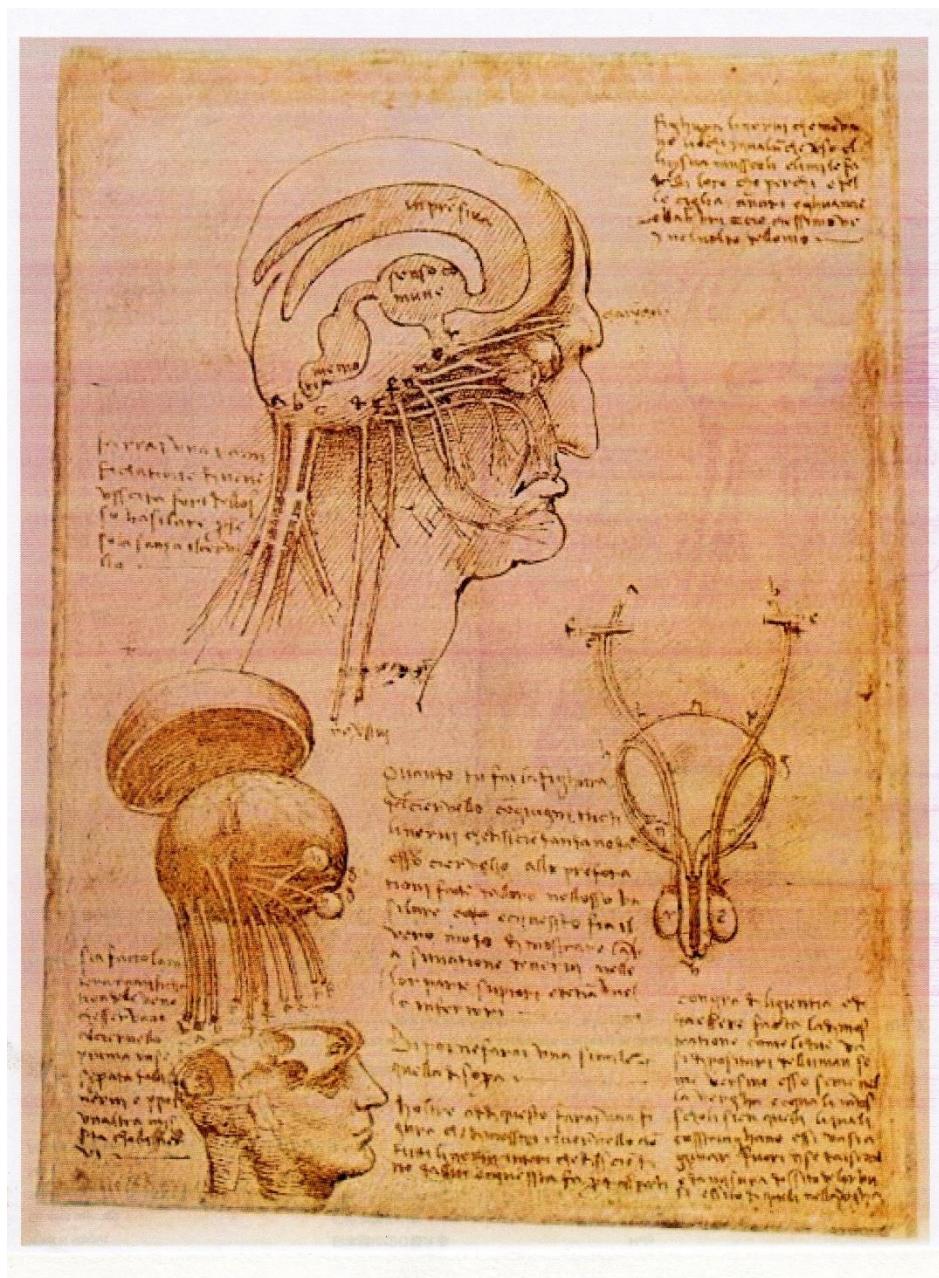


Fisica Tecnica



A.a 2021/2022

Docenti: Fabio Gori e Ivano Petracci

Rebecca Volpato

SOMMARIO

| | |
|---|----|
| Settimana 1..... | 5 |
| 21-09.-21 | 5 |
| 22-09.-21 | 7 |
| Grandezze fisiche e unità di misura..... | 7 |
| Misura della pressione | 8 |
| Frigoriferi ad effetto termoelettrico..... | 9 |
| 23-09.-21 | 11 |
| Settimana 2..... | 12 |
| 28-09.-21 | 12 |
| La scienza della termodinamica classica | 12 |
| Lavoro | 14 |
| Temperatura..... | 16 |
| Principio zero della termodinamica (o di Fowler) | 17 |
| Calore..... | 19 |
| 29-09.-21 | 20 |
| Primo principio della termodinamica | 20 |
| Termodinamica dal punto di vista analitico | 22 |
| Trasformazioni termodinamiche | 24 |
| Sistemi aperti..... | 26 |
| Entalpia..... | 27 |
| Secondo principio della termodinamica..... | 28 |
| 30-09.-21 | 31 |
| Generalizzazione del secondo principio della termodinamica..... | 32 |
| Formulazione di Plank | 32 |
| Formulazione di Clausius | 32 |
| Equazioni del 2° principio della termodinamica..... | 33 |
| Entropia | 34 |
| Teorema dell'aumento di Entropia | 35 |
| Traccia termodinamica | 36 |
| Definizione dei termini di produzione entropica..... | 36 |
| Settimana 3..... | 39 |
| 05-10.-21 | 39 |
| Trasformazioni irreversibili: lavoro meccanico in presenza di sorgenti entropiche | 41 |
| Ciclo motore (o ciclo diretto)..... | 42 |
| Macchina di Carnot..... | 43 |
| Ciclo inverso..... | 44 |

| | |
|--|----|
| Sistemi aperti..... | 46 |
| Espansore | 46 |
| Compressore..... | 48 |
| Valvola di laminazione | 48 |
| Tubo di efflusso | 49 |
| 6-10.-21 | 50 |
| Generalizzazione dei sistemi aperti..... | 50 |
| Regime non stazionario | 50 |
| Rappresentazioni termodinamiche sui diagrammi termodinamici..... | 51 |
| Diagramma termodinamico <i>hs</i> | 53 |
| Gas perfetti..... | 54 |
| Proprietà delle sostanze | 54 |
| Calore specifico..... | 55 |
| Equazioni di Maxwell (termodinamiche)..... | 58 |
| Diagramma termodinamico <i>Ts</i> | 60 |
| Relazioni tra <i>cp</i> e <i>c_v</i> | 60 |
| Relazione tra <i>cp</i> e <i>c_v</i> : <i>cpcv</i> | 61 |
| 7-10.-21 | 63 |
| Dipendenza di <i>c_v</i> da <i>v</i> | 63 |
| Dipendenza di <i>cp</i> da <i>p</i> | 63 |
| Gas perfetti..... | 64 |
| Conferma sperimentale di $du = c_v T dT$ e $dh = c_p T dT$ | 65 |
| Esperienza di Joule-Thompson | 65 |
| Teorema di Guoj-Stodola..... | 67 |
| Sistemi chiusi | 68 |
| Settimana 4..... | 69 |
| 12-10.-21 | 69 |
| Sistema aperto..... | 69 |
| Exergia | 69 |
| Diagramma <i>pv</i> | 70 |
| Trasformazioni termodinamiche per i GAS PERFETTI..... | 71 |
| Esperienza di Andrew | 72 |
| Diagramma <i>pT</i> delle sostanze | 74 |
| Diagramma <i>pvT</i> | 75 |
| Diagramma <i>hs</i> | 76 |
| 13-10.-21 | 78 |
| Diagramma <i>Ts</i> | 78 |

| | |
|--|-----|
| Gas reali: Equazioni del virale..... | 79 |
| Equazioni di Van der Waals (1873)..... | 80 |
| Si modifica l'equazione dei gas perfetti introducendo il comportamento molecolare delle particelle.. | 80 |
| 14-10.-21 | 84 |
| Settimana 5..... | 85 |
| 19-10.-21 | 85 |
| Ciclo frigorifero a compressione di vapore | 85 |
| Progettazione | 87 |
| Ciclo con camera di separazione (o camera Flash)..... | 89 |
| Impianto frigorifero ad H_2O con elettore..... | 90 |
| Frigorifero ad aria | 92 |
| Impianto di aria condizionata per aerei | 94 |
| 20-10.-21 | 95 |
| Impianti a liquefazione dei gas | 95 |
| Linde (1895) | 96 |
| Dewar (1898) | 98 |
| Kamarling-Omnes (1908)..... | 98 |
| Claude | 98 |
| Impianto misto | 99 |
| Impianto inverso ad assorbimento..... | 99 |
| Ciclo frigorifero ad assorbimento Electrolux..... | 103 |
| Effetto Seebeck (1821) | 105 |
| Effetto Peltier (1834) | 105 |
| Effetto Thomson | 105 |
| Refrigerazione termoelettrica | 106 |
| Considerazioni energetiche | 113 |
| Schema di modulo per refrigerazione termoelettrica..... | 113 |
| Termofluidodinamica | 114 |
| Tre linee di flusso..... | 114 |
| Principio di conservazione della massa di Leonardo da Vinci | 122 |
| Principio di conservazione dell'energia: equazione di Bernoulli generalizzata..... | 122 |
| Definizione operativa dell'attrito za | 123 |
| Equazione di Eulero | 124 |

SETTIMANA 1

21-09.-21

Giovedì 23-09 non c'è lezione

Fisica Tecnica (Ing. Medica)

(9 Crediti – docenti: Fabio Gori, 6 crediti; Ivano Petracci, 3 crediti.

Obiettivi del corso: L'obiettivo principale del corso è la conoscenza dei fenomeni di trasporto, e cioè della Termodinamica, della Termofluidodinamica, della Termocinetica e del trasporto di massa.

Termodinamica. Scienza della termodinamica. Primo principio della Termodinamica. Termometria. Sistema aperto. Sistema aperto con più correnti. Secondo principio della Termodinamica. Teorema dell'aumento di entropia e sorgenti entropiche. Lavoro meccanico per trasformazioni irreversibili. Sistemi tecnici. Pompe di calore. Sistema aperto con più correnti. Proprietà delle sostanze. Coefficienti calorimetrici. Energia ed entalpia libera. Equazioni di Maxwell. Passaggi di stato. Energia. Gas reali. Stati corrispondenti. Benessere ambientale. Miscele di aria e vapore. Impianti tecnici inversi. Cicli termodinamici di impianti tecnici inversi. Impianti frigoriferi a compressione, con camera di separazione, ad acqua con elettore e ad aria. Impianto di aria condizionata per aerei. Liquefazione dei gas. Impianti frigoriferi termoelettrici. Impianti inversi ad assorbimento. Frigorifero Electrolux.

Termofluidodinamica

Linee di flusso. Equazione di conservazione della massa e dell'energia. Equazione di Bernoulli. Legge di Newton. Esperienza di Reynolds. Moto laminare e turbolento. Attrito. Perdite di carico. Moto con volume specifico costante. Scarico da serbatoi. Equazione di Euler e tempi di svuotamento di serbatoi. Moto con notevoli differenze di temperatura. Metanodotto. Camino. Ristagno. Misure di temperatura, velocità e portata. Velocità del suono. Equazione di Hugoniot. Condotti a sezione variabile con continuità. Tubi di efflusso, velocità e portata.

Termocinetica

Trasmissione del calore e Termodinamica. Modalità di trasmissione del calore. Leggi fondamentali. Unità di misura e dimensioni. Conduzione termica. Conduzione monodimensionale in regime permanente. Proprietà variabili. Conduzione transitoria a parametri concentrati. Alette di raffreddamento. Conduzione bi e tridimensionale in regime stazionario. Conduzione in regime transitorio. Corpo infinito e semi infinito. Solidificazione e fusione. Irraggiamento termico. Corpi neri. Corpi grigi, in presenza o meno di gas assorbenti e riflettenti. Irraggiamento con convezione. Convezione termica. Convezione forzata su lastra piana. Equazioni di conservazione della massa, energia e quantità di moto. Soluzione di Blasius. Equazione di conservazione dell'energia. Soluzione di Polhausen. Soluzione di Von Karman. Convezione naturale. Soluzione di Polhausen. Scambiatori di calore: termostati, condensatori e vaporizzatori. Scambiatori di calore, equicorrente e controcorrente. Differenza di temperatura media logaritmica ed efficienza.

Trasporto di massa

Equazione di Fick e analogie. Diffusione equimolecolare di gas e in film stagnante. Convezione forzata di massa. Torri di raffreddamento. Progettazione e criteri dimensionali.

Materiale di studio consigliato

- F. Gori. Lezioni di Termodinamica. TEXMAT, 2007.
- F. Gori, S. Corasaniti, I. Petracci. Lezioni di Termofluidodinamica. TEXMAT, 2012.
- F. Kreith. Principi di trasmissione del calore.
- F. Gori, S. Corasaniti, I. Petracci. FISICA TECNICA, Esercitazioni. TEXMAT, 2016.

Testi per consultazione:

- Vedi Bibliografia di F. Gori, Lezioni di Termodinamica, TEXMAT, 2007.
- A. Cavallini, L. Mattarolo. Termodinamica Applicata. Cleup Editore, 1990.
- Vedi Bibliografia di F. Gori, S. Corasaniti, I. Petracci. Lezioni di Termofluidodinamica. TEXMAT, 2012.
- E.R.G. Eckert and R.M. Drake Jr. Analysis of Heat and Mass Transfer. McGraw Hill, 1972.
- Appunti vari distribuiti a lezione.

Modalità d'esame

L'esame prevede una prova scritta e una prova orale.

Novità rispetto al programma;

Al posto degli esercizi sulla trasmissione del calore verranno raccontate alcune esperienze.

Orale: tre domande di teoria (termodinamica, termofluidodinamica, termocinetica o trasporto di massa)

Scritto: due esercitazioni, una sulle miscele aria-vapore (studio del benessere ambientale, saper regolare ambienti in ambienti clinici), cicli frigoriferi, terza domanda semi teorica (raccontare una delle esercitazioni citate sopra).

Esercitazioni sulla criochirurgia, sulla termoregolazione del corpo umano, sul trasporto di massa in aorta aneurismatica, sul trasporto di massa nel circolo di Willis e sull'acustica ovvero rumore provocato dalle valvole stenotiche. Non ci sono esercizi sulla trasmissione del calore e termofluidodinamica.

Testo: Problematiche di fisica tecnica in ingegneria medica (9 capitoli, da Texmat). Risultati di lavori fatti da colleghi o in tesi di dottorato o nella tesi magistrale ecc.

Lezione interrotta causa problemi di connessione.

Appello straordinario; chiedere alla segreteria

Scritto e orale nello stesso appello.

22-09.-21

Termocinetica trattata diversamente rispetto allo scorso anno.

Riassunto di una pagina sulle esercitazioni, saper comprendere il comportamento del corpo sano, dimostrare la comprensione tra l'ingegneria fisico-tecnica e il comportamento del corpo umano.

Il quarto libro è il libro delle esercitazioni.

Grandezze fisiche e unità di misura

Definizione: quando si definisce una grandezza fisica si definisce in maniera operativa, una grandezza fisica è definita dal modo con cui si misura, che generalmente è il confronto tra la grandezza fisica che vogliamo misurare e il campione scelto come riferimento.

Sistema Internazionale: si basa sulla definizione di:

- Grandezze fondamentali:

Lunghezza: x , [L]

Tempo: t , [T]

Massa: M , [M]

Temperatura: T , [ϑ] → grandezza termica

Per definire le grandezze fondamentali dobbiamo fare riferimento alla definizione di un **campione**, si confronta la grandezza che voglio determinare con il campione e si effettua una misurazione, quindi definisco operativamente la grandezza come n-volte il campione.

- Lunghezza → dopo la rivoluzione francese costruirono uno strumento di platino iridio a forma di X (per evitare le deformazioni estate-inverno), quello era il metro.

Nel 1960 fu definita come campione della lunghezza la lunghezza d'onda della radiazione rossa-arancio del krypton 86, nel vuoto.

Nel 1983 il campione era il percorso fatto dalla velocità della luce in un certo tempo.

Infine, nel 1997 è il percorso fatto dalla velocità della luce nei laser moderni (definizione imprecisa).

1 m = #n di campioni. 1 m è 1 650 763,73 campioni di lunghezza.

- **Tempo** → è il periodo della radiazione dell'atomo di Cesio 133. Questo periodo è il campione del tempo.

1 s = #n di campioni. 1 s corrisponde a 9 192 631 770 campioni di tempo.

- **Massa** → il campione è la massa di un cilindro di platino Iridio.

1 kg = 1 campione.

1 kg di massa non di peso.

Abbiamo definito le tre grandezze fondamentali del sistema meccanico. La temperatura non si può definire in base ad un campione ma c'è un procedimento di cui parleremo dopo aver introdotto il primo principio della termodinamica.

- Grandezze derivate (vengono definite in base ad una relazione con le grandezze fondamentali, la relazione può essere un'equazione, una definizione fisica, una convenzione ecc.):

Superficie unitaria S , m^2 , [L^2] è l'area di un quadrato di lato 1 m → 1 m^2

Volume V , m^3 , [L^3] il volume unitario è il volume di un cubo di lato unitario → 1 m^3

Densità ρ , $\rho = \frac{M}{V}$, kg / m^3 , [ML^{-3}]. $\rho = \frac{M}{V}$ questa equazione è la convenzione con cui si definisce la densità.

