di un sistema eterogeno, mentre l'interfaccia é il contorno deformabile, diatermico e impermeabile tra uno o piú componenti (corrisponde alla condizione di equilibrio non vincolato).

Fatte queste ipotesi ci si pongono due domande:

- Quante fasi posso considerare all'equilibrio?
- Quante grandezze intensive si possono fissare arbitrariamente (quante sono le variabili indipendenti)?

Per rispondere a queste domande occorrerá scrivere le equazioni di equilibrio non vincolato e contare il numero di equazioni scritte ed il numero di incognite.

M : numero delle fasi, n : numero dei componenti.

$$\left\{ \begin{array}{lll} T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(M)} & : \text{equilibrio termico, } (M-1) \text{ equazioni, } M \text{ grandezze} \\ p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(M)} & : \text{equilibrio termico, } (M-1) \text{ equazioni, } M \text{ grandezze} \\ \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(M)} \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \mu_n^{(1)} = \mu_n^{(2)} = \dots = \mu_n^{(M)} & : \text{equilibrio chimico, } (n \cdot (M-1)) \text{ equazioni, } (M \cdot n) \text{ grandezze} \end{array} \right.$$

Quindi alla fine si avranno $(M \cdot (n+2))$ incognite e $(M-1) \cdot (n+2)$ equazioni alle quali peró bisognerá aggiungerne altre M date dalla relazione di Gibbs-Duhem ottenendo quindi un totale di $(M-1) \cdot (n+2) + M$ equazioni.

Il sistema di equazioni é ben posto se il numero di equazioni é minore o uguale al numero di incognite. Quindi imponendo questa condizione si otterrá:

$$\begin{aligned} (n+2)(M-1) + M &\leq (n+2)M \\ (n+2)M - n - 2 + M &\leq (n+2)M \\ \longrightarrow M &\leq n+2: \text{ regola delle fasi} \end{aligned}$$

Nel caso in cui il sistema fosse monocomponente allora $n = 1$ e $M \leq 3$ e di conseguenza:

- $M = 3$: sistema trifase \rightarrow stato triplo
- $M = 2$: sistema bifase \rightarrow stato bifase
- $M = 1$: sistema monofase \rightarrow stato monofase / omogeneo

15.3.1 Gradi di liberá

I gradi di liberá sono variabili indipendenti ricavate dalla differenza fra in numero delle grandezze meno in numero delle equazioni.

$$f = (n+2)M - (n+2)(M-1) - M = (n+2)M - (n+2)Mn + 2 - M = n+2 - M$$

e nel caso in cui il sistema sia monocomponente: $n = 1$ e $f = 3 - M$

- $M = 3, f = 0 \rightarrow$ sistema zerovariante, esiste una soluzione ed é unica
- $M = 2, f = 1 \rightarrow$ sistema monovariante
- $M = 1, f = 2 \rightarrow$ sistema bivariante che corrisponde al postulato di stato.

15.4 Sistemi bifase

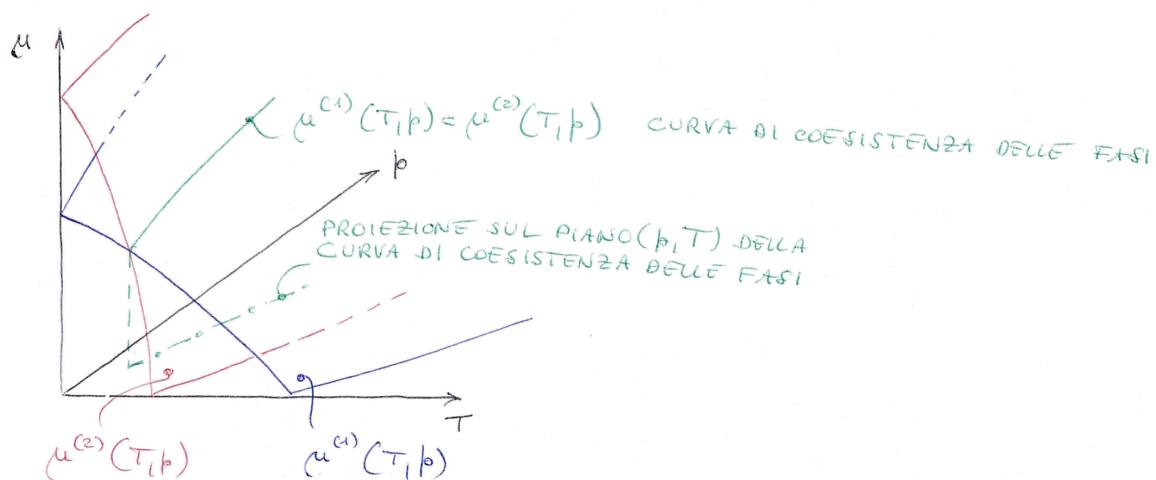
In questa sezione si andrà a studiare il comportamento dei sistemi bifase, ovvero quei sistemi con $n = 1, M = 2$ e $f = 1$.

