

Calore, passaggi di stato, entalpia

Calore e passaggi di stato

Il calore non è necessariamente legato alle variazioni di temperatura.

Un sistema che sta cambiando stato di aggregazione (es. solido-liquido, liquido-gas) mantiene la temperatura costante durante tutto il processo, ma assorbe o cede calore.

In tal caso, $Q \neq C_v \Delta T !!!$ infatti $\Delta T = 0 !$

Si parla di *calore latente*, ossia della quantità di calore che è necessario fornire o sottrarre perché la transizione di stato sia compiuta.

È piuttosto il caso di scrivere: $Q = x m c_{latente}$; $0 \leq x \leq 1$ x vale *0* all'inizio della transizione, *1* alla fine.

In una *transizione termodinamica del I ordine*, il calore specifico cambia tra lo stato iniziale e quello finale.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \text{solido}} \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \text{liquido}}$$

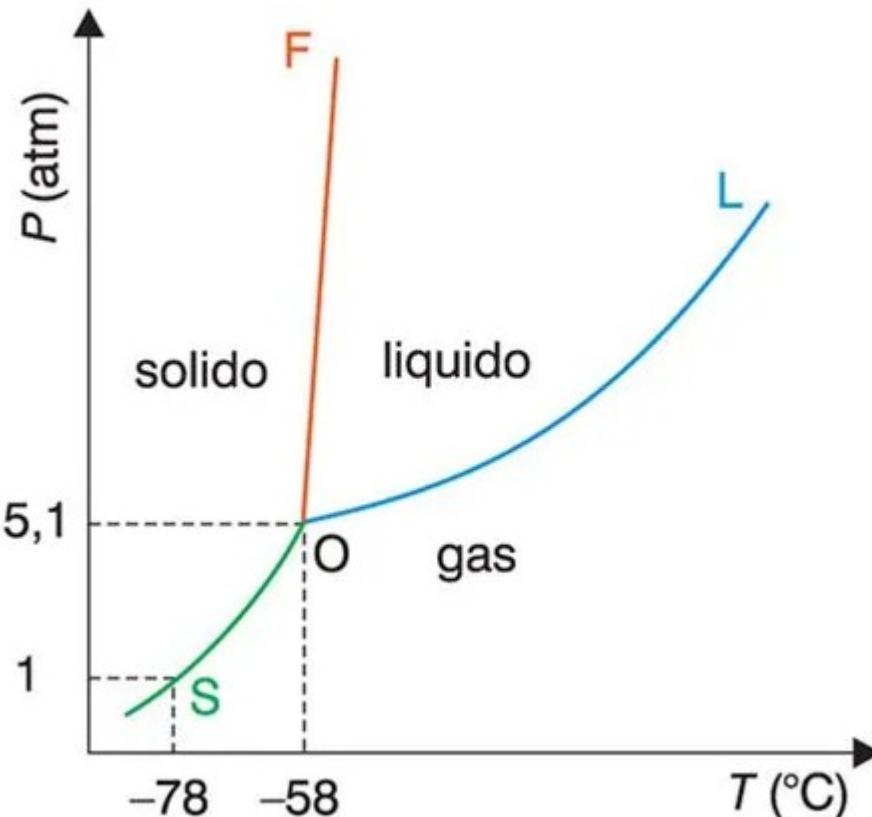
In generale, **le derivate delle funzioni termodinamiche sono discontinue nelle transizioni del I ordine**

Calore e passaggi di stato

Il diagramma di stato si rappresenta efficacemente sul piano p-T.

Sulle linee che rappresentano i passaggi di stato si deve tener conto del calore latente.

Nelle regioni ordinarie si applicano le considerazioni sui calori specifici a volume/pressione costante già viste.



Entalpia e trasformazioni a pressione costante

Consideriamo un sistema idrostatico. Per il Primo Principio della Termodinamica

$$dU = \delta Q - \delta L = \delta Q - p dV$$

e per una trasformazione a *volume costante* $dU = \delta Q = c_v dT$

Consideriamo ora un altro **potenziale termodinamico, l'entalpia**: $H = U + pV$

È una *trasformata di Legendre dell'energia interna*.