Volume specifico ν , $\frac{V}{M}$, m^3 / kg , [$L^3 M^{-1}$]. È il volume per unità di massa.

Portata G , $G = \frac{M}{\Delta t}$, $\frac{kg}{s}$, [MT^{-1}] è la massa che attraversa una certa superficie in un certo intervallo di tempo.

Velocità w , $w = \frac{L}{\Delta t}$, m/s , [LT^{-1}] è uno spazio per unità di tempo.

Accelerazione, $a = \frac{w}{\Delta t}$, m/s^2 , $[LT^{-2}]$ è una velocità nell'unità di tempo.

Forza F , $F = M \cdot a$, $kg m/s^2$, $[MLT^{-2}] = N$ (Newton). È stata scelta la seconda legge della dinamica.

Lavoro L , $L = F \cdot \Delta x$, $kg m^2/s^2$, $[ML^2T^{-2}] = J$ (Joule)

Potenza P , lavoro nell'unità di tempo $P = \frac{L}{\Delta t}$, $kg m^2/s^3$, $[ML^2T^{-3}] = W$ (Watt)

Pressione p ; $p = \frac{F}{S}$, kg/ms^2 , $[ML^{-1}T^{-2}] = Pa$ (Pascal)

(Pressione atmosferica: $pa = 1,013 \times 10^5 Pa = 1,013$ Bar)

In generale indichiamo le grandezze estensive, che dipendono dall'estensione del corpo, quindi dalla massa M con la lettera maiuscola e la corrispondente lettera minuscola viene chiamata grandezza intensiva.

Ogni grandezza divisa per la massa si indica con una lettera minuscola e si chiama **grandezza intensiva**.

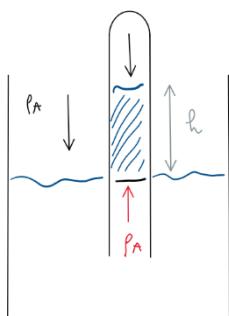
Se la grandezza non è riferita alla massa, si indica con la lettera maiuscola ed è una **grandezza estensiva**.

La temperatura fa eccezione perché è una grandezza intensiva ma si indica con la lettera maiuscola.

Misura della pressione

(grandezza meccanica di un sistema)

La prima misura che si può fare è quella della pressione totale o assoluta e si fa con un tubicino rovesciato che è stato riempito di un liquido con una densità molto superiore a quella dell'aria (solitamente mercurio). Si prende il tubo, lo si riempie di mercurio, si gira e nella parte superiore rimane il vuoto (in realtà è mercurio allo stato aeriforme) pressione zero.



La pressione atmosferica è maggiore della pressione che sta nel vuoto (nella parte superiore del tubicino), poiché la pressione si esercita secondo le leggi di Pascal in tutte le direzioni, la stessa pressione p_A è anche quella che agisce dal basso verso l'alto sulla piccola superficie. Il piccolo elemento di mercurio di altezza h è soggetto alla pressione dal basso pari a p_A che moltiplicata per la superficie è la forza $p_A S$ che spinge il mercurio verso l'alto e immette il mercurio al di fuori del livello. In più il mercurio avrà un peso che sarà la massa del mercurio per g .

L'uguaglianza delle forze che mi dà l'equilibrio di questo elementino sarà:
 $p_A S = p_e S + Mg$ dove $p_e S$ è trascurabile.

Quindi, sapendo che $M = V\rho = Sh\rho$ abbiamo:

$p_A S = \rho g h g \rightarrow p_A = \rho gh$ (pressione atmosferica misurata dal barometro, strumento che misura la pressione assoluta).

La pressione atmosferica solitamente è intorno 1,013 Bar ed è dovuta alla colonna d'aria che abbiamo nell'atmosfera sopra la nostra testa.

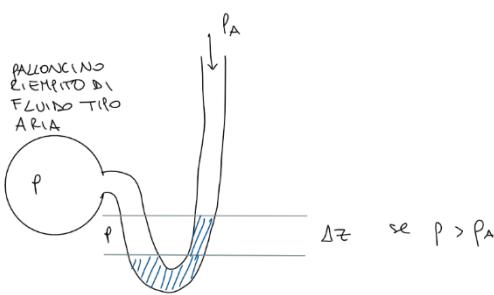
Esempio: $p_A = 1,013$ Bar = 0,76 mmHg è il valore che devo ottenere per la pressione atmosferica;

- Con $\rho_{mercurio} = 13\,500$ ca $\rightarrow h = 0,76 m \sim 1 m$;
- Con $\rho_{acqua} = 1000 kg/m^3$ $\rightarrow h = 10 m$;
- Con $\rho_{aria} = 1 kg/m^3$ $\rightarrow h = 10000 m$;
 10000 m è l'altezza dell'atmosfera terrestre.

Spesso quello che conta (quando si fanno le misure termofluidodinamiche) è la pressione relativa rispetto all'atmosfera e per misurarla si usa il **manometro differenziale**, si tratta di un tubo ad U fatto di qualsiasi materiale (di solito vetro) che si attacca al campione che contiene aria di cui voglio misurare la pressione. All'altra estremità il tubo è aperto e all'interno c'è un liquido, il liquido manometrico. La pressione p nel palloncino si riflette sulla faccia sx, mentre la faccia dx è a pressione atmosferica.

Solitamente si mette all'interno un liquido colorato.

Se i due livelli sono uguali la pressione atmosferica è uguale alla pressione del gas nel contenitore.



Se c'è un dislivello tra i due rami del tubo ad U allora c'è una differenza di pressione.

Per misurare la pressione faccio il bilancio delle forze:

$$pS + \rho S \Delta z g = p_A S + \rho_m S \Delta z g$$

Semplificando la superficie S si ottiene:

$$p - p_A = \Delta z (\rho_m - \rho) g$$

$$\rho S \Delta z g \rightarrow \text{peso del fluido}$$

$$\rho_m S \Delta z g \rightarrow \text{peso del fluido manometrico}$$

$$\rho_m \rightarrow \text{densità del liquido manometrico}$$

$$\rho \rightarrow \text{densità del fluido}$$

$$p - p_A = \rho_m \Delta z g \quad (\text{se nel palloncino c'è aria } \rho \approx 1 \text{ kg/m}^3)$$

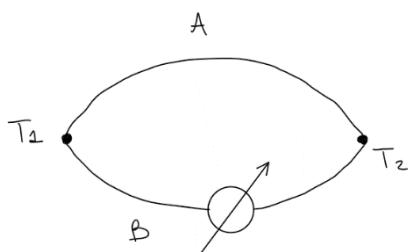
Possiamo caratterizzare il fluido che vogliamo studiare dentro al palloncino, in particolare la sua pressione relativa p conoscendo la densità del liquido manometrico e misurando la differenza Δz tra i due livelli del liquido manometrico. La pressione p è rispetto alla pressione atmosferica, misurata con un altro strumento come il barometro.

Frigoriferi ad effetto termoelettrico

Permettono di misurare la temperatura!

Per essere compresi vanno descritti i fenomeni termoelettrici.

Effetto Seebeck;



Si prendono due metalli A e B e si saldano. Il conduttore B è tagliato e ai due rami si inserisce un misuratore di forza elettromotrice che è un voltmetro con una resistenza infinita (non passa corrente). Ci sono due saldature T_1 e T_2 , se le due saldature sono alla stessa temperatura la forza elettromotrice è uguale a zero $\Delta E = 0$ (se $T_1 = T_2$), viceversa, se le due temperature sono diverse la f.e.m è diversa da zero ed è funzione della differenza di temperatura:

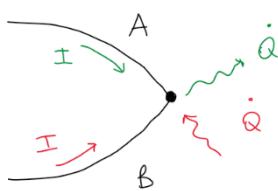
$$\Delta E = f(T_A - T_B) = \alpha_{AB}(T_A - T_B)$$

α_{AB} → coefficiente di Seebeck, dipende dai due materiali A e B.

$$\alpha_{AB} := \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{dE}{dT}$$

Sulla base di questo effetto si fanno le misure di temperatura, perché le misure di temperatura fatte con strumenti chiamati **termocoppie** si basano sull'effetto Seebeck. Si mantiene una delle due giunzioni ad un punto fisso e la temperatura T_2 con cui si va a misurare un altro corpo si può mettere in relazione e può dare la misura di temperatura.

Effetto Peltier;



Prendiamo sempre due materiali, c'è in aggiunta un generatore di corrente, se passa corrente, per esempio quella in verde, si osserva una cessione di calore per unità di tempo \dot{Q} .

L'effetto Peltier mi dice che se circola corrente tra un materiale A e B nella giunzione di saldatura tra i due materiali si ha uno scambio di calore in un verso o nell'altro rispetto all'ambiente.

Se la corrente circola dall'alto al basso il calore è ceduto all'ambiente, viceversa, se si inverte la polarità della pila e la corrente circola dal basso verso l'alto il calore invece di essere ceduto verso l'esterno viene assorbito dall'esterno alla saldatura.

Peltier trovò che \dot{Q} è proporzionale alla corrente che passa secondo il coefficiente di Peltier π_{AB} :

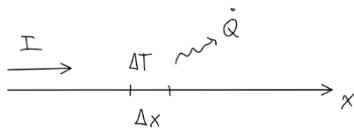
$$\dot{Q} = \pi_{AB} I$$

C'è un ramo della termodinamica che studia le irreversibilità che ha dimostrato che esiste un legame tra il coefficiente di Peltier e il coefficiente di Seebeck:

$$\pi_{AB} = \alpha_{AB} T, \text{ con } T \text{ temperatura media della giunzione.}$$

Permette di costruire impianti motore e impianti frigoriferi ad effetto termoelettrico.

Effetto Thomson;



Se faccio passare corrente in un conduttore metallico si osserva che in un elementino Δx di filo esiste una differenza di temperatura per cui si ha un passaggio di calore verso l'esterno.

È stato trovato in termini infinitesimi che la quantità di calore che viene scambiata con l'esterno è in valore assoluto proporzionale alla corrente, alla differenza di temperatura e ad un coefficiente che è chiamato coefficiente di Thomson. Si usa il valore assoluto perché in base al verso della corrente il calore esce o entra.

$$|d\dot{Q}_T| = |\tau I dT| = \left| \tau I \frac{dT}{dx} dx \right|$$

$$\frac{dT}{dx} \rightarrow \text{gradiente di temperatura lungo la coordinata } x$$

$dx \rightarrow$ elementino di filo

$|d\dot{Q}_T|$ questa è la quantità di calore infinitesima scambiata per effetto Thomson.

$$\tau = \frac{\dot{Q}_T}{I \Delta T} \text{ coefficiente di Thomson}$$

$$\frac{\dot{Q}_T}{I \Delta T} = \frac{1}{I} \cdot \frac{d\dot{Q}_T}{dT}$$

In base alla termodinamica delle irreversibilità si dimostra che:

$$\tau = T \cdot \frac{d\alpha}{dT}$$

$$\text{Infatti } \tau = \frac{1}{I} \frac{d\dot{Q}_T}{dT} = \frac{1}{I} \frac{d(\pi I)}{dT} = \frac{1}{I} I \frac{d\pi}{dT} = T \frac{d\alpha}{dT}$$

Sfruttando:

- $Q = \pi I$ (Peltier)
- $I = \text{costante}$
- $\pi = \alpha T$ (Peltier)

Quindi si trova che τ è proporzionale alla temperatura per la derivata del coefficiente di Seebeck rispetto alla temperatura:

$$\tau = T \cdot \frac{d\alpha}{dT} \text{ dove } \alpha \text{ è il coefficiente di Seebeck.}$$

23-09.-21

No lezione.

Campo Base NeuroVascolare Centro Congressi Università La Sapienza.

“Approccio Ingegneristico allo studio del circolo di Willis ”

SETTIMANA 2

28-09.-21

La lezione di giovedì verrà considerata come una delle esercitazioni caricate su Teams, verrà poi ripresa alla fine del corso. Esercitazione sul circolo di Willis.

Il martedì pomeriggio alle 18 ricevimento studenti (provvisorio)

Nel libro si fa riferimento al capitolo 2

La scienza della termodinamica classica

Quando parliamo della scienza della termodinamica intendiamo la termodinamica classica, quella Ottocentesca; dopo la termodinamica classica si sono succedute altre termodinamiche agli inizi del 900 → scoperta della teoria quantistica → termodinamica statistica basata sul comportamento microscopico dei materiali. Poi termodinamica razionale (molto matematica) utilizzata dai meccanici e scienza delle costruzioni. Poi termodinamica delle irreversibilità dalla metà del 900. Quella più vicina a noi dal punto di vista ingegneristico è la termodinamica delle irreversibilità, prenderemo qualcosa nella formulazione del secondo principio della termodinamica che è stato formulato con la termodinamica delle irreversibilità.

La prima cosa che bisogna fare nella termodinamica classica è definire l'oggetto del nostro studio, cioè l'insieme dei corpi che vogliamo studiare e che chiameremo **sistema termodinamico** (insieme degli oggetti che vogliamo studiare), si decide quale sistema termodinamico si vuole studiare, ad esempio l'aria nella stanza.

Nel momento in cui decidiamo il sistema, decidiamo anche il contorno fisico del nostro sistema termodinamico S scelto arbitrariamente; quello che c'è all'interno del nostro sistema è l'oggetto del nostro studio, tutto il resto è l'esterno E, mentre S è all'interno del contorno fisico.

Sistema termodinamico → oggetto del nostro studio.

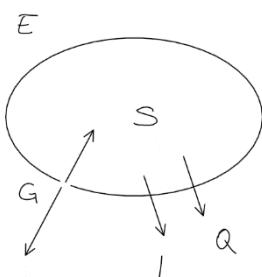
Vogliamo relazionare il sistema termodinamico, cioè quello che c'è all'interno, con l'esterno e in particolare ci interessa la relazione, ovvero le interazioni tra l'interno e l'esterno, cioè ci interessa quello che succede NEL sistema.

Definendo in questo modo interno (o sistema termodinamico), contorno e sistema esterno diamo una interpretazione macroscopica alla termodinamica classica.

Il nostro studio è MACROSCOPICO questo significa che non ci interessano i dettagli ma gli scambi $E \leftrightarrow S$. Quali sono le interazioni che possono esserci tra sistema termodinamico ed esterno;

Scambi di tre tipi:

- Scambi di massa (G): sistema aperto tramite un foro; attraverso il contorno si ha uno scambio di massa, altrimenti il sistema è chiuso e NON ci sono scambi di massa con l'esterno. Il sistema aperto è più fedele a ciò che succede nella realtà.
- Attraverso il contorno studiamo gli scambi di lavoro (L) e di calore (Q)



Studiamo questi scambi attraverso la caratterizzazione del sistema, per poi metterlo in relazione con le quantità da calcolare. Come metto in relazione gli scambi con le proprietà del sistema, l'insieme delle proprietà del sistema si chiama stato termodinamico del sistema.

Dobbiamo definire lo stato del sistema → massa M e composizione chimica del sistema.

G che esce vuol dire che c'è aria che esce dal sistema e G che entra vuol dire che c'è aria che entra nel sistema. Gli scambi di calore e di lavoro li rappresentiamo con delle frecce che possono essere o uscenti o entranti, se la freccia del lavoro è uscente vuol dire che è il sistema che

fa il lavoro verso l'esterno altrimenti è l'esterno che fa il lavoro verso il sistema termodinamico. Stessa cosa per il calore, freccia uscente vuol dire che il calore va verso l'esterno e viceversa.

Essendo tre scambi che ci interessano dal punto di vista ingegneristico, il passaggio che dobbiamo fare è quello di dire come posso fare a mettere in relazione i tre tipi di scambio con le proprietà del sistema. L'insieme delle proprietà del sistema si chiama stato termodinamico del sistema.

Lo stato del sistema individua univocamente il sistema:

- M , composizione chimica
- p, v, T
- w, z

Se il sistema è aperto c'è quindi scambio di massa tra il sistema termodinamico e l'esterno quindi il sistema può cambiare la composizione chimica, e cambia anche la massa. Quando ci sono gli scambi di massa bisogna individuare la variazione della composizione chimica del sistema.

Consideriamo il sistema chiuso → stessa M e stessa composizione chimica

Per definire lo stato del sistema do delle variabili (sono poche) che si distinguono in:

- ➔ Variabili interne al sistema (p (pressione), v (volume specifico), T)
- ➔ Variabili esterne (cioè rispetto all'esterno), velocità w e quota z del sistema, cioè la velocità del baricentro del sistema, come anche la quota del baricentro del sistema, così da dare una sola grandezza piuttosto che infinite grandezze. Si dà la variabile del baricentro del sistema.

Poiché il sistema è CHIUSO non ci sono le variabili chimiche (cioè il grado di avanzamento delle reazioni chimiche del sistema)

p, v, T sono variabili termodinamiche!

Sono le variabili del sistema che è in equilibrio all'interno, dove quindi p, v, T sono le stesse dappertutto (altrimenti avemmo p, v, T per ogni particella), questo è vero quando siamo in condizioni di equilibrio rispetto al suo stato interno. Basta dare una terna per definire lo stato del sistema che è in condizioni di equilibrio.