Condizioni di equilibrio:

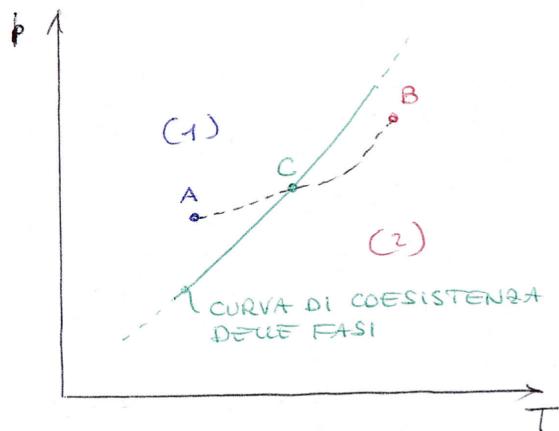
$$\left\{ \begin{array}{l} T^{(1)} = T^{(2)} = T \\ p^{(1)} = p^{(2)} = p \\ \mu^{(1)} = \mu^{(2)} \xrightarrow[\text{geometrica}]{\text{Interpretazione}} \mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p) \end{array} \right.$$

L'equivalente $\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p)$ è data dal legame fra T e p detto di saturazione.

È possibile rappresentare le varie fasi nel diagramma $\mu - T$:



Questa rappresentazione è poco funzionale. È opportuno rappresentare le stesse funzioni nel piano (p, T) .



Si può definire questo sistema monocmpONENTE con la funzione:

$$\mu(T, p) = g(t, p)$$

- Stato monofase (1)
- Stato monofase (2)

La linea tratteggiata invece è una generica trasformazione che connette A e B attraversando la curva di coesistenza delle fasi. In C avviene la trasformazione delle fasi.

Calcolando le derivate prime parziali di questa funzione

$$\begin{cases} g^{(1)}(C) = g^{(2)}(C) \\ \left(\frac{\partial g^{(1)}}{\partial T}\right)_{p,C} \neq \left(\frac{\partial g^{(2)}}{\partial T}\right)_{p,C} \\ \left(\frac{\partial g^{(1)}}{\partial p}\right)_{T,C} \neq \left(\frac{\partial g^{(2)}}{\partial p}\right)_{T,C} \end{cases}$$

si nota che g è continua ed ha derivate prime discontinue:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p &= -s = -s(T, p) \rightarrow s^{(1)} \neq s^{(2)} \\ \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T &= v = v(T, p) \rightarrow v^{(1)} \neq v^{(2)} \end{aligned}$$

quindi subisce una trasformazione di fase del primo ordine.

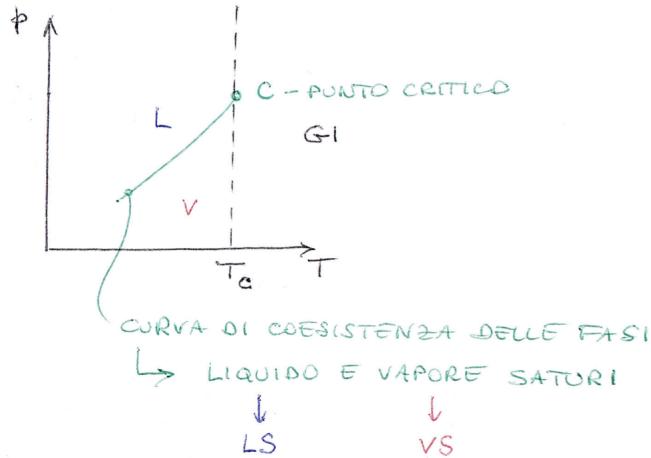
Facendo però il differenziale della funzione g si nota che:

$$\begin{aligned} dg^{(1)} &= dg^{(2)} \\ -s^{(1)}dT + v^{(1)}dp &= -s^{(2)} + v^{(2)}dp \\ (s^{(2)} - s^{(1)})dT &= (v^{(2)} - v^{(1)})dp \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}} = \frac{s_{12}}{v_{12}}: \text{ Relazione di Clausius-Clapeyron} \end{aligned}$$