Si tratta ovviamente di una grandezza estensiva (U e V sono estensive). Segue dalla definizione:

$$dH = dU + p dV + V dp = \delta Q - \delta L + p dV + V dp = \delta Q - pdV + pdV + V dp = \delta Q + V dp$$

e per una trasformazione a *pressione costante* $dH = \delta Q = c_p dT$

Per un gas ideale: $H = U + pV = C_v T + nRT + \text{cost.} = C_p T + \text{cost.}$

Entalpia e sistemi aperti

Consideriamo un sistema aperto con massa costante e in flusso stazionario. Saranno quindi uguali la portata massica in ingresso e quella in uscita. Supponiamo anche che l'energia interna sia costante nel volume di controllo. Tralasciamo variazioni di quota tra ingresso e uscita (eventualmente, ci sono termini gz potenziali)
 Entrano: $\dot{m} \Delta t$, $\dot{m} u_1$ = portata di energia interna in ingresso, $\dot{m} k_1$ = portata di energia cinetica in ingresso
 Escono: \dot{m} , $\dot{m} u_2$ = portata di energia interna in uscita, $\dot{m} k_2$ = portata di energia cinetica in uscita

Lavoro di pulsione in ingresso:

$$\delta L_{pi} = -p_1 S_1 v_1 \Delta t = \frac{-p_1}{\rho_1} \dot{m} \Delta t$$

Lavoro di pulsione in uscita:

$$\delta L_{pu} = p_2 S_2 v_2 \Delta t = \frac{p_2}{\rho_2} \dot{m} \Delta t$$

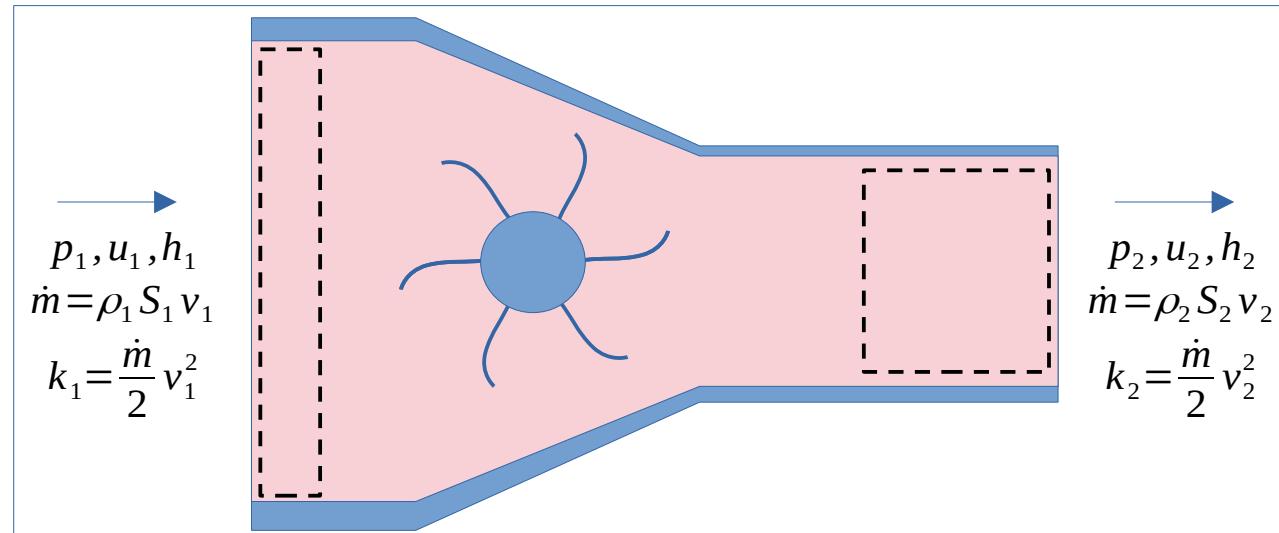
$$\delta L = \delta L_w + \delta L_p = \delta L_w + \delta L_{pi} + \delta L_{pu}$$

L_w è il lavoro utile

Bilancio di energia:

$$0 = \Delta U$$

$$0 = \delta Q - \delta L_w - \delta L_p + \Delta t (\dot{m} u_1 - \dot{m} u_2 + \dot{m} k_1 - \dot{m} k_2)$$



Entalpia e sistemi aperti

Consideriamo un sistema aperto con massa costante e in flusso stazionario. Saranno quindi uguali la portata massica in ingresso e quella in uscita. Supponiamo anche che l'energia interna sia costante nel volume di controllo.

$$0 = \frac{\delta Q}{\Delta t} - \frac{\delta L_w}{\Delta t} - \frac{\delta L_p}{\Delta t} + \dot{m}(u_1 + k_1) - \dot{m}(u_2 + k_2)$$

$$0 = \dot{Q} - \dot{L}_w + \frac{p_1}{\rho_1} \dot{m} - \frac{p_2}{\rho_2} \dot{m} + \dot{m}(u_1 + k_1) - \dot{m}(u_2 + k_2); \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v_1}; v_1 = \text{volume specifico}$$

$$0 = \dot{Q} - \dot{L}_w + p_1 v_1 \dot{m} - p_2 v_2 \dot{m} + \dot{m} u_1 - \dot{m} u_2 + \dot{m} k_1 - \dot{m} k_2$$