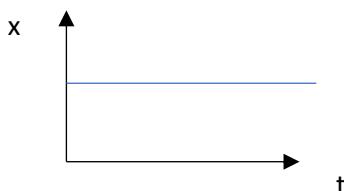
La termodinamica classica che intendiamo studiare è la termodinamica degli stati di equilibrio termodinamico, assume che il sistema sia in uno stato di EQUILIBRIO (INTERNO) TERMODINAMICO, e la termodinamica studia questi stati di equilibrio. L'oggetto dello studio è una relazione tra variabili interne del sistema in condizioni di equilibrio e scambi di massa, di calore e di lavoro.

Questa termodinamica che studiamo esiste solo come condizione al limite, considerando che lasciando il sistema per un tempo molto grande si raggiunge l'equilibrio.

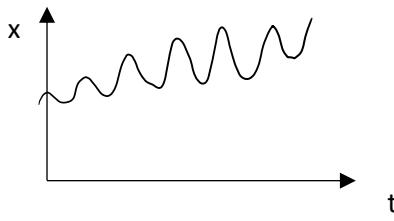
Inoltre, dobbiamo assumere che ci sia anche una condizione di EQUILIBRIO ETSERNO, in cui p, v, T all'esterno sono le stesse dappertutto.

Chiaramente queste ipotesi sono lontane dalla realtà, poiché la termodinamica ha la pretesa di studiare solo stati di equilibrio → la termodinamica classica non ha il tempo tra le sue variabili, poiché di volta in volta si deve attendere che venga raggiunto l'equilibrio, in un tempo teoricamente infinito.

Sebbene ipotizzo che le variabili esterne ed interne siano in equilibrio, possono variare nel tempo allora definisco lo **stato o regime STAZIONARIO** in cui tutte le variabili sono costanti nel tempo:



Altrimenti lo stato è non stazionario se una variabile x varia nel tempo.



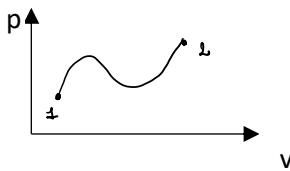
Una volta definito il sistema termodinamico e lo stato di questo sistema, che per ora è chiuso, vogliamo mettere in relazione gli scambi di lavoro e di calore con le variabili che determinano il sistema termodinamico → attraverso il calcolo delle variazioni delle variabili vogliamo calcolare il L e il Q scambiati.

La variazione delle variabili interne del sistema deve essere messa in relazione con gli scambi di L e di Q, perché ovviamente se c'è scambio di L e di Q cambia lo stato del sistema.

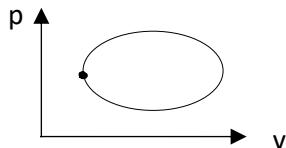
N.B. variazione dello stato del sistema (da 1 a 2), non variazione nel tempo.

Variazione dello stato del sistema → **Trasformazione termodinamica**

- Trasformazione aperta: stato iniziale (1) non coincide con lo stato finale (2)



- Trasformazione ciclica (o chiusa): stato finale coincide con lo stato iniziale.



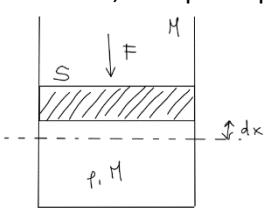
Torniamo sulle definizioni delle due quantità principali lavoro e calore.

Lavoro

(definizione fisica)

Il lavoro si immagina dato dal sistema cilindro-pistone.

Si pone una massa M a pressione p nel sistema, applichiamo una forza F al pistone. Il sistema termodinamico è quello che c'è nel cilindro, il contorno è definito dalla superficie interna del cilindro e dalla superficie interna del pistone, tutto quello che c'è fuori è l'esterno. S indica la sezione del pistone. Supponiamo uno spostamento dx , che quindi produce una variazione di volume.



Poiché il sistema è chiuso la massa è costante, e quindi la variazione di volume dV coincide con una variazione di volume specifico $dV = S \cdot dx$. Se metto un peso e si ha l'equilibrio del pistone allora possiamo dire che la forza che agisce sopra è uguale alla forza che dentro agisce verso l'alto:

$$F = pS$$

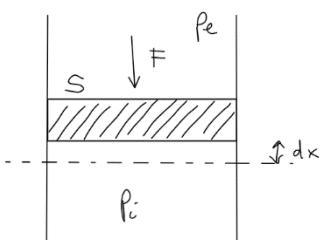
$$dL = F \cdot dx = pS \cdot dx = p \cdot dV$$

Con le lettere maiuscole indichiamo le quantità estensive che dipendono dalla massa.

Dividiamo dL per la massa;

$$dl = \frac{pS \cdot dx}{M} = p \frac{dV}{M} = p \cdot dv \rightarrow \text{lavoro compiuto da un sistema chiuso}$$

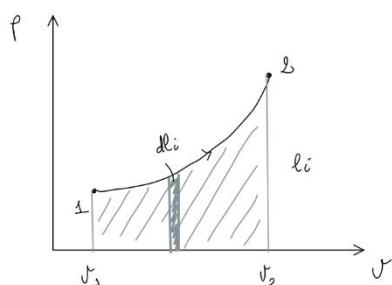
Consideriamo lo stesso sistema cilindro-pistone ma distinguiamo la pressione interna p_i (pressione del sistema) ed esterna p_e . Finora abbiamo considerato solo la pressione del sistema p . Così quando il pistone scende, si oppone la pressione p_i e compie lavoro dall'interno:



$$\frac{p_i S dx}{M} = p_i dv = dl_i \rightarrow \text{lavoro compiuto dalle forze interne al sistema. Lavoro interno.}$$

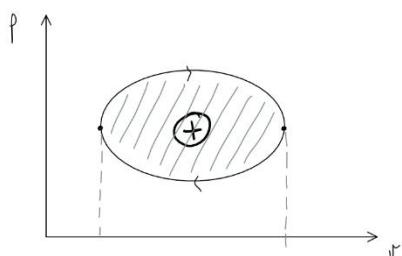
Metto in relazione il lavoro fatto dalle forze interne direttamente con la variabile p_i del sistema termodinamico.

$$l_i = \int_1^2 dl_i = \int_1^2 p_i dv \quad (\text{area sottesa alla trasformazione 1-2})$$



Oss: $l_i > 0$ se $dv > 0$ (perché la pressione è positiva), cioè se c'è un aumento di volume (quindi devo andare da 1 a 2, così $v_2 > v_1$).
Lavoro positivo se c'è aumento di volume.

Se compio una trasformazione ciclica invece, ho:



Se il ciclo è percorso in senso orario il lavoro è POSITIVO (ed è l'area racchiusa dalla trasformazione ciclica), altrimenti il lavoro è NEGATIVO, perché durante l'aumento di volume ho un lavoro positivo che però è inferiore al lavoro negativo compiuto durante il ritorno allo stato iniziale.

Il lavoro è positivo se il sistema termodinamico aumenta il suo volume (le forze interne sono tali da fare lavoro verso l'esterno) → questo è proprio quello che interessa in termodinamica:

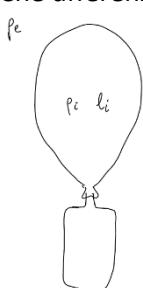
Convenzione termodinamica: lavoro positivo se fatto dal sistema termodinamico verso l'esterno!

l_i è il lavoro fatto dalle forze interne

l_e è il lavoro fatto dalle forze esterne

Torniamo al lavoro fatto dalla pressione p_e ; anche la pressione esterna, cioè le forze esterne al sistema fanno lavoro.

Che differenza c'è tra i due?



Consideriamo un palloncino, che quando viene gonfiato si dilata. Il palloncino quando è sgonfio è rosso, mentre quando è sgonfio è rosa pallido perché la parete del palloncino diventa più sottile e quindi più trasparente. Succede questo perché la pressione interna ha fatto dilatare il materiale di cui è costituito il palloncino. La pressione interna è quella che ha fatto dilatare il palloncino cioè ha provocato la dilatazione del materiale di cui è costituito il palloncino e quindi la variazione di volume moltiplicato per la pressione interna rappresenta il lavoro fatto dalle forze interne al sistema. C'è un lavoro interno fatto da p_i che dilata il palloncino. Ma di questo lavoro parte del lavoro è finito nello sforzo di taglio che è stato necessario per dilatare il materiale di cui è costituito il palloncino.

Quindi parte del lavoro interno è andato in lavoro di dilatazione del palloncino, non è andato all'esterno del sistema me è rimasto all'interno. Sappiamo che c'è il lavoro di dilatazione però facciamo in modo da non

concentrarci sul lavoro di dilatazione perché a noi interessa il lavoro che è stato trasmesso all'esterno e vogliamo poter esprimere una relazione tra lavoro esterno ed interno. Questo perché è più facile calcolare il lavoro interno perché ho una pressione unica, con la pressione interna calcolo il lavoro interno. Ma è il suo aumento di volume quello che ci interessa in termodinamica.

$$l_i = l_e + l_d$$

Dove l_d è il lavoro di dilatazione.

Quali sono le condizioni in cui il lavoro di dilatazione è trascurabile?

Condizioni per cui $l_i = l_e$:

- Chiaramente deve essere garantito l'equilibrio termodinamico interno.
- $p_i = p_e \rightarrow$ altrimenti la differenza di pressione va a finire nella dilatazione del materiale.
- Assenza di attriti (che sono quelli necessari per la dilatazione del palloncino che noi vogliamo trascurare).
- $T_i = T_e$ (poi vedremo perchè)

Allora $l_i = l_e$.

Queste condizioni non sono mai realizzabili, l'importanza della termodinamica però è che è una scienza che ragiona al limite; lo scopo dell'ingegneria è quello di dire vediamo di ridurre l'importanza di queste differenze di pressione tra interno ed esterno.

Ci interessa il lavoro interno perché è dato dalle variabili del sistema all'interno che sono solo tre p, v, T se dovessi contare le variabili esterne queste sarebbero infinite. Le ultime condizioni viste sono le condizioni secondo le quali il lavoro scambiato con l'esterno corrisponde al lavoro calcolato con le forze interne, siccome non sarà mai così, l'obiettivo dell'ingegnere è quello di diminuire quelle cause elencate.

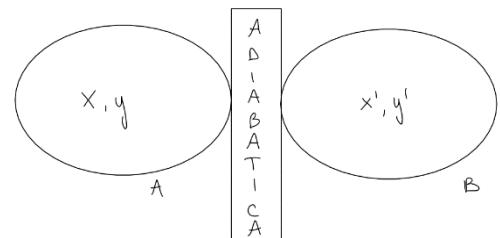
Temperatura

Consideriamo il sistema termodinamico generale: contorno che delimita una certa massa di materia con composizione chimica definita, caratterizzata da due variabili di stato x e y (per esempio p e v o variabili elettriche o altro).

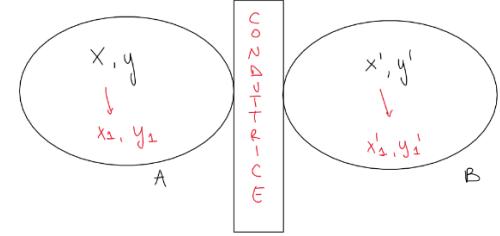
2 sistemi: A e B in equilibrio caratterizzati da variabili di stato x e y e x' e y' .

Metto a contatto i due sistemi con due pareti:

- Parete adiabatica: quando interposta tra i due sistemi termodinamici, lascia i due sistemi nello stesso stato di equilibrio che avevano prima di essere messi a contatto.



- Parete conduttrice: (fatta con materiale conduttore, rame, platino, ferro) quando interposta tra due sistemi, non lascia i due sistemi nello stesso stato di equilibrio iniziale, ma lo stato del sistema cambia poiché cambiano le variabili di stato di A e di B.



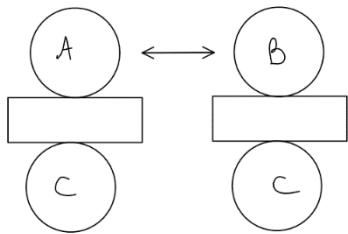
Per definizione gli stati x_1 e y_1 e x'_1 e y'_1 sono tutti stati in equilibrio termico (è lo stato finale dopo il contatto). Lo

stato finale si chiama stato di equilibrio termico. All'inizio non era in equilibrio termico, lo sono alla fine.

Lo stato di equilibrio termico tra due sistemi si ottiene se sono messi a contatto attraverso una parete conduttrice.

Principio zero della termodinamica (o di Fowler)

Si basa sul concetto di equilibrio termico.



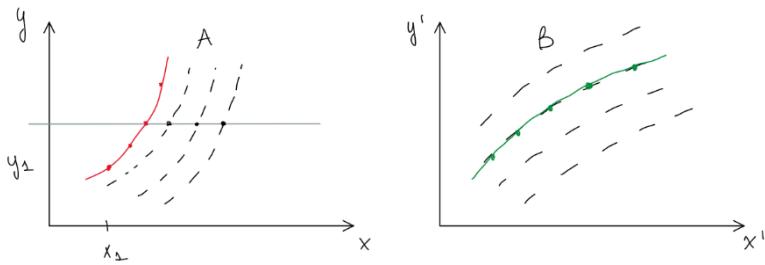
Corpo A in equilibrio termico con il corpo C (che noi eleggiamo a sistema di riferimento), cioè messo a contatto con una parete conduttrice. Corpo B in equilibrio termico con lo stesso corpo C. Poiché sia A che B sono in equilibrio con lo stesso stato del sistema C allora anche A e B sono in equilibrio.

Allora A è in equilibrio con B.

Allora posso usare il corpo C come strumento per verificare se A e B sono in equilibrio termico tra di loro, quindi il corpo C lo chiamiamo termoscopio (o termometro) uno strumento per verificare se due corpi sono in equilibrio termico.

Ora iniziano le considerazioni che ci permettono di definire la temperatura.

Considero il sistema A caratterizzato da x e y , e il sistema B con x' e y' .



Consideriamo lo stato 1 di A, caratterizzato da x_1 e y_1 empiricamente troviamo uno stato 1' di B che è in equilibrio termico con lo stato 1 di A.

Poi, se cambio x' del sistema B, sempre empiricamente posso trovare un altro stato di B in equilibrio termico con lo stato 1 di A \rightarrow ho una specie di serie infinita di punti tutti in equilibrio termico con lo stesso stato 1 di A e sono anche in equilibrio termico tra di loro.

Questa curva è una curva isoterma di B, cioè costituita da punti tutti in equilibrio con lo stato 1 di A, e che quindi per il principio zero sono tutti in equilibrio termico anche tra di loro (poiché sono tutti in equilibrio termico con il termoscopio rappresentato dal punto 1 in A).

Facendo il ragionamento opposto per A rispetto al punto 1' di B \rightarrow trovo un numero infinito di punti di A, tutti in equilibrio termico con lo stato 1' di B, e quindi sono in equilibrio termico tra di loro per il principio zero della termodinamica; allora costituiscono l'isoterma di A che corrisponde all'isoterma verde di B.

L'isoterma di A e l'isoterma di B sono corrispondenti.

Di queste isoterme corrispondenti ce ne sono una quantità infinita per il sistema A e per il sistema B.

Ora decido qual è il sistema di riferimento e posso scegliere il sistema A come termoscopio. Allora la curva rossa rappresenta l'isotermicità, che è una funzione sia di x che di y e che quindi dipende dalle caratteristiche fisiche del solido che ho scelto come termoscopio.

$\vartheta_A = f(x, y)$ questa isoterma è la temperatura empirica del sistema A.

x e y sono le variabili (della temperatura empirica) termometriche che individuano l'isotermicità, ovvero la temperatura empirica del sistema A.

Supponiamo che y sia costante (per ridurre le variabili) $\rightarrow \vartheta_A = f'(x)$ questo mi dà sempre una infinità di punti e una infinità di curve che si trovano però sulla y costante.

Per questa funzione f' il sistema internazionale sceglie una funzione lineare ax con a costante che ancora non conosco.

$$\vartheta_A = f'(x) = ax = T_A$$

Si può dimostrare che la **temperatura empirica** ϑ_A è anche uguale alla **temperatura termodinamica** T_A (non verrà chiesta all'esame).

Allora la scala di temperatura internazionale assume T termodinamica proporzionale alla variabile termometrica x (tramite la costante a) $\rightarrow T_A = ax$

Oss: nella pratica x può essere il volume se sono a pressione costante, o viceversa; oppure x è la lunghezza nella scala graduata del termometro a mercurio (dove a p costante misuro la variazione di volume come variazione di lunghezza).

Scelta la scala, poi il S.i. sceglie il punto fisso come punto triplo dell'acqua!

Quindi il sistema internazionale stabilisce che la temperatura del punto triplo dell'acqua è uguale ad un certo valore.

Punto triplo dell'acqua: è lo stato raggiunto dall'acqua che ha in equilibrio le tre fasi, solido, liquido e aeriforme, a pressione molto bassa.

Secondo il sistema internazionale la temperatura del punto fisso scelto, cioè del punto triplo dell'acqua, è 273,16 K, temperatura che misuriamo quando prendiamo il termometro e lo mettiamo a contatto con il punto triplo dell'acqua, che inoltre è uguale a ax_T :

$$T_T = 273,16 \text{ K} = ax_T$$

$x_T \rightarrow$ lunghezza del termoscopio quando lo metto a contatto con il punto triplo.