Queste considerazioni confermano ciò che si osserva nei fenomeni di:

- Trasformazione solido-vapore (sublimazione/brinamento) $\rightarrow s_{VS}, v_{VS}$: concordi; $\frac{dp}{dT} > 0$
- Trasformazione solido-liquido (fusione/solidificazione):
 - s_{SL}, v_{SL} : concordi; $\frac{dp}{dT} > 0$
 - H_2O, Bi, Sb, Ge : s_{SL}, v_{SL} : discordi; $\frac{dp}{dT} < 0$.
Congelando aumentano di volume mentre le molecole si organizzano nella struttura cristallina.
- Trasformazione liquido-vapore (evaporazione/condensazione) $\rightarrow s_{LV}, s_{LV}$: concordi; $\frac{dp}{dT} > 0$

15.4.1 Transizione di fase liquido-vapore



Se $T > T_c$ allora il gas è incondensabile. In condizioni normali quindi $T < T_c$.
 Per far avvenire il passaggio di stato ci possono essere due condizioni: Un ragionamento simile si può

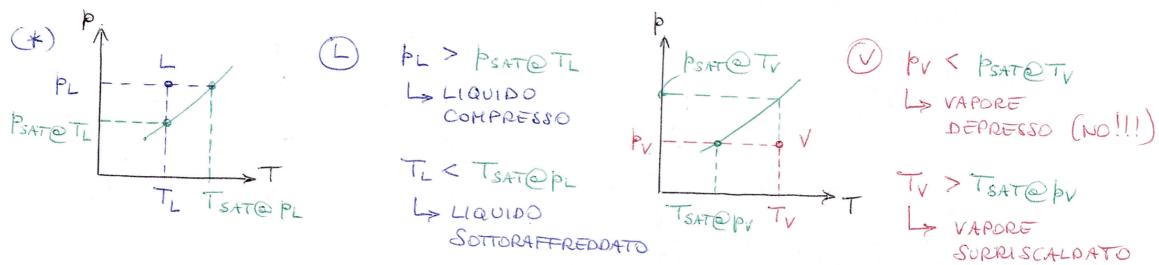


Figure 27: Passaggio di stato liquido-vapore

applicare per una qualsiasi grandezza estensiva F .

15.4.2 Rappresentazione degli stati bifase

Si prenda in considerazione un sistema bifase composto da $F^{(1)}$ e $F^{(2)}$. Allora:

$$F = F^{(1)} + F^{(2)} = M^{(1)}f^{(1)} + M^{(2)}f^{(2)}$$

Si può inoltre osservare che:

$$M = M^{(1)} + M^{(2)} \xrightarrow{\frac{1}{M}} 1 = x^{(1)} + x^{(2)} : \text{Frazione di massa}$$

$$N = N^{(1)} + N^{(2)} \xrightarrow{\frac{1}{N}} 1 = \tilde{x}^{(1)} + \tilde{x}^{(2)} : \text{Frazione molare}$$

Dividendo per $\frac{1}{M}$ anche F si ha che:

$$f^* = x^{(1)}f^{(1)*} + x^{(2)}f^{(2)*}$$

È possibile ora applicare le osservazioni fatte ad un sistema bifase qualsiasi andando a definire:

$$v^* = x^{(1)}v^{(1)*} + x^{(2)}v^{(2)*}$$

$$s^* = x^{(1)}s^{(1)*} + x^{(2)}s^{(2)*}$$

Transizione liquido vapore

$$x^{(2)} = x^{(V)} = x: \text{ titolo di vapore}$$

$$x^{(1)} = x^{(L)} = 1 - x: \text{ frazione di liquido}$$

A questo punto posso definire v^* e s^* come:

$$v^* = (1 - x)v_{LS}^* + xv_{VS}^* = v_{LS}^* + xv_{LV}^*$$

$$s^* = (1 - x)s_{LS}^* + xs_{VS}^* = s_{LS}^* + xs_{LV}^*$$

$$\rightarrow x = \frac{v^* - v_{LS}^*}{v_{VS}^* - v_{LS}^*} = \frac{s^* - s_{LS}^*}{s_{VS}^* - s_{LS}^*}$$