$$0 = \dot{Q} - \dot{L}_w + \dot{m}(u_1 + p_1 v_1 - u_2 - p_2 v_2) + \dot{m} k_1 - \dot{m} k_2$$

$$0 = \dot{Q} - \dot{L}_w + \dot{m}(h_1 - h_2) + \dot{m} k_1 - \dot{m} k_2$$

$$\boxed{\dot{m} \Delta h + \dot{m}(k_2 - k_1) = \dot{Q} - \dot{L}_w}$$

Se le variazioni di energia cinetica sono trascurabili possiamo scrivere un'equazione che ha la forma del primo principio, ma per sistemi aperti:

$$\boxed{\Delta h = q - l_w; \quad q = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}}; \quad l_w = \frac{\dot{L}_w}{\dot{m}};}$$

Entalpia e sistemi aperti

Si cerca di rendere il più possibile adiabatici i dispositivi che realizzano scambi di lavoro

Turbina: $\Delta h = -l_w < 0$

Pompa (liquido) o compressore (vapore/gas): $\Delta h = -l_w > 0$

Gli scambi di calore avvengono invece negli scambiatori/evaporatori/condensatori/bruciatori:

$$\Delta h = q$$

Richiami ed argomenti correlati

L'Equivalenza Calore-Lavoro

Abbiamo parlato spesso di forze dissipative, e visto come il lavoro di queste forze abbia sempre come risultato una diminuzione dell'energia meccanica. Apparentemente, quindi, l'energia meccanica "sparisce".

Joule dimostrò, in una celebre esperienza, che *il lavoro si trasforma in calore in proporzioni fisse; pertanto, calore e lavoro sono due forme di scambio energetico (e non di energia!)*

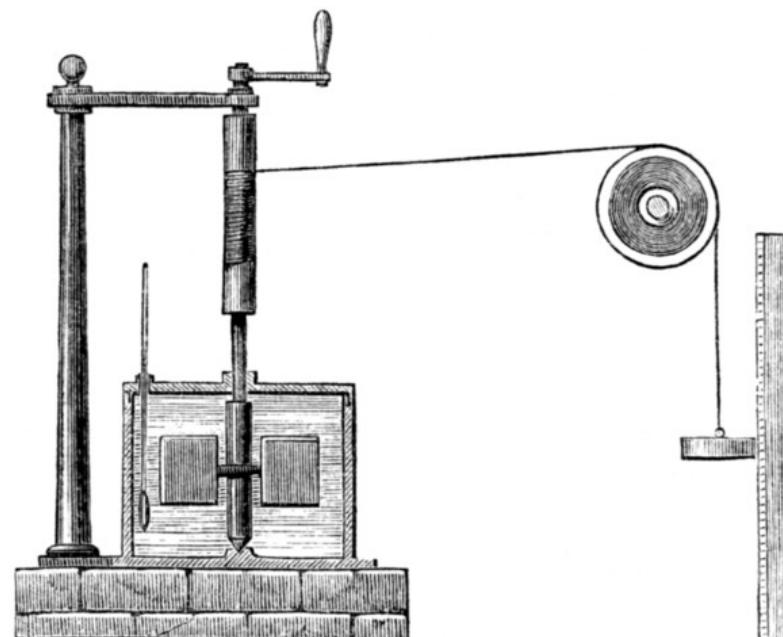
Il peso cade partendo da fermo, e trascina il mulinello immerso come in figura. Il liquido (acqua) rallenta le palette e quindi il peso.

$$\Delta U = mgh$$

$$Mc_v \Delta T = mgh$$

$$c_v = \frac{mgh}{M\Delta T}$$

Definendo la *caloria* come il calore da fornire a 1 g di acqua per far innalzare la temperatura di 1 °C, abbiamo 1 cal = 4.186 J



Il Primo Principio della Termodinamica

Osservazioni sperimentali e considerazioni teoriche portano ad enunciare il **Primo Principio** della Termodinamica, come:

*Dato un sistema termodinamico, esiste **sempre** una funzione delle **sole** coordinate termodinamiche, detta **energia interna**, la cui variazione in ogni trasformazione è pari alla differenza tra il calore assorbito dall'ambiente e il lavoro effettuato sull'ambiente.*

$$\Delta U = Q - L$$

Il Primo Principio esprime la conservazione dell'energia in forma più generale della sola energia meccanica.

Attenzione ai segni!

La funzione energia interna dipende solo dalle coordinate termodinamiche, non dal modo in cui si arriva in una certa configurazione.

La funzione energia interna è definita a meno di una costante arbitraria.
Cristiano Bozza

Il Primo Principio della Termodinamica

Nei sistemi chiusi, non sono possibili per definizione scambi di massa.