Con il termoscopio misuro un'altra temperatura di un altro corpo che mi da una diversa lettura x, cioè $T = ax$.

Poi ne faccio il rapporto $T = 273,16 \frac{x}{x_T}$ allora scompare a!

Così abbiamo definito la scala di temperatura internazionale del punto triplo.

Per decenni si sono usati molti altri punti fissi, quindi nella definizione di questa temperatura è necessario che la nuova scala coincida con la vecchia scala nei punti fissi.

Punto fisso del ghiaccio: alla pressione atmosferica abbiamo acqua e ghiaccio in un recipiente, finchè acqua e ghiaccio sono in equilibrio sono in presenza del punto fisso del ghiaccio. Equilibrio tra acqua e ghiaccio.

Punto fisso del vapore: quando l'acqua bolle esce il vapore; alla pressione atmosferica, la temperatura del vapore che esce la chiamo punto fisso del vapore.

$$T_g = ax_g \text{ e } T_v = ax_v$$

Con x_g e x_v variabili termometriche che leggo quando metto il termoscopio in una e nell'altra situazione.

Allora per eliminare a faccio la differenza:

$$T_v - T_g = a(x_v - x_g) \Rightarrow \frac{T}{T_v - T_g} = \frac{x}{x_v - x_g}$$

Quindi il valore della temperatura dipende dai gradi di differenza tra T_v e T_g .

Oss. Si usa la temperatura centigrada perché $T_v - T_g = 100$. Mentre, la Fahrenheit ha $T_v - T_g = 180$.

Allora per far tornare uguali il valore del ghiaccio e del vapore in scala centigrada, si assumeva che:

$$T_g = 0 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ e } T_v = 100 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Il sistema internazionale dopo aver definito i gradi Kelvin, definisce la scala Celsius:

$$T(^{\circ}\text{C}) = T(K) - 273,15$$

In questo modo torna lo 0 °C al punto del ghiaccio, i 100 °C al punto del vapore e 0,01 °C al punto triplo dell'acqua.

Dopo aver definito il lavoro e la temperatura definiamo il calore.

Calore

È l'interazione tra il sistema termodinamico e l'esterno, che avviene a causa di una differenza di temperatura, attraverso il contorno (tanto all'interno c'è equilibrio e non mi interessa).

Questa è una definizione generale, vedremo poi quella operativa.

Convenzione termodinamica: il calore è POSITIVO quando è assorbito dal sistema, cioè va dall'esterno all'interno del sistema. Convenzione opposta a quella del lavoro.

Sorgente di calore (o sorgente termica).

È un corpo con una massa infinitamente grande, ovvero un corpo con una capacità termica infinita, tale che possa scambiare calore senza cambiare temperatura.

29-09.-21

Primo principio della termodinamica

Capitolo 3 del libro.

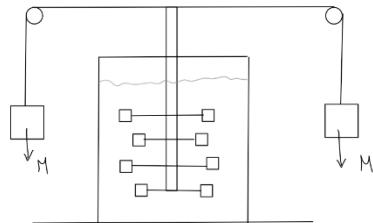
Il principio di conservazione dell'energia è stato formulato alla metà dell'Ottocento e la formulazione in termini di conservazione dell'energia è dovuta a Mayer. Raccontiamo l'evoluzione degli esperimenti da cui Mayer formulò il primo principio che è stato scoperto dopo il secondo principio.

Nella termodinamica classica si descrive in maniera empirica.

È stato stabilito in seguito agli esperimenti di Joule → a metà dell'800, Mayer formulò il principio di conservazione dell'energia.

Esperienza di Joule

Recipiente che contiene un miscuglio di acqua in equilibrio con ghiaccio, si immerge un albero rotante con delle palette. Siamo alla temperatura di 0 Celsius. L'albero è messo in movimento da fili attaccati ad un peso: MULINELLO DI ROWLANDS (i pesi abbassandosi fanno ruotare l'albero). Misurando la massa di ghiaccio abbiamo un'idea che c'è una certa massa di ghiaccio alla temperatura di 0 Celsius.



1° fase: all'inizio c'è acqua in equilibrio con una certa quantità di ghiaccio, con i pesi alzati.

Poi, si abbassano i pesi fino al tavolo, l'albero ruota all'interno della miscela di acqua e ghiaccio allora si verifica lo scioglimento di una certa quantità di ghiaccio.

Chiaramente del lavoro è entrato nel sistema poiché dall'esterno, attraverso la rotazione, si ha avuto l'effetto dello scioglimento del ghiaccio.

2° fase:

Poi con i pesi abbassati si sottrae calore dal recipiente e si scambia calore fino a che non si è riformata la massa di ghiaccio che c'era all'inizio della prima fase prima dell'abbassamento dei pesi.

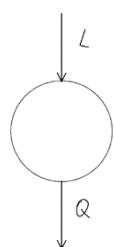
Da questa esperienza si formula il 1° Principio della Termodinamica.

Attraverso l'albero che ruota si ha uno scambio di lavoro e questo è quello che avviene nella prima fase, nella seconda fase invece viene sottratto calore al sistema termodinamico.

Sistema termodinamico (sistema in esame) = acqua + ghiaccio → sistema CHIUSO (che non scambia massa)

Allora ha compiuto una trasformazione ciclica poiché il sistema torna nello stato iniziale.

Durante il ciclo è stato ceduto lavoro al sistema dall'esterno verso il sistema (1° fase), quindi negativo poiché entrante; poi è stato sottratto calore dal sistema (2° fase), quindi positivo poiché uscente.



Il primo principio della termodinamica stabilisce che il lavoro scambiato in una trasformazione termodinamica ciclica di un sistema chiuso è uguale al calore totale scambiato:

$$L = Q$$

Osservazione:

Più precisamente, tenendo conto delle convenzioni termodinamiche di L e di Q , dovremmo scrivere:

$$-|L| = -|Q|,$$

ma essendo un'uguaglianza possiamo scrivere $L = Q$, senza specificare se positivi o negativi poiché possono essere sia positivi che negativi.

N.B.

Questo fatto di cambiare il segno ha qualche controindicazione dal punto di vista del 2° principio della termodinamica.

Per il Secondo Principio del Termodinamica è possibile invertire il segno del calore e del lavoro?? Risponderemo più avanti.

Comunque per ora il primo principio è : $L = Q$

Generalizzando possiamo anche scrivere (integrale ciclico perché la trasformazione è ciclica):

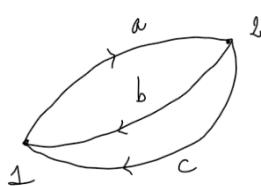
$$\oint dL = \oint dQ \Rightarrow \oint (dQ - dL) = 0 \Rightarrow \oint dE = 0$$

Nel caso in cui ci siano una serie infinitesima di scambi di calore dQ e di lavoro dL . Se l'integrale ciclico di una grandezza è pari a zero allora la grandezza è una **funzione di stato**.

Grandezza funzione di stato: $dQ - dL = dE$ **Energia Totale**

Ho definito l'energia totale a partire dal 1° principio della termodinamica e posso affermare che:

Se attribuisco al sistema una funzione energia totale, quando esso compie una trasformazione ciclica, ritorna nello stesso stato di energia totale iniziale.



Possiamo definire la grandezza energia totale anche in maniera finita.

Immaginiamo che il sistema vada dallo stato 1 allo stato 2 attraverso la trasformazione **a** e poi torna a 2 con **b**. Immaginiamo che il sistema possa tornare allo stato iniziale anche con un'altra trasformazione **c**.

In base alla formulazione finita del 1° principio, la sommatoria dei calori scambiati deve essere uguale alla sommatoria dei lavori totali:

- Per la trasformazione ciclica 1-a-2-b-1:

$$Q_a + Q_b = L_a + L_b \rightarrow Q_a - L_a = L_b - Q_b$$

- Per la trasformazione ciclica 1-a-2-c-1:

$$Q_a + Q_c = L_a + L_c \rightarrow Q_a - L_a = L_c - Q_c$$

Allora:

$$Q_b - L_b = Q_c - L_c$$

Le trasformazioni **b** e **c** sono entrambe trasformazioni che vanno dallo stato 2 allo stato 1 allora la differenza tra Q ed L non dipende dalla trasformazione **b** o **c** ma dipende solo dagli stati iniziali e finali. Allora in termini finiti posso scrivere:

$$Q - L = \Delta E$$

Le grandezze funzioni di stato sono definite a meno di una costante, cioè è definito il Δ (è definita come differenza) e non la costante in sé, che invece può essere definita a piacere.

Allora definiamo la costante attraverso la definizione dell'energia totale in uno stato di riferimento:

$\Delta E = E - E_0$, dove lo stato di riferimento deve essere definito dalla sua temperatura, pressione e volume specifico e stabilendo quanto vale **E_0 nello stato di riferimento zero** (di solito si assume $E_0 = 0$)

Definizione operativa del calore

Vogliamo misurare il calore. Come?

A seguito dell'esperienza di Joule abbiamo trovato che: $L = Q$

Allora il calore si misura come il lavoro scambiato da un sistema in un'esperienza alla Joule, cioè da un sistema che compie una trasformazione ciclica.

Di conseguenza, poiché L si misura in Joule, anche Q si misura in Joule.

Il primo principio è servito per definire la nuova grandezza Energia totale E.

Termodinamica dal punto di vista analitico

La cosa straordinaria della termodinamica è che le grandezze funzioni di stato si trattano analiticamente come se fossero delle funzioni analitiche, se ne fanno i differenziali esatti e le derivate parziali, e si trova che queste derivate parziali hanno un significato fisico e si possono misurare, allora possiamo parlare di interdipendenza tra analisi e termodinamica.

Esiste la funzione termodinamica E che suppongo sia funzione di n variabili x_i :

$$E = E(x_i)_n$$

Che suddividiamo in variabili esterne (che si riferiscono allo stato del sistema rispetto all'esterno e sono la velocità e la quota del baricentro) e in variabili interne (che si riferiscono allo stato del sistema all'interno quindi pressione, volume specifico e temperatura):

$$E = E[(\text{interne}), (\text{esterne})] = E_i + E_e$$

In realtà è meglio dire che $\Delta E = \Delta E_i + \Delta E_e$,

cioè la variazione di energia totale è pari alla variazione dell'energia rispetto alle variabili che determinano lo stato interno del sistema più la variazione dell'energia totale rispetto alle variabili esterne al sistema.

Poiché abbiamo supposto di essere all'equilibrio (cioè stesso volume, stessa pressione e stessa temperatura), vogliamo riferire tutto rispetto al baricentro. Allora le **variabili esterne** sono:

- Velocità del baricentro rispetto ad un sistema di riferimento fermo;
- Quota del baricentro rispetto ad un sistema di riferimento scelto;

$$\text{allora: } \Delta E_e = \Delta E_w + \Delta E_z = \Delta E_c + \Delta E_p$$

dove ΔE_c è l'energia cinetica e ΔE_p è l'energia potenziale. ΔE_w variazione dell'energia totale legata alla velocità del baricentro e ΔE_z variazione dell'energia totale legata alla quota del baricentro.

Invece, le **variabili interne** le dividiamo in due categorie:

- Variabili termodinamiche: ΔE è in funzione della pressione p del volume specifico v e della temperatura T ; (non ci sono pedici)
- Componente elettrochimica dell'energia totale: ΔE è in funzione delle x_i reazioni chimiche e dei fenomeni elettrici o termoelettrici.

$$\text{Allora } \Delta E_i = \Delta E(p, v, T) + \Delta E(x_i, el) = \Delta u + \Delta u_x$$

Dove $\Delta E(p, v, T)$ è Δu l'energia interna termodinamica e Δu_x con x grado di avanzamento della reazione chimica è la variazione di energia interna di origine elettrochimica.

N.B.: per il momento supponiamo che non ci siano reazioni chimiche né fenomeni elettrochimici $\Delta u_x = 0$.

Per ora siamo giunti alla seguente espressione del 1° principio:

$$Q - L = \Delta E = \Delta u + \Delta E_c + \Delta E_p$$

N.B.: abbiamo considerato le lettere maiuscole poiché sono grandezze estensive, ma poiché abbiamo un sistema chiuso e la massa M è costante, possiamo dividere ed ottenere le grandezze intensive. Sistema chiuso che compie trasformazioni aperte, abbiamo generalizzato il primo principio ad un sistema chiuso che compie trasformazioni aperte e non più cicliche.

Calcoliamo ΔE_p ;

Abbiamo una massa M sul tavolo e la solleviamo fino ad un'altezza z; per sollevare un peso, secondo la definizione termodinamica, si deve compiere un lavoro di sollevamento.

Scriviamo il 1° principio della termodinamica:

- $Q = 0$ in questa trasformazione;
- $L \neq 0$ perché è stato sollevato un peso, è stato compiuto lavoro dall'esterno;
- $\Delta u = 0$ poiché la variazione di energia interna è legata a p, v, T e queste rimangono pressoché costanti;
- $\Delta u_x = 0$ perché non cambiano le variabili chimiche;
- $\Delta E_c = 0$ poiché era fermo ed è rimasto fermo;
- $\Delta E_p = Mg\Delta z$ poichè è cambiata la quota del baricentro;

allora $-L = Mg\Delta z \rightarrow L = -Mg\Delta z$

il lavoro è negativo poiché il lavoro è stato fatto dall'esterno sul sistema.

Se dividiamo per la massa otteniamo la grandezza intensiva: $l = -g\Delta z$

Se consideriamo le quantità infinitesime: $dl = -g dz$

Calcoliamo ΔE_c ;

Mettiamo in movimento un corpo di massa M imprimendo una forza, allora da velocità nulla ($w = 0$) raggiunge la velocità w.

- $Q = 0$ in questa trasformazione, non c'è scambio di calore;
- $L \neq 0$ perché la forza F compie lavoro;
- $\Delta u = 0$ poiché immagino che p, v, T rimangono costanti;
- $\Delta u_x = 0$ perché non cambiano le variabili chimiche, non ci sono reazioni chimiche;
- $\Delta E_c \neq 0$ poiché cambia la velocità;
- $\Delta E_p = 0$ poiché rimane alla stessa quota;



allora $-L = \Delta E_c$

Per comodità passiamo alle quantità infinitesime e calcoliamo il lavoro necessario ad imprimere una velocità w:

$$dL = -F dx = -Ma dx = -M \frac{dw}{dt} dx = -M \frac{dw}{dx} \frac{dx}{dt} dx = -Mw dw = -M \frac{dw^2}{2}$$

$$\text{poiché: } d(w \cdot w) = w \cdot dw + dw \cdot w = 2w dw \Rightarrow w dw = \frac{d(w^2)}{2}$$

di nuovo il lavoro è negativo perché è fatto dall'esterno sul sistema.

$$L = -M \frac{\Delta w^2}{2}$$

Se dividiamo per la massa otteniamo la grandezza intensiva e se consideriamo le quantità infinitesime ottieniamo anche:

$$l = -\frac{\Delta w^2}{2} \quad \text{e} \quad dl = -\frac{dw^2}{2}$$

Passando alle quantità intensive, dividendo per la massa scriviamo il primo principio in termini di unità di massa:

$$q - l = \Delta u + \Delta u_x + \Delta E_c + \Delta E_p$$

- $q - l = \Delta u + \Delta u_x + \frac{\Delta w^2}{2} + g \Delta z \quad (1)$

In termini differenziali (e noi la scriveremo sempre in termini differenziali), cioè con quantità infinitesime:

- $dq - dl = du + du_x + \frac{dw^2}{2} + g dz \quad (2) \text{ IMPORTANTE}$

Oss.

Passando dall'espressione $Q = L$ del 1° principio della termodinamica all'espressione $Q - L = \Delta E$, siamo passati dal considerare una trasformazione ciclica ad una trasformazione aperta in cui $\Delta E \neq 0$, mentre per la trasformazione ciclica $\Delta E = 0$.

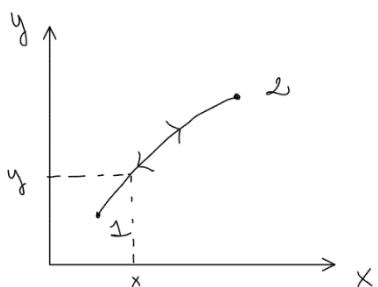
Di conseguenza, le espressioni (1) e (2) ottenute sono una generalizzazione del 1° principio della termodinamica per le trasformazioni cicliche ($Q = L$) estesa alle trasformazioni aperte.



Trasformazioni termodinamiche

Si rappresenta in un piano xy e si rappresenta come una curva che va da un punto ad un altro.

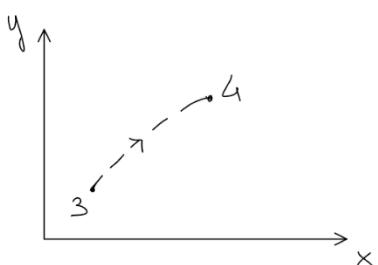
- Reversibili: quando la trasformazione può avvenire nei due versi



Si indica graficamente con una linea continua, così che in ogni punto il sistema termodinamico è in uno stato di equilibrio caratterizzato dalle variabili termodinamiche x e y ; la successione di questi stati di equilibrio fa passare da 1 a 2 e viceversa.