Una volta ottenuti s^* e v^* è possibile determinare i diagrammi $p - v^*$ e $T - s^*$:

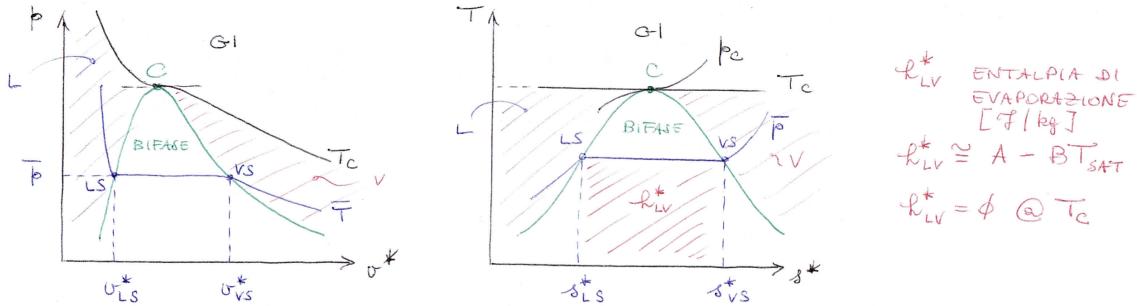


Figure 28: Diagrammi transizione di fase

15.4.3 Considerazioni energetiche per i sistemi bifase

Osservando i grafici sopra riportati si nota che l'isoterma deve avere sempre pendenza negativa, quindi:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v^*}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial p^*}\right)_T \cdot \frac{v^*}{v^*}} = -\frac{1}{k_T \cdot v^*} < 0$$

effettivamente l'osservazione dei grafici è stata confermata anche con i calcoli.

Cosa succede nello stato bifase?

$$k_T = \infty \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial v^*}\right)_T = 0$$

$$l^* = - \int_{v^* LS}^{v^* VS} \bar{p} dv^* = -\bar{p} \int_{v^* LS}^{v^* VS} dv^* = -\bar{p} \cdot v_{LV}^*$$

con v_{LV}^* : volume di transizione bifase.

Si vuole ora tracciare un'isobara all'interno del diagramma $T - s^*$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s^*}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial s^*}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{T}{T}} = \frac{T}{c_p^*} > 0$$

Nello stato bifase:

$$c_p^* = \infty \longrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial s^*}\right)_p = 0$$

Isotermobarica Si andranno a fare delle osservazioni nel caso in cui sia presente nel diagramma una curva isotermobarica.

$$q^* = \int_{s^*LS}^{s^*VS} = \bar{T}ds^* = \bar{T}s_{LS}^*$$

$q^* = \Delta u^* - l^* = u_{LV}^* + \bar{p}v_{LV}^* = h_{LV}^*$: entalpia di transizione di fase o calore latente

Relazione di Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_{LV}^*}{v_{LV}^*} = \frac{h_{LV}^*}{Tv_{LV}^*}$$

Ipotesi semplificate:

- "Lontano dal punto critico": $p \ll p_c$ ($p_r \ll 1$)

$$h_{LV}^* \approx A - B \cdot T$$

- $v_{VS}^* \gg v_{LS}^* \longrightarrow v_{LV}^* \approx v_{VS}^* \approx \frac{R^*T}{p}$ (approssimazione da non usare negli esercizi)

Fatte queste ipotesi semplificative, posso riscrivere la relazione di Calusius-Clapeyron come:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{A - B \cdot T}{T \frac{R^*T}{p}} = p \frac{A - BT}{R^*T^2} \quad (\text{equazione differenziale a variabili separabili})$$

$$\begin{aligned} \frac{dp}{p} &= \left(\frac{A}{R^*T^2} - \frac{B}{R^*T} \right) dT = \frac{a}{T^2} dT - \frac{b}{T} dT \\ \ln p &= -\frac{a}{T} - b \ln T + c \end{aligned}$$

queste equazioni prendono il nome di relazioni di Antoine.

a, b, c sono ottenute sperimentalmente.

Questa relazione, pur se valida lontano dal punto critico, è una base per calcolare i dati sperimentali mediante le tre costanti empiriche a, b, c . Su piccoli intervalli di p e T si può trascurare il termine con b .