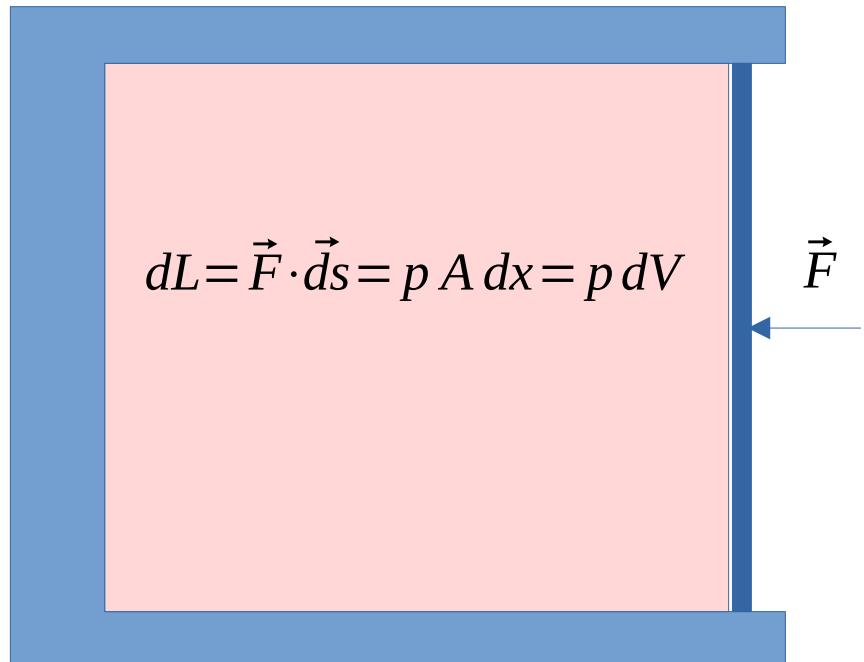
Per un sistema *idrostatico*, ossia capace di scambiare lavoro per variazioni di volume, si ha, in particolare:

$$\Delta U = Q - L$$

$$dU = dQ - dL = dQ - p dV$$

In termodinamica, si usa distinguere i differenziali esatti da quelli che dipendono dalla particolare trasformazione

$$dU = \delta Q - \delta L = \delta Q - p dV$$



Il Primo Principio della Termodinamica

Per un sistema chiuso idrostatico, in una trasformazione **isocora**, ossia *a volume costante, $dV = 0$* .

Se le pareti sono diatermiche (ossia consentono gli scambi di calore), possiamo scrivere:

$$dU = \delta Q - \delta L = \delta Q - p dV = \delta Q$$

D'altra parte, l'incremento di temperatura è proporzionale al calore assorbito, secondo una costante detta **calore specifico a volume costante**; inoltre, a parità di calore assorbito, la temperatura varia meno per sistemi di massa maggiore. Scriviamo quindi:

$$\Delta Q = C_v \Delta T \quad \Rightarrow \quad \delta Q = C_v dT$$

Il Primo Principio della Termodinamica

Classifichiamo le grandezze finora introdotte:

$p \rightarrow$ grandezza **intensiva** (non dipende dalla massa del sistema)

$T \rightarrow$ grandezza **intensiva** (non dipende dalla massa del sistema)

$V \rightarrow$ grandezza **estensiva** (proporzionale alla massa del sistema); volume specifico $v = V/m$

$U \rightarrow$ grandezza **estensiva** (proporzionale alla massa del sistema); energia interna specifica $u = U/m$

Se descriviamo lo stato con temperatura e volume abbiamo:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_v$$

Il pedice nelle parentesi indica la grandezza che rimane costante mentre l'altra varia

Equazioni di stato

L'energia interna per un sistema idrostatico dovrebbe essere funzione di p, T, V .

Tuttavia, è chiaro che abbiamo solo due modi di interagire con esso, e quindi le variabili indipendenti devono essere solo 2.

Possiamo scegliere T e V . Anche p e V o p e T sono scelte valide, e in ogni caso abbiamo bisogno di conoscere come la pressione, il volume e la temperatura sono legati tra loro. Per questo ci serve una **equazione di stato**.

L'equazione di stato dipende dal particolare sistema considerato.

Solidi e liquidi sono spesso modellati come **incomprimibili**, quindi la pressione diventa semplicemente una reazione vincolare e non può entrare nella definizione dell'energia interna (il lavoro associato è nullo). In pratica, è possibile comprimere solidi e liquidi, ma si arriva alla rottura del recipiente o dei pistoni prima di avere apprezzabili variazioni di temperatura. Pertanto, l'energia interna di un solido o di un liquido è semplicemente:

$$dU = C_v dT = m c_v dT$$