Successione di stati di equilibrio;

- Irreversibile: quando la trasformazione può avvenire solo in un verso

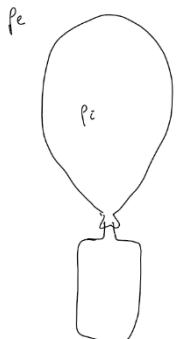


Si indica graficamente con una linea tratteggiata (meglio ancora con una linea retta tratteggiata) poiché non è una successione di stati di equilibrio ma lo sono solo lo stato iniziale (3) e lo stato finale (4). I punti della linea tratteggiata non sono stati di equilibrio del sistema termodinamico.

La termodinamica non rappresenta la realtà ma rappresenta lo stato limite della realtà. Nella realtà non esistono trasformazioni REVERSIBILI, sono tutte irreversibili. Per la termodinamica le trasformazioni reversibili sono il limite delle trasformazioni irreversibili. Quello che possiamo fare è diminuire le irreversibilità per avvicinarci alle trasformazioni reversibili.

Dal punto di vista della termodinamica si deve stabilire quali sono le **condizioni necessarie e sufficienti per avere trasformazioni reversibili**:

- Sistema in equilibrio termico o in equilibrio al suo interno;
- $p_i = p_e$;
- $T_i = T_e$;
- assenza di attriti



Osservazioni:

se $p_e > p_i$ il palloncino si contrarrebbe, mentre se $p_e < p_i$ il palloncino continuerebbe ad espandersi.

Però deve essere possibile indifferentemente sia l'espansione che la compressione allora deve essere $p_i = p_e$ altrimenti avviene una sola delle due condizioni. La condizione per avere la trasformazione reversibile è l'uguaglianza delle pressioni.

Nella realtà maggiore è la differenza di pressione e maggiore sarà l'irreversibilità. Questa condizione ricorda l'uguaglianza dei lavori interni ed esterni.

Quando il palloncino viene gonfiato la sua parete perde spessore perché dilata il materiale di cui è costituito il palloncino. L'attrito tenderebbe a far tornare lo spessore a quello iniziale, di conseguenza non sarebbe più indifferente l'espansione o la contrazione poiché prevarrebbe la contrazione → l'attrito è analogo alla differenza di pressione. Se voglio espandere faccio lavoro contro l'attrito, devo cercare di diminuirlo senza pensare di poterlo eliminare completamente.

L'unica condizione per cui è indifferente l'espansione o la contrazione è l'assenza di attriti.

Per dimostrare $T_i = T_e$ riprendiamo il 1° principio della termodinamica:

$$dq - dl = du + d\mu_x + de_c + de_p$$

Compire una trasformazione di espansione equivale ad andare da 1 a 2, mentre nella compressione si va da 2 a 1. A destra ci sono variazioni di funzioni di stato che dipendono solo dallo stato iniziale e finale.

Nell'espansione tutti i termini di destra aumentano, mentre nella compressione diminuiscono allora tutti i termini di destra devono potersi invertire di segno e questo è possibile.

Se si inverte il segno dei termini di destra deve invertirsi anche a sinistra.

Il termine di lavoro $dl = p dv$ ammette il fatto di poter essere negativo o positivo, che se fatto o ricevuto è semplicemente uguale e contrario.

Infine, per invertire il segno dello scambio di calore dq dobbiamo avere $T_i = T_e$, poiché il calore va sempre da dove la temperatura è maggiore a dove è minore; quindi, se avessi che $T_i > T_e$ sarebbe possibile solo uno scambio di calore dall'interno verso l'esterno. Ragionamento simile a quello della pressione. Affinché si possa invertire il segno di dq le temperature devono essere uguali.

Le condizioni della reversibilità sono quelle citate sopra, uguali a quelle dell'uguaglianza tra il lavoro interno ed esterno.

- Trasformazioni ADIABATICHE:
 $Q = 0$ (calore scambiato nullo)
- Trasformazioni ISOCORE
 $L = 0$ (le chiameremo per il momento a lavoro nullo)
- Trasformazioni ISOBARE
 $p = \text{cost.}$
- Trasformazioni ISOTERME
 $T = \text{cost.}$

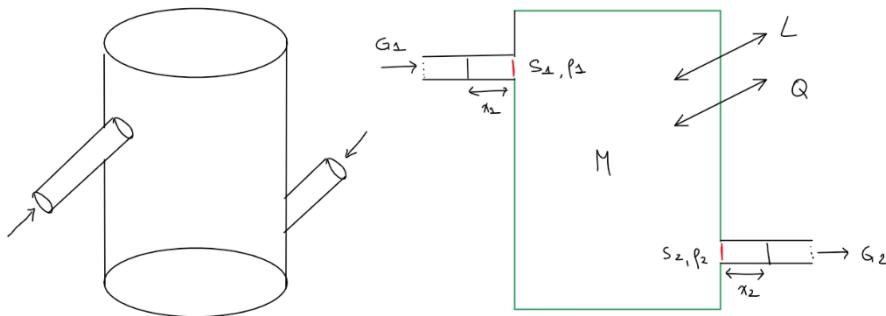
Osservazione:

La termodinamica non studia quello che avviene, ma dice quali sono le condizioni affinché le cose avvengano nel modo migliore, cioè in maniera reversibile.

Sapendo quanto si differenzia la trasformazione reale irreversibile rispetto alle condizioni ideali, posso valutare quanto si possono migliorare le prestazioni che otteniamo da un certo sistema termodinamico (lavoro, calore, ...)

Sistemi aperti

Un sistema aperto è un sistema termodinamico in cui nel contorno ci sono delle aperture. Consideriamo un recipiente cilindrico con un tubo in ingresso in cui entra una certa massa di liquido e un tubo di uscita.



M : massa di liquido interna al sistema.

In verde è rappresentato il contorno fisso (il contorno fisico del contenitore), in rosso il contorno mobile attraverso cui passa il fluido in ingresso e in uscita attraverso le sezioni S_1 e S_2 .

G_1 e G_2 sono la portata di ingresso attraverso il tubo di ingresso e di uscita attraverso il tubo di uscita.

Attraverso il contorno fisso si scambia calore Q positivo o negativo e lavoro L positivo o negativo. Attraverso il contorno mobile passa il fluido.

Hip: **Regime Stazionario**, tutte le variabili sono costanti nel tempo allora anche la massa M di fluido all'interno deve essere costante allora intuitivamente le due portate di ingresso e uscita devono essere uguali:

$G_1 = G_2$, bilancio di massa. Il primo bilancio che si fa è il bilancio di massa.

Verifichiamolo;

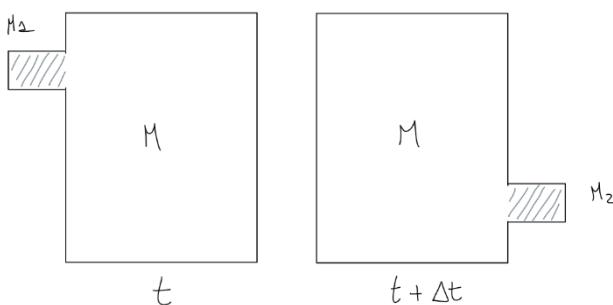
Al tempo t il fluido è M (all'interno del contorno rigido) + M_1 (a x_1 dal contorno mobile).

Al tempo $t + \Delta t$ il fluido è M (all'interno del contorno rigido) + M_2 (ad x_2 dal contorno mobile), poiché nell'intervallo di tempo Δt tutto il fluido M_1 è entrato ed è uscito il fluido M_2

In regime stazionario la massa rimane costante: $M_t = M_{t+\Delta t} \rightarrow M_1 + M = M_2 + M \Rightarrow M_1 = M_2$

Da cui:

$$G_1 \Delta t = G_2 \Delta t \Rightarrow G_1 = G_2$$



Dopo aver fatto il bilancio di massa si passa al bilancio di energia.

Bilancio di energia

1° principio della termodinamica:

$$q - l = \Delta u + \cancel{\Delta u_x} + \frac{\Delta w^2}{2} + g \Delta z \quad \text{e lo scriviamo per unità di massa.}$$

- q è il calore scambiato a causa di una differenza di temperatura tra sistema termodinamico e l'esterno. Trascuriamo il calore scambiato attraverso il contorno mobile rispetto al calore scambiato attraverso al contorno fisso, allora \exists solo q_f .

- l : esiste un lavoro scambiato attraverso il contorno fisso l_f ed esiste anche un lavoro scambiato attraverso il contorno mobile di ingresso l_1 e il lavoro scambiato attraverso l'uscita l_2 , lavoro per l'introduzione e per l'estrazione del fluido.

(facendo riferimento alla figura in alto di pag. 26) All'uscita, nell'intervallo di tempo Δt il contorno mobile S_2 si sposta di x_2 , quindi il sistema si espande verso l'esterno allora si produce lavoro positivo di espansione (o estrazione).

$$L_2 = p_2 S_2 x_2 = p_2 V_2 = \rho_2 v_2 M_2 \rightarrow l_2 = \frac{L_2}{M_2} = p_2 v_2 > 0 \quad \text{lavoro specifico per l'estrazione}$$

È positivo perché lo fa il fluido dall'interno verso l'esterno.

Analogamente, all'ingresso, si produce lavoro negativo poiché il sistema si contrae verso l'interno:

$$l_1 = -p_1 v_1 < 0$$

$$\text{Allora } q - l_f - p_2 v_2 + p_1 v_1 = \dots$$

Vedo ora i termini a destra;

- Δu : variazione di energia interna tra l'istante t e l'istante $t + \Delta t$.
 $\Delta u = u(M) + u(M_2) - u(M) - u(M_1) = u_2 - u_1$
Dove $u(M) + u(M_2) = u(M_{t+\Delta t})$ e $u(M) + u(M_1) = u(M_t)$
- $\Delta e_c = e_c(M) + e_c(M_2) - e_c(M) - e_c(M_1) = e_{c_2} - e_{c_1}$
- Idem per $\Delta e_p = e_{p_2} - e_{p_1}$

Allora:

$$q - l_f - p_2 v_2 + p_1 v_1 = u_2 - u_1 + e_{c_2} - e_{c_1} + e_{p_2} - e_{p_1}$$

$$q - l_f = (u_2 + p_2 v_2) - (u_1 + p_1 v_1) + e_{c_2} - e_{c_1} + e_{p_2} - e_{p_1}$$

Questa sopra è l'equazione del 1° principio della termodinamica applicato ad un sistema aperto con una corrente entrante ed una uscente. Questa si applica ai sistemi aperti, mentre l'altra importante formulazione si applica ai sistemi chiusi. Tra parentesi compare una nuova grandezza che viene chiamata ENTALPIA.

Entalpia

Definiamo una nuova grandezza termodinamica (dipendente):

$$h = u + pv \quad (\text{definizione analitica})$$

È la somma delle variabili termodinamiche di stato, dove p e v sono variabili indipendenti e u è l'energia interna allora è una grandezza **funzione di stato**.

1° principio della termodinamica per sistemi aperti:

$$q - l_f = \Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p$$

Osservazione;

Al posto di Δu è presente Δh rispetto all'espressione per i sistemi chiusi.

Inoltre, il lavoro l_f è solo quello attraverso il contorno fisso perché $p_2 v_2 - p_1 v_1$ è il lavoro perso per l'introduzione e l'estrazione di fluido.

In termini differenziali, cioè con quantità infinitesime:

$$dq - dl_f = dh + de_c + de_p$$

Definizione operativa di entalpia.

Vogliamo misurare l'entalpia.

Allora consideriamo un sistema aperto (ad esempio un tubo con un fluido che scorre) e si fa in modo che:

- La variazione di energia cinetica sia nulla (prendendo le sezioni uguali): $de_c = 0$
- La variazione di energia potenziale sia nulla (mettendo il tubo in orizzontale): $de_p = 0$
- Lo scambio di lavoro sia nullo (non mettendo degli scambiatori di lavoro): $dl_f = 0$

Allora $dq = dh$.

Quindi si definisce l'entalpia come calore scambiato in una trasformazione compiuta da un sistema aperto, dove non è presente lavoro e non ci sono variazioni di energia cinetica e di energia potenziale.

Infine, riprendendo la definizione analitica dell'entalpia, possiamo differenziare:

$$dh = du + p dv + v dp$$

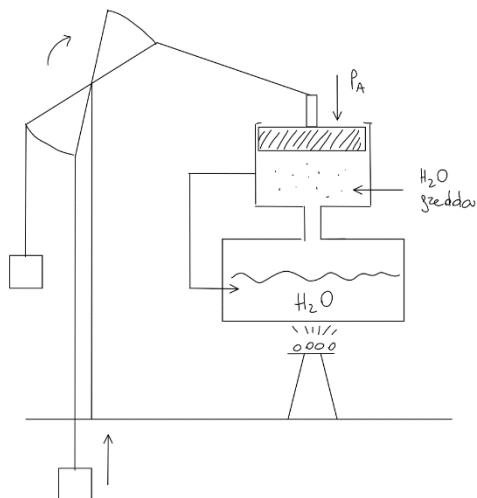
Secondo principio della termodinamica

Capitolo 5 del libro.

Abbiamo visto il primo principio partendo dall'esperienza di Joule e poi abbiamo generalizzato ai sistemi aperti.

Il secondo principio è stato originariamente formulato prima del primo principio all'inizio dell'Ottocento. Questo principio era stata una problematica nata dopo che nel 700 erano nate le macchine che sostituivano il lavoro animale.

Macchina di Newcomen (1712)



La prima macchina che è stata utilizzata per sollevare l'acqua dalle miniere è la macchina di Newcomen.

Abbiamo a sinistra un secchio pieno di acqua che va sollevato, quindi bisogna dargli lavoro. Una cisterna di acqua viene scaldata dal carbone bruciato sul braciere.

Questa vaporizza e il vapore entra in un sistema cilindro-pistone dove all'interno c'è acqua allo stato di vapore e all'esterno c'è la pressione atmosferica.

Si fa entrare acqua fredda dall'esterno, la quale provoca la condensazione improvvisa del vapore con abbassamento di pressione nel cilindro.

La fase utile alla macchina di Newcomen è quella in cui a seguito della diminuzione della pressione all'interno del cilindro, il pistone scende allora di conseguenza il bilanciere solleva il secchio di acqua.

Secondo la definizione termodinamica di lavoro si compie lavoro positivo.

Dal punto di vista ingegneristico interessa quanto carbone si consuma e quanta acqua si riesce a sollevare.

N.B.: Il sistema acqua vapore non è un sistema chiuso perché viene fatta entrare acqua.

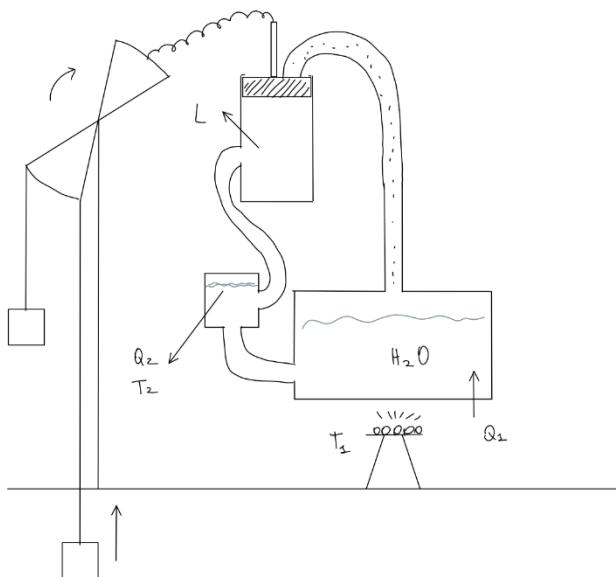
Definiamo il rendimento della macchina come il rapporto tra l'acqua sollevata e il carbone bruciato:

$$\eta = \frac{H_2O sollevata}{carbone bruciato} = \frac{\text{ciò che si ottiene}}{\text{ciò che si spende}}$$

Il rendimento della macchina di Newcomen in termini percentuali è circa 3 - 4 %

È stata utilizzata per diverso tempo, ora però la macchina utilizzata è la macchina di Watt

Macchina di Watt (1788)



76 anni dopo Watt mise a punto una nuova macchina per sostituire la macchina di Newcomen.

Una cisterna di acqua viene scaldata dal carbone bruciato sul braciere.

L'acqua vaporizza e il vapore entra in un sistema cilindro-pistone andando ad agire dall'alto sulla parte superiore del pistone.

Quindi, il pistone scende quando arriva il vapore ad alta pressione ed alta temperatura.

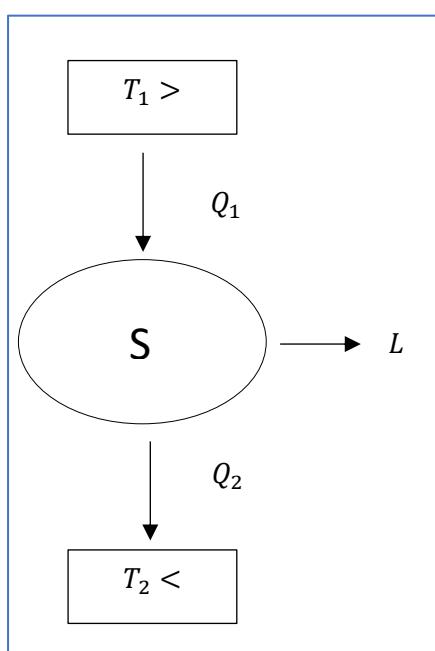
Allora di nuovo la fase utile alla macchina di Watt è quella in cui il pistone scende e tramite il bilanciere attaccato al pistone si solleva il secchio di acqua dalla miniera.

Allora si compie lavoro meccanico positivo.

Poi, dopo aver spinto il pistone in basso il vapore viene recuperato e mandato in un condensatore dove raffreddando il vapore riotteniamo acqua che viene rimandata all'interno della cisterna.

Sistema termodinamico acqua + vapore è un sistema chiuso perché non c'è scambio di massa con l'esterno! (c'è solo scambio di calore e di lavoro)

- Scambio di calore: la fiamma del carbone ha temperatura T_1 e quindi scalda l'acqua della cisterna che è a temperatura inferiore → scambio di calore Q_1 entrante nel sistema termodinamico (positivo).
- Scambio di lavoro: il pistone si abbassa e solleva il secchio tramite il bilanciere → scambio di lavoro L uscente dal sistema termodinamico.
- Scambio di calore: il vapore viene ricondensato raffreddando, cioè fornendo una temperatura T_2 inferiore alla temperatura del vapore → scambio di calore Q_2 uscente dal sistema termodinamico (negativo).



In conclusione, dal punto di vista termodinamico possiamo schematizzarlo come rappresentato sulla sinistra.

La sorgente di temperatura $T_1 (> T_2)$ cede una certa quantità di calore Q_1 all'acqua; poi è stato prodotto un lavoro L ; infine, lo scambio di calore Q_2 avviene con una sorgente a temperatura $T_2 (< T_1)$, assorbendo calore.

Allora questo è lo schema termodinamico della macchina di Watt.

La macchina di Watt porta ad un aumento del rendimento!

A parità di acqua sollevata si consuma meno carbone rispetto alla macchina di Newcomen.

Questo fu il punto di partenza del ragionamento di Carnot.

Questo schema rappresenta la produzione di lavoro grazie a due scambi di calore.

$$L = Q_1 - Q_2$$

Q_1 positivo perché assorbito al sistema e Q_2 negativo perché ceduto.

Abbiamo detto che il rendimento aumenta, ma esiste un limite superiore al rendimento?

$$\eta_{max} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Conclusioni;

con il 2° principio della termodinamica si definisce per le macchine motrici (cioè che producono lavoro positivo) termiche il limite superiore del rendimento, che è proprio il rendimento formulato da Carnot.

Queste macchine motrici termiche sono schematizzate come sopra.

Macchina di Watt sistema chiuso quindi si può fare uno schema.

La macchina di Watt portava ad un aumento di rendimento, si spendeva meno carbone, la problematica dell'aumento del rendimento fu presa in considerazione da Carnot.

Ragionamenti di Carnot;

Per queste macchine termiche che hanno due scambi di calore quale può essere il rendimento massimo che si può ottenere?

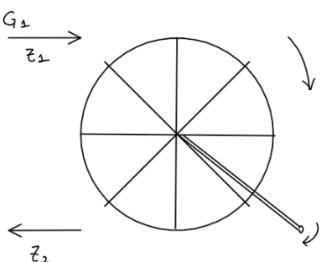
Arrivò a dire che il rendimento massimo dipende solo dalle temperature delle due sorgenti $\eta_{max} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

Vediamo il ragionamento che condusse Carnot a formulare questo principio.

Carnot sfruttò il principio di similitudine che permette di applicare gli stessi principi noti per un certo fenomeno che è il funzionamento del mulino ad acqua, simile al nuovo fenomeno da studiare (la macchina di Watt) e di applicarli proprio per studiare il fenomeno nuovo.

Carnot fece la similitudine tra un mulino ad acqua e la macchina di Watt.

Il mulino ad acqua è fatto da una ruota con delle pale che ricevono una certa portata di acqua G ad una certa quota z_1 ; la ruota gira poiché l'acqua sbatte contro le pale, producendo la rotazione dell'albero motore.



Poi l'acqua viene scaricata alla quota z_2 e va via.

Allora si produce lavoro meccanico attraverso il flusso di acqua che scorre passando da un livello superiore ad uno minore. Il passaggio dell'acqua dalla quota superiore dove arriva G_1 di acqua esce a livello inferiore e se siamo a regime stazionario la portata dell'acqua in uscita è uguale a quella d'entrata. Allo stesso tempo si produce lavoro che è dato dalla rotazione dell'albero.

Carnot fece il parallelo tra le quantità in gioco nel mulino ad acqua e le quantità in gioco nella macchina di Watt:

- Il lavoro L è lo stesso poiché produce in entrambi i casi una rotazione di un albero;
- Portata $G \Leftrightarrow$ calore Q (che entra ed esce nella macchina di Watt): come la macchina di Watt scambia calore, il mulino ad acqua muove una portata di acqua G ;
- Quota $z \Leftrightarrow$ temperatura T : come il calore viene da una sorgente a temperatura T_1 maggiore, anche l'acqua entra da una quota maggiore z_1 ; poi il calore esce verso una sorgente di temperatura T_2 minore, come l'acqua esce da una quota minore z_2 .

N.B.: in queste similitudini di Carnot c'era un **errore** legato ad un concetto filosofico dell'epoca secondo cui tutti i fenomeni erano dei fluidi e il vuoto non esisteva (ma esisteva il fluido etere). Non andava bene il parallelo tra la portata e il calore.

All'epoca il calore era considerato un fluido calorico che scorreva da corpi a temperatura maggiore a corpi a temperatura minore. La formulazione era sbagliata perché partiva dal concetto di fluido calorico.

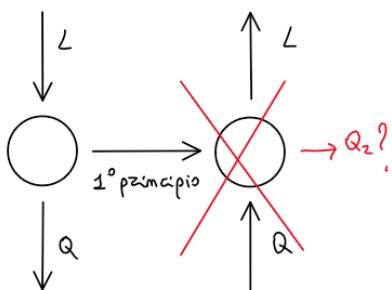
Se il calore fosse un fluido potremmo applicare il principio di conservazione della massa, cioè della portata, e otterremo che $Q_1 = Q_2$.

Ma questo va contro il 1° principio della termodinamica poiché otterremo che $L = Q_1 - Q_2 = 0 \rightarrow$ errore. Infatti, noi sappiamo che per produrre lavoro positivo la macchina di Watt deve avere $Q_1 > Q_2$ e di certo non possono essere uguali.

Allora anche se c'era qualcosa di sbagliato nella similitudine di Carnot dal punto di vista del 1° principio della termodinamica, il risultato formale di Carnot, cioè il 2° principio della termodinamica è stato comunque confermato allora questo vuol dire che i 2 principi sono completamente separati uno dall'altro altrimenti supponendo sbagliato uno avrebbe fallito anche l'altro.

Generalizzazione del secondo principio della termodinamica

RiconSIDERIAMO l'esperienza di Joule, in cui si cede lavoro al sistema ed esce calore. In base all'uguaglianza $Q = L$ data dal 1° principio della termodinamica possiamo invertire i segni del calore e del lavoro.



Se confrontiamo questo nuovo schema termodinamico con quello della macchina di Watt, osserviamo che manca il calore Q_2 che esce dal sistema allora questa situazione non è reale.
(se do calore ad un sistema non ottengo solo lavoro)
 L è negativo entrante ed è uguale a Q negativo uscente.

Allora nei sistemi chiusi non si può invertire il segno del calore e del lavoro allora **non si può invertire il verso di certi fenomeni fisici**.

È come se nell'esperienza di Joule al contrario, scaldassimo l'acqua con il ghiaccio, che sbattendo contro le pale del mulinello di Rowlands, fa sollevare i pesi → impossibile fisicamente.

- Il verso dei fenomeni elettromeccanici si può invertire poiché questi fenomeni possono avvenire in entrambi i versi.
- Il verso dei fenomeni termomeccanici NON si può invertire poiché c'è un solo verso fisico in cui il fenomeno può avvenire.

Quindi alcuni fenomeni fisici sono trasformazioni IRREVERSIBILI!

Invertendo i segni non si avrebbe la cessione di calore Q_2

Esistono due formulazioni duali del 2° principio della termodinamica.

(questo principio è l'unico principio che dice qualcosa che non è possibile avere)

Formulazione di Plank

È impossibile che l'unico risultato di una cessione di calore ad un sistema chiuso che compie trasformazioni cicliche sia la produzione di lavoro.

Infatti il risultato sperimentale della macchina di Watt dice che si può produrre lavoro da un sistema chiuso che compie trasformazioni cicliche solo se, oltre ad assorbire calore lo cede anche.

Allora è possibile la macchina di Watt.

Formulazione di Clausius

È impossibile per un sistema chiuso (che compie trasformazioni cicliche) che l'unico risultato sia la sottrazione di calore da una sorgente inferiore e la cessione di calore ad una sorgente superiore, senza la presenza di un altro effetto compensatore (cioè cessione di lavoro al sistema).

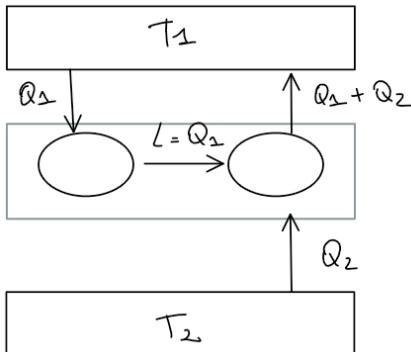
Questo è possibile solo in presenza di un effetto compensatore, come ad esempio la cessione di lavoro al sistema → allora otteniamo il ciclo frigorifero.

I due principi sono equivalenti

Lo dimostriamo per assurdo cioè negandone uno e verificando che di conseguenza è negato anche l'altro.

Nego la formulazione di Plank;

Immaginiamo di avere una sorgente a temperatura T_1 maggiore che cede calore Q_1 al sistema, che produce lavoro $L = Q_1$.



Con questo lavoro $L = Q_1$ facciamo funzionare una macchina frigorifera che usa lavoro per portare calore Q_2 dalla sorgente inferiore T_2 alla sorgente superiore T_1 .

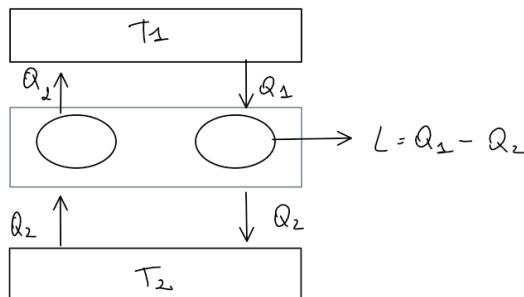
Complessivamente entra $L = Q_1$ e Q_2 e quindi esce $Q_1 + Q_2$ secondo il primo principio.

Considerando come sistema termodinamico l'insieme delle due macchine (il sistema è quello nel rettangolo grigio), questo sistema vede il calore Q_1 che entra ed esce quindi ai fini del sistema Q_1 è inutile; quindi, l'unico risultato è quello di sottrarre calore Q_2 alla sorgente inferiore e si cede alla sorgente superiore.

Allora abbiamo negato la formulazione di Clausius.

Nego la formulazione di Clausius;

Immaginiamo di prendere calore Q_2 dalla sorgente inferiore T_2 e di portarlo alla sorgente superiore T_1 .



Poi immaginiamo di prendere del calore Q_1 dalla sorgente superiore T_1 e di costruire la macchina di Watt che cede calore Q_2 alla sorgente inferiore e produce lavoro $L = Q_1 - Q_2$ per il 1° principio.

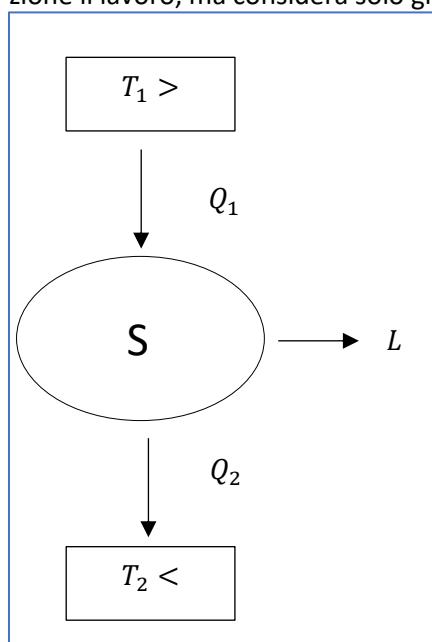
Considerando come sistema termodinamico l'insieme delle due macchine, il calore Q_2 entra ed esce dal sistema e quindi è inutile, mentre il sistema ha sottratto dalla sorgente superiore $Q_1 - Q_2$ e produce lavoro $L = Q_1 - Q_2$. Produce lavoro senza interagire con la sorgente inferiore.

Allora abbiamo negato la formulazione di Plank.

Equazioni del 2° principio della termodinamica

Riprendiamo la macchina di Watt;

La formulazione del secondo principio della termodinamica è dovuta a Clausius e non prende in considerazione il lavoro, ma considera solo gli scambi di calore.



$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \begin{cases} = 0 \text{ per trasformazioni REVERSIBILI} \\ < 0 \text{ per trasformazioni IRREVERSIBILI} \end{cases}$$

Questa viene chiamata **diseguaglianza di Clausius**
T è la temperatura alla quale si scambia il calore dQ

Cioè si fa una trasformazione ciclica, si calcola tutto il calore che viene scambiato e si divide per la temperatura a cui viene scambiato.

Osservazione:

per il 2° principio della termodinamica vale il concetto filosofico del metodo deduttivo.

Nonostante non si sappia la provenienza di questo principio, poiché però è stato enunciato, non rimane altro che verificarne la veridicità. Secondo il metodo deduttivo un principio è vero solo nel momento in cui viene falsificato.

Per ora verifichiamo che la diseguaglianza di Clausius come espressione del 2° principio della termodinamica sia vera.

(la falsificazione si è avuta solo negli anni 50 con l'introduzione della teoria dell'informazione, che noi non vediamo).

Applichiamo la diseguaglianza alla macchina di Watt; si assorbe calore Q_1 alla sorgente T_1 mentre Q_2 è il calore ceduto e T_2 la temperatura a cui viene ceduto.

CICLO DIRETTO (o ciclo MOTORE):

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q_2}{T_2} \text{ cioè } \frac{Q_{Ass}}{T_{Ass}} \leq \frac{Q_{Ced}}{T_{Ced}},$$

questo è vero in tutti i cicli motori possibili e immaginabili.

Applichiamo la diseguaglianza di Clausius al ciclo frigorifero (o ciclo inverso):

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \rightarrow \frac{Q_2}{T_2} \leq \frac{Q_1}{T_1} \text{ cioè } \frac{Q_{Ass}}{T_{Ass}} \leq \frac{Q_{Ced}}{T_{Ced}},$$

questo è vero in tutti i cicli motori possibili e immaginabili.

Allora la diseguaglianza di Clausius è sempre valida. Otteniamo la stessa relazione nei due casi. 1.

Vedi pag. 36

Entropia

Prendiamo la diseguaglianza di Clausius, dividendo per la massa passiamo alle grandezze intensive.

Se consideriamo una trasformazione reversibile l'integrale è pari a zero: $\oint \frac{dQ}{T} = 0$;

allora, la grandezza $\frac{dQ}{T}$ è una grandezza **funzione di stato**.

$$\frac{dQ}{T} = ds : \textbf{Entropia}$$

Se la trasformazione è irreversibile, $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ l'integrale è minore di zero e quindi possiamo scrivere che:

$$\frac{dQ}{T} = ds - ds_s$$

Con $ds_s \geq 0$ sempre $\left\{ \begin{array}{l} = 0 \text{ per trasformazioni REVERSIBILI} \\ > 0 \text{ per trasformazioni IRREVERSIBILI} \end{array} \right.$

$ds_s \rightarrow$ termine di produzione entropica (o sorgente di entropia) dovuta alle cause di irreversibilità presenti nel sistema.

Le cause di irreversibilità producono entropia come ds_s . 2.

Definizione operativa di entropia:

Considerando una trasformazione reversibile che va da 1 a 2, l'entropia Δs è il differenziale esatto di una grandezza funzione di stato. Allora, per una qualsiasi trasformazione reversibile da 1 a 2, possiamo calcolare;

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_2^1 \frac{dq}{T}$$

Essendo una grandezza funzione di stato è definita come differenza; quindi, si deve stabilire uno stato di riferimento O con tutte le sue caratteristiche e si deve fissare il valore di entropia in questo stato di riferimento.

Δs ha lo stesso valore sia se la trasformazione è reversibile che irreversibile perché l'entropia è una funzione di stato.

Siamo partiti dalle variabili interne del sistema termodinamico, poi con il primo principio abbiamo definito l'energia interna di tipo termodinamica; poi abbiamo definito e misurato l'entalpia o ora siamo arrivati all'entropia.

Energia interna in funzione dell'entropia;

Riprendiamo l'espressione del 1° principio della termodinamica per i sistemi chiusi:

$$dq - dl = du + de_c + de_p \quad \text{possiamo scrivere}$$

$$du = dq - dl - de_c - de_p$$

Poiché du è il differenziale di una grandezza funzione di stato cioè dell'energia interna, lo possiamo calcolare a piacere, possiamo seguire qualsiasi trasformazione e ci conviene la trasformazione reversibile che è la più semplice. Allora tra tutte le possibili trasformazioni sceglio una trasformazione tale che $de_p = 0$ e $de_c = 0$ e che inoltre sia reversibile;

Allora se la trasformazione è reversibile abbiamo $dq = Tds$ e $dl = pdv$ dove p era sia la pressione esterna che la pressione interna da cui:

$$du = Tds - pdv \quad \text{IMPORTANTE}$$

Abbiamo ottenuto una nuova espressione termodinamica per il differenziale dell'energia interna, calcolabile tramite le variazioni di entropia e le variazioni di volume specifico.

Ora ds è la variabile indipendente.

Entalpia in funzione dell'entropia;

Abbiamo definito $h = u + pv$, quindi il suo differenziale sarà:

$$dh = d(u + pv) = du + pdv + vdp \quad \text{da cui:}$$

$$dh = Tds + vdp$$

Abbiamo ottenuto una nuova espressione termodinamica per il differenziale dell'entalpia, calcolabile tramite le variazioni di entropia e le variazioni di pressione.

Teorema dell'aumento di Entropia

Supponiamo di avere un sistema termodinamico S isolato termicamente con l'esterno cioè che non scambia calore con l'esterno ($dq = 0$).

L'entropia la calcolo attraverso l'equazione scritta prima:

$$ds = \frac{dq}{T} + ds_s \rightarrow ds = ds_s \geq 0$$

Osservazione: scritto in questo modo si vede che quando le trasformazioni sono irreversibili il ds_s va ad aumentare la variazione di entropia (poiché $ds_s \geq 0$). Siccome le trasformazioni reversibili non esistono l'entropia cresce sempre.

Allora, se il sistema termodinamico è un sistema reale, cioè che compie trasformazioni irreversibili, per le quali $ds_s \geq 0$,

L'entropia del sistema reale isolato cresce!

Traccia termodinamica

È la disuguaglianza di Clausius cambiata di segno. Poiché secondo la disuguaglianza di Clausius l'integrale ciclico di $\frac{dq}{T}$ è minore o uguale a zero, introduciamo una grandezza nuova:

$$\tau = - \oint \frac{dq}{T} \geq 0$$

Chiamata **traccia termodinamica**.

Definizione dei termini di produzione entropica

Analogamente a quanto fatto per l'energia totale, dividiamo il termine produzione entropica in due contributi:

- Sorgenti entropiche di prima specie: sono legate alle cause di irreversibilità di prima specie, cioè sono le differenze di pressione, le differenze di temperatura e gli attriti.
- Sorgenti entropiche di seconda specie: sono legate alle cause di irreversibilità di seconda specie dovute ai fenomeni elettrochimici, cioè sono il grado di avanzamento x_i della generica reazione chimica i e il lavoro elettrico.

Allora;

$$ds_s = ds_{sI}(\Delta p, \Delta T, \text{attriti}) + ds_{sII}(x_i, l_{el})$$

1.

Dimostriamo che la disuguaglianza di Clausius viene negata se applicata ai cicli che non seguono il 2° principio della termodinamica.

- Consideriamo la macchina negata dalla formulazione di Plank (macchina che assorbe calore e produce lavoro) e verifichiamo che la disuguaglianza di Clausius sia negata:

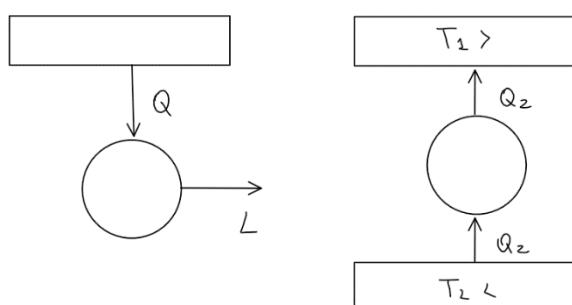
$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} > 0$$

Poiché $Q > 0$, Q è l'unico calore assorbito alla temperatura T . La disuguaglianza di Clausius ci dice che è ≤ 0 .

- Consideriamo la macchina negata dalla formulazione di Clausius e verifichiamo che la disuguaglianza di Clausius sia negata:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = Q_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

Poiché $Q_2 > 0$ e $T_2 < T_1$



2.

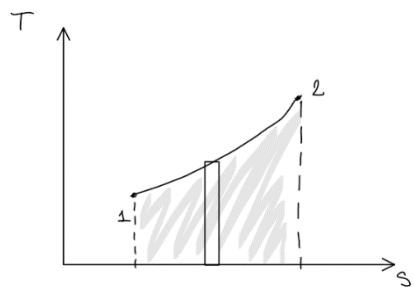
Rappresentazione del calore nel diagramma T_s

$$dq = Tds - Tds_s$$

Se la trasformazione è reversibile, cioè se $ds_s = 0$:

$$dq = Tds \rightarrow q = \int_1^2 Tds$$

Allora, nel diagramma T_s il calore scambiato è l'area sottesa alla trasformazione.

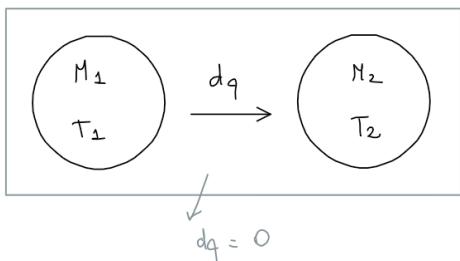


Vediamo per una le cause di irreversibilità di prima e di seconda specie.

Causa di irreversibilità di prima specie: differenza finita di temperatura ΔT .

Consideriamo un corpo 1 di massa M_1 e temperatura T_1 , messo a contatto con un corpo 2 di massa M_2 e temperatura T_2 , dove $\Delta T = T_1 - T_2 > 0$ finita.

Si ha un passaggio di calore dQ dal corpo 1 al corpo 2 poiché $T_1 > T_2$



se lo scambio di calore avviene solo tra 1 e 2, cioè se mettiamo i due corpi all'interno di un **sistema isolato** che non scambia calore con l'esterno, il sistema termodinamico è l'insieme dei due sistemi. N.B.: nonostante il sistema sia isolato rispetto all'esterno, all'interno c'è uno scambio di calore dq e quindi esiste una causa di irreversibilità i prima specie (ΔT).

Applichiamo la seguente espressione all'interno del sistema:

$$ds = \frac{dq}{T} + ds_{SI} \rightarrow ds = ds_{SI}(\Delta T).$$

Non so calcolare il termine di produzione entropica ma lo calcolo attraverso ds lungo la trasformazione reversibile.

Così possiamo calcolare il termine di produzione entropica $ds_{SI}(\Delta T)$ come se fosse una vera variazione di entropia, grazie all'isolamento termico.

Poiché l'entropia è una grandezza di stato, la variazione di entropia ds può essere calcolata per una qualsiasi trasformazione.

Calcoliamo la quantità estensiva differenziale dS :

$$dS = M_1 ds_1 + M_2 ds_2 = M_1 \frac{dq_1}{T_1} + M_2 \frac{dq_2}{T_2}$$

Avendo scelto nell'ultimo passaggio una trasformazione reversibile per la quale $ds = \frac{dq}{T}$

Il calore è scambiato solo dal corpo 1 al corpo 2:

$$\Delta q = -M_1 dq_1 = M_2 dq_2$$

Perso il calore dal corpo 1 e acquistato il calore dal corpo 2.

Ottengo:

$$dS = dQ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = dS_{SI}(\Delta T) > 0 \text{ poiché } T_1 > T_2$$

Calcolo la sorgente entropica legata alla differenza finita di temperatura. Per diminuire l'entropia bisogna diminuire la differenza di temperatura.

Osservazione:

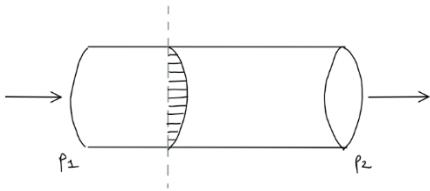
Da questo risultato ritroviamo la condizione di irreversibilità secondo cui deve essere $T_1 = T_2$;

infatti, $dS = dS_{SI}(\Delta T) = 0 \Leftrightarrow T_1 = T_2$

se $T_1 \neq T_2$ esiste una sorgente entropica $dS_{SI}(\Delta T)$ che causa l'irreversibilità e si calcola come abbiamo appena trovato.

Cause di irreversibilità di prima specie: differenza finita di pressione Δp e attrito

Consideriamo un fluido che scorre in un condotto da sx verso dx, in cui lo scorrimento è assicurato da una differenza di pressione Δp per cui $p_1 > p_2$, in regime stazionario.



Scriviamo il primo principio della termodinamica per sistemi aperti:

$$dq - dl_f = dh + de_c + de_p$$

Poiché il condotto è orizzontale $de_p = 0$

Se le velocità sono le stesse $de_c = 0$

Se non ci sono organi meccanici $dl_f = 0$

Allora $dq = dh$.

Il fluido è un fluido newtoniano in cui c'è uno sforzo di taglio τ che fa sì che ci sia attrito tra il fluido e le pareti e tra i vari strati di fluido.

Allora l'attrito dovuto allo sforzo di taglio τ fa sì che il fluido sia mantenuto in moto, ma lo scorrimento in regime stazionario è registrabile con la differenza finita di pressione.

Δp mantiene il fluido in moto, in cui c'è l'attrito, e l'attrito a sua volta è responsabile del fatto che $p_1 > p_2$ cioè che c'è una diminuzione di pressione nell'andare da sx a dx.

L'attrito e la differenza finita di pressione sono molto legati tra di loro.

Sfruttiamo l'espressione dell'entalpia in funzione dell'entropia:

$$dq = dh = Tds + vdp = dq + Tds_s + vdp$$

Sapendo che $Tds = dq + Tds_s$ poiché $ds = \frac{dq}{T} + ds_s$

$$\text{Allora: } ds_{SI}(\Delta p) = -\frac{vdp}{T}$$

Abbiamo trovato il modo di esprimere il termine di produzione entropica.

Osservazione:

da questo risultato ritroviamo la condizione di irreversibilità secondo cui deve essere $p_1 = p_2$; infatti

$$ds_{SI}(\Delta p) = 0 \Leftrightarrow dp = 0 \Leftrightarrow p_1 = p_2$$

Se $p_1 \neq p_2$ (o se c'è attrito), esiste una sorgente entropica $ds_{SI}(\Delta p)$ che causa l'irreversibilità e che si calcola come abbiamo appena visto.

La definizione operativa di attrito la daremo solo quando diremo come si misura, per ora sappiamo che è legato a una differenza finita di pressione.

SETTIMANA 3

05-10.-21

Cause di irreversibilità di seconda specie; fenomeni elettrochimici.

Ricordiamo che l'energia interna del sistema termodinamico è dato da due contributi, poiché è una funzione di tutte le variabili che entrano in gioco nei fenomeni termodinamici ed elettrochimici:

$$e_i = e_i(p, v, T, x_i, l_{el}) \rightarrow de_i = du(p, v, T) + du_x(x_i, l_{el})$$

Con **du energia interna termodinamica**, che dipende dalle variabili termodinamiche p, v, T e **du_x variazione di energia interna elettrochimica**, che dipende da x_i e da l_{el} grado di avanzamento lavoro elettrico.

In maniera molto semplice, l'energia interna elettrochimica du_x si può scrivere nel seguente modo:

$$du_x = \left(\frac{\partial e_i}{\partial x} \right) dx = Xdx$$

Con dx variazione del grado di avanzamento della reazione chimica. queste derivate parziali hanno un significato fisico e sono quantità che possono essere misurate.

Immaginiamo che questa variazione di energia interna elettrochimica viene dissipata o sottoforma di lavoro elettrico o sottoforma di irreversibilità (sorgente entropica di seconda specie):

$$du_x = -dl_{el} - Tds_{SII}$$

N.B.: il segno meno davanti al lavoro dl_{el} è dovuto all'analogia con il primo principio della termodinamica $dq - dl = du$.

Inoltre, per analogia, il termine Tds_{SII} gioca il ruolo del calore dq . Il suo segno meno è dovuto al fatto che nell'espressione $dq = Tds - Tds_s$, il termine di produzione entropica (come il calore) ha il segno meno. Infatti, spesso il termine Tds_s è chiamato **calore dissipato non utilizzato a causa delle irreversibilità**.

Esempio

Consideriamo una fiamma che brucia combustibile \rightarrow cambia l'energia interna totale de_i del sistema.

Poiché si passa dai reagenti ai prodotti della combustione, c'è una variazione dell'energia interna elettrochimica du_x , oltre alla variazione di energia interna termodinamica du (poiché variano T, v, p).

In questo caso non si raccoglie lavoro elettrico ($dl_{el} = 0$) allora tutta la variazione di energia interna elettrochimica finisce nelle irreversibilità (Tds_{SII}).

Invece, in altri casi, parte dell'energia interna elettrochimica si può raccogliere anche nel lavoro elettrico.

In conclusione, la sorgente entropica di seconda specie è data da:

$$ds_{SII} = \frac{1}{T} (-du_x - dl_{el}) = -\frac{dl_{el}}{T} - \frac{x dx}{T} \quad (\text{sistemi chiusi})$$

Osservazione:

Questo servirà quando dovremo calcolare il lavoro meccanico totale che viene scambiato da un sistema termodinamico che ha la possibilità di produrre lavoro elettrico e lavoro meccanico.

Ora possiamo fare lo stesso ragionamento per la variazione di entalpia totale dh_t , dovuto analogamente ad una variazione di entalpia termodinamica dh e ad una variazione di entalpia elettrochimica dh_x :

$$dh_t = dh + dh_x$$

Scriviamo l'entalpia elettrochimica dh_x nel seguente modo:

$$dh_x = \left(\frac{\partial h_t}{\partial x} \right) dx = x' dx$$

E di nuovo immaginiamo che questa variazione di entalpia elettrochimica può dar luogo a lavoro elettrico o ad una sorgente entropica di seconda specie:

$$dh_x = -dl_{el} - Tds_{SII}$$

In conclusione, la sorgente entropica di seconda specie è data da:

$$ds_{SII} = -\frac{dl_{el}}{T} - \frac{x' dx}{T} \quad (\text{sistemi aperti})$$

N.B.

- I ragionamenti fatti per l'energia interna du_t si usano nel caso di sistemi chiusi che non scambiano massa, in presenza di fenomeni elettrochimici.
- I ragionamenti fatti per l'entalpia dh_t si usano nel caso di fluido che scorre in un condotto in presenza di fenomeni elettrochimici.

Fine lezione 4.

Trasformazioni irreversibili: lavoro meccanico in presenza di sorgenti entropiche

Finora sappiamo che il lavoro meccanico per trasformazioni reversibili $dl = pdv$ vediamo come si modifica il lavoro meccanico scambiato tra sistema termodinamico ed esterno quando le trasformazioni non sono reversibili.

Sistemi chiusi

Per un sistema chiuso che compie trasformazioni cicliche, il lavoro meccanico scambiato è pari a:

$$dl_m = pdv$$

Ora vogliamo inserire anche le sorgenti entropiche.

Scriviamo il primo principio della termodinamica per sistemi chiusi:

$$dq - dl_t = du_t + de_c + de_p, \text{ con } dl_t = dl_m + dl_{el}$$

Dalla definizione operativa dell'energia interna totale, tramite il primo principio della termodinamica, scegliendo una trasformazione con $de_c = 0$ e $de_p = 0$ possiamo scrivere:

$$du_t = dq - dl_t;$$

Con $du_t = du + du_x$ (termine termodinamico e termine elettrochimico) e $dq = Tds - Tds_s$ dove nel ds_s ci sono le sorgenti entropiche di prima e di seconda specie, allora:

$$du + du_x = Tds - Tds_{sI} - Tds_{sII} - dl_m - dl_{el}$$

Con $du_x = -dl_{el} - Tds_{sII}$ e $du = Tds - pdv$ allora:

$$\cancel{Tds} - pdv - \cancel{dl_{el}} - \cancel{Tds_{sII}} = \cancel{Tds} - Tds_{sI} - \cancel{Tds_{sII}} - dl_m - \cancel{dl_{el}}$$

Da cui:

$$dl_m = pdv - Tds_{sI} \quad (\text{se REVERSIBILE } dl_m = pdv)$$

Ho generalizzato quanto sapevamo finora; il lavoro meccanico reale è diminuito della quantità Tds_{sI} che è il lavoro non utilizzato a causa delle irreversibilità di prima specie, cioè delle sorgenti entropiche di prima specie.

$dl_m = pdv$ è falsa quando ci sono le irreversibilità.

N.B.: le sorgenti entropiche di seconda specie non entrano in gioco nel lavoro meccanico.

Sistemi aperti

Scriviamo il primo principio della termodinamica per sistemi aperti; sistemi aperti con il differenziale dell'entalpia. Sto considerando la presenza di fenomeni elettrochimici.

$$dq - dl'_t = dh_t + de_c + de_p, \text{ con } dl'_t = dl'_m + dl_{el} \text{ ed è soltanto attraverso il contorno fisso;}$$

dalla definizione operativa di entalpia, tramite il primo principio scegliendo una trasformazione con $de_c = 0$ e $de_p = 0$ possiamo scrivere:

$$dh_t = dq - dl'_t, \text{ con } dh_t = dh + dh_x \text{ e } dq = Tds - Tds_s$$

$$dh + dh_x = Tds - Tds_{sI} - Tds_{sII} - dl'_m - dl_{el}$$

Con $dh = Tds + vdp$ e $dh_x = -dl_{el} - Tds_{sII}$ allora:

$$\cancel{Tds} + vdp - \cancel{dl_{el}} - \cancel{Tds_{sII}} = \cancel{Tds} - Tds_{sI} - \cancel{Tds_{sII}} - dl'_m - \cancel{dl_{el}}$$

Da cui:

$$dl'_m = -vdp - Tds_{sI} \quad (\text{se REVERSIBILE } dl'_m = -vdp)$$

Il lavoro meccanico reale è diminuito della quantità Tds_{SI} che è il lavoro non utilizzato a causa delle irreversibilità di prima specie, cioè delle sorgenti entropiche di prima specie.

Osservazione:

nel caso del sistema **aperto**, se le trasformazioni sono reversibili, il lavoro meccanico è:

$$dl'_m = -vdp$$

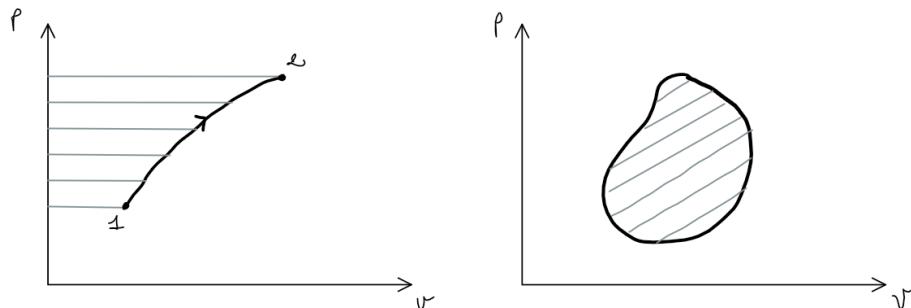
Affinché $dl'_m > 0$ sia positivo bisogna avere $dp < 0$ cioè $p_1 > p_2$ (per ottenere lavoro positivo il fluido si deve espandere), cioè la pressione deve diminuire, infatti scriviamo:

$$l'_m = - \int_1^2 vdp = -v_{medio}(p_2 - p_1) = v_{medio}(p_1 - p_2)$$

Con p_1 pressione di ingresso e p_2 pressione di uscita. Se si ha una compressione invece, il lavoro meccanico deve essere negativo.

N.B.: in un grafico pv poiché $dl'_m = -vdp$, il lavoro è l'area sottesa alla curva rispetto all'asse delle p !

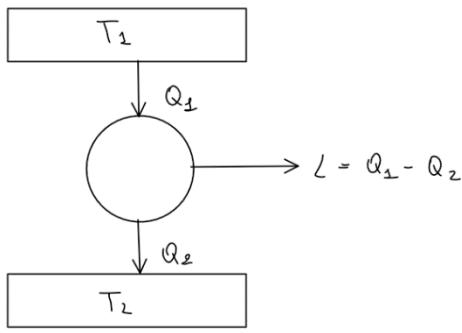
Ovviamente se invece la trasformazione è ciclica, il lavoro è sempre l'area racchiusa dalla curva.



Ciclo motore (o ciclo diretto)
(sistema chiuso)

Consideriamo un ciclo motore intendendo per motore un sistema che produce lavoro positivo verso l'esterno, la rappresentazione più schematica di un ciclo motore è quella del ciclo di Watt, c'è una sorgente superiore che è rappresentata dalla temperatura della fiamma che scalda l'acqua, che cede calore Q_1 all'acqua. Poi il sistema termodinamico acqua cede il calore Q_2 alla temperatura T_2 . La macchina di Watt produceva un lavoro L che era il sollevamento dell'acqua pari alla somma dei calori scambiati.

Lo schema termodinamico del ciclo motore è esattamente lo stesso della macchina di Watt.



Se abbiamo un sistema chiuso, questo è l'unico ciclo possibile ed è l'unico che può produrre lavoro positivo.

T_1 temperatura della fiamma, quindi centinaia di gradi e T_2 temperatura dell'acqua di raffreddamento, quindi qualche grado.

Calcoliamo la **traccia termodinamica**, cioè l'inverso della disegualanza di Clausius:

$$\tau = - \oint \frac{dq}{T} = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$$

Poi calcoliamo il **rendimento termodinamico**:

$$\eta = \frac{\text{ciò che si vuole ottenere}}{\text{ciò che si spende}} \Rightarrow \eta = \frac{L}{Q_1}$$

Allora cerchiamo un'espressione che mette in relazione il rendimento con la traccia termodinamica:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\frac{\tau}{Q_1} = -\frac{1}{T_1} + \frac{Q_2}{Q_1} \cdot \frac{1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} + \frac{\tau}{Q_1} \cdot T_2 \text{ da cui sostituendo } \frac{Q_2}{Q_1} \text{ nel rendimento otteniamo:}$$

$$\eta = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) - \frac{\tau T_2}{Q_1}$$

Questo viene definito **Rendimento del ciclomotore** (irreversibile).

Il primo termine è solo in funzione delle temperature, mentre il secondo termine contiene anche la traccia termodinamica, che nel caso di trasformazioni reversibili è nulla, mentre è positiva per le trasformazioni irreversibili. Il rendimento dei cicli reali irreversibili è minore del rendimento massimo.

Se la trasformazione è reversibile $\rightarrow \tau = 0$:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Che è il rendimento massimo, cioè il **Rendimento di una macchina di Carnot**.

Le macchine termodinamiche non hanno come limite superiore 1 ma hanno un valore inferiore a 1.

Macchina di Carnot

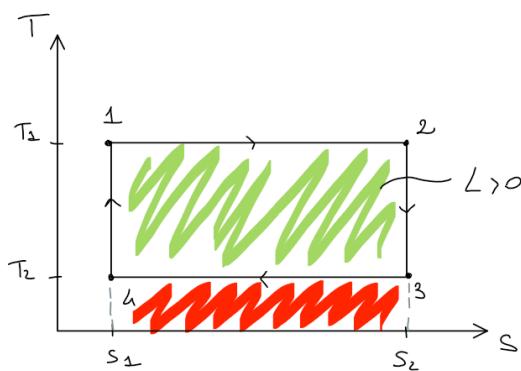
(sistema chiuso)

Ci sono due sole sorgenti termiche ($T_1 > T_2$), cioè la fiamma e l'acqua per condensare.

Inoltre, le trasformazioni devono essere reversibili, quindi gli scambi di calore devono avvenire senza differenza di temperatura, una per una singolarmente, e le condizioni per la reversibilità sono $p_1 = p_2$, $T_1 = T_2$ e assenza di attriti; inoltre, lo scambio di calore è reversibile quando $T_1 = T_2$.

Allora, durante gli scambi di calore, la sorgente ed il sistema devono avere la stessa temperatura (altrimenti compare la sorgente entropica $ds_{SI}(\Delta T)$)

Allora ISOTERME tra 1 e 2 e tra 3 e 4;



Durante la trasformazione isoterma 1-2, il calore scambiato Q_1 è l'area sottesa all'isoterma (in verde). Il sistema assorbe calore.

Durante la trasformazione isoterma 3-4 il calore scambiato Q_2 è l'area sottesa all'isoterma (in rosso). Il sistema cede calore.

Poi per passare da 2 a 3, poiché la trasformazione deve essere reversibile le sorgenti sono solo due, in questo passaggio non ci deve essere scambio di calore $dq = 0$, cioè la trasformazione deve essere adiabatica.

Allora:

$$ds = \frac{dq}{T} + ds_s \Rightarrow ds = 0 \text{ (reversibile allora } ds_s = 0 \text{)} \Rightarrow \text{ISOENTROPICHE tra 2 e 3 e tra 4 e 1.}$$

Adiabatica reversibile = isoentropica.

Allora il diagramma del ciclo reversibile di Carnot nel piano Ts è un rettangolo con due isoterme e due isoentropiche.

Osservazione:

allora il ciclo di Carnot è solo un caso particolare dei cicli motori:

$$\eta = \eta_c - f(\tau)$$

Il ciclo di Carnot è un ciclo motore che lavora tra 2 sorgenti in modo reversibile.

È il ciclo a cui dovremmo tendere per ottenere il massimo rendimento!

(cioè dobbiamo cercare di diminuire le irreversibilità presenti)

Nota bene;

il rendimento di un ciclo termomeccanico massimo NON è 1!

Infatti, $\eta = \frac{L}{Q_1}$ e il lavoro e il calore non sono quantità equivalenti poiché per il secondo principio della termodinamica non sono invertibili.

Allora:

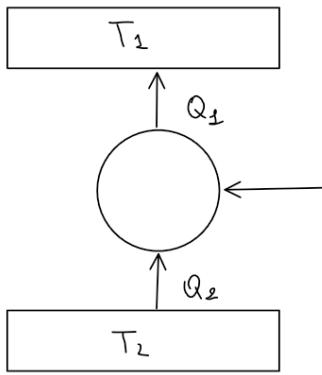
$$\eta_{max} = \eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{L}{Q_1}$$

Allora per aumentare il lavoro ottenuto, cioè il rendimento, possiamo giocare con le temperature:

- $\eta_c \uparrow$ se $T_2 \downarrow \rightarrow$ poiché la macchina di Watt aveva come temperatura T_2 la temperatura tirata fuori dalle miniere ($4^\circ C$), allora la massima diminuzione di T_2 è la temperatura ambiente:
 $T_{2,min} = T_a$.
La diminuzione della sorgente inferiore ha un limite che è la temperatura ambiente.
- $\eta_c \uparrow$ se $T_1 \uparrow \rightarrow$ poiché T_1 era la temperatura della fiamma, allora il massimo aumento di T_1 è rappresentato dal limite metallurgico dei metalli del bracciere e della cisterna.
 $T_{1,max} \approx 2000^\circ C$

Ciclo inverso
(sistema chiuso)

Il ciclo inverso può essere utilizzato in due modi:



- Ciclo frigorifero: se lo scopo è sottrarre il calore Q_2 alla sorgente inferiore;
- Pompa di calore; se lo scopo è cedere il calore Q_1 alla sorgente superiore.

Calcoliamo la **traccia termodinamica**:

$$\tau = - \oint \frac{dq}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$$

A seconda dell'utilizzo, il rendimento termodinamico sarà diverso;

Ciclo frigorifero

Rendimento:

$$\eta_F = \frac{Q_2}{L}$$

Cerchiamo una relazione tra il rendimento e la traccia termodinamica;

$$\begin{aligned} \frac{\tau}{L} &= \frac{Q_1}{T_1 L} - \frac{Q_2}{T_2 L} = \frac{L + Q_2}{T_1 L} - \frac{Q_2}{T_2 L} = \frac{Q_2}{L} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{1}{T_1} = \frac{Q_2}{L} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} + \frac{1}{T_1} \\ \eta_F &= \frac{T_2}{T_1 - T_2} - \frac{\tau}{L} \cdot \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \end{aligned}$$

Questo viene definito **Rendimento del ciclo frigorifero**

Di nuovo abbiamo trovato che il primo termine è solo in funzione delle temperature mentre il secondo termine contiene anche la traccia termodinamica.

Se la trasformazione è reversibile $\rightarrow \tau = 0$, allora $\eta_F = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$ che è il rendimento massimo.

Anche il diagramma del ciclo frigorifero nel piano Ts è un rettangolo, le trasformazioni devono essere reversibili e quindi sono due isoterme e due isoentropiche che devono essere adiabatiche e reversibili, però è percorso in verso opposto.

Osservazioni:

scriviamo il rendimento come segue e vediamo come aumentarlo.

$$\eta_F = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1}$$

- $\eta_F \uparrow$ se $T_1 \downarrow$
- $\eta_F \uparrow$ se $T_2 \uparrow$

Si deve restringere il rettangolo poiché $L < 0$.

Pompa di calore

Rendimento:

$$\eta_{pc} = \frac{Q_1}{L}$$

Cerchiamo una relazione tra il rendimento e la traccia termodinamica;

$$\begin{aligned} \frac{\tau}{L} &= \frac{Q_1}{T_1 L} - \frac{Q_2}{T_2 L} = \frac{Q_1}{T_1 L} - \frac{Q_1 - L}{T_2 L} = \frac{Q_1}{L} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{1}{T_2} = \frac{Q_1}{L} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} + \frac{1}{T_2} \\ \eta_{pc} &= \frac{Q_1}{L} = - \frac{1}{\chi'_2} \cdot \frac{T_1 \chi'_2}{T_2 - T_1} + \frac{\tau}{L} \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \end{aligned}$$

Allora:

$$\eta_{pc} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} - \frac{\tau}{L} \cdot \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}$$

Questo viene definito **Rendimento della pompa di calore**

Di nuovo abbiamo trovato che il primo termine è solo in funzione della temperatura mentre il secondo termine contiene anche la traccia termodinamica.

Se la trasformazione è reversibile $\rightarrow \tau = 0$, allora $\eta_{pc} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$ che è il rendimento massimo.

Il diagramma della pompa di calore nel piano Ts è lo stesso rettangolo del ciclo frigorifero.

Di conseguenza, anche il modo di massimizzare il rendimento è lo stesso.

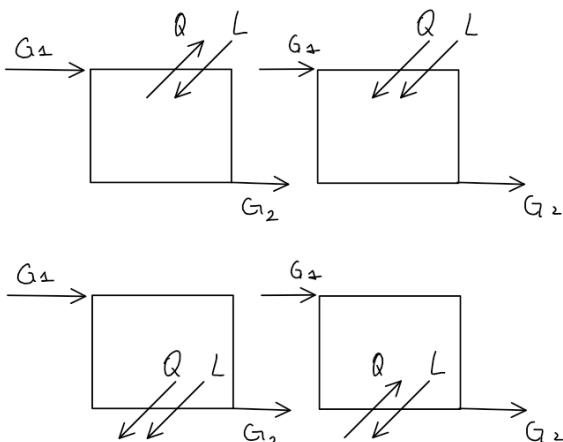
Conclusione;

I sistemi chiusi possono esistere solo in due forme:

- Macchina di Watt per produrre lavoro;
- Ciclo inverso per produrre o assorbire calore.

Sistemi aperti

Consideriamo un generico contenitore aperto con portata di ingresso G_1 e portata di uscita G_2 in cui gli scambi di lavoro e calore possono essere in un verso o nell'altro.



Il primo schema cede calore all'esterno e l'esterno fa lavoro sul sistema. Immaginiamo che ci siano scambi di calore e di lavoro entranti e uscenti, concordi o discordi.

Il secondo presenta sia l'assorbimento di calore che di lavoro.

Questo può avvenire sia in presenza che in assenza di reazioni chimiche.

Invece nel sistema chiuso non potevano esserci reazioni chimiche, altrimenti il sistema avrebbe potuto fare un solo ciclo e alla fine al posto dei reagenti conterrà solo i prodotti della combustione, poiché non ci sono scambi di massa con l'esterno.

Esempi:

- Motore a combustione termica: è il 3° caso in presenza di reazioni chimiche, dove la portata di ingresso è la corrente di aria e miscela entrante, la portata di uscita è la corrente dei prodotti della combustione; la reazione chimica è esotermica, quindi cede calore all'esterno oltre a produrre lavoro.
- Mulino: è il 3° caso senza reazioni chimiche.

Se c'è anche lavoro elettrico, possiamo avere la rappresentazione di tutti i motori reali, che sono tutti sistemi aperti (invece i sistemi chiusi sono una idealizzazione).

Espansore

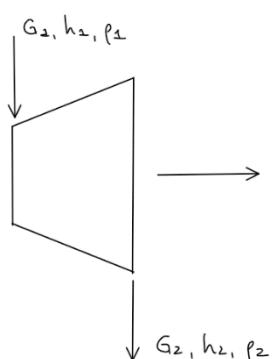
Sistema aperto per produrre lavoro verso l'esterno; è il primo sistema aperto che studiamo, il fluido si espande, si diminuisce la pressione e quindi si produce lavoro positivo.

ad esempio, motore aereo: a sx entra l'aria che viene compressa da una serie di pale, poi dall'ala arriva il combustibile che fa avvenire una reazione chimica; poi c'è un'altra serie di pale che espande l'aria e butta fuori i prodotti di reazione; poi per il terzo principio della dinamica di azione e reazione quest'area spinge l'aereo in avanti.

Nel **compressore** il lavoro viene dall'esterno e fa girare le pale per comprimere il fluido.

L'**espansore** produce lavoro positivo verso l'esterno.

Lo schema termodinamico è il seguente: **Espansore (turbina)**



Si rappresenta con un trapezio ed entra G_1 nella sezione più piccola e si fa uscire corrente G_2 nella sezione più grande;

Applichiamo:

- Principio di conservazione della massa in regime stazionario: $G_1 = G_2$
- Principio di conservazione dell'energia (primo principio della termodinamica):

$$q - l_f = \Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p$$

Studiamo il caso limite in cui riusciamo ad annullare il calore perso verso l'esterno dalla reazione esotermica quindi $q = 0$.

Inoltre, scegliamo il sistema in modo tale da non avere consistenti variazioni di energia cinetica $\Delta e_c = 0$ e la variazione di energia potenziale è nulla se l'espansione è orizzontale $\Delta e_p = 0$.

Allora:

$$l_f = h_1 - h_2 > 0$$

Un espansore che produce lavoro positivo ha un fluido che entra con un'entalpia maggiore ed esce con un'entalpia minore, e la differenza di entalpia corrisponde al lavoro che viene prodotto.

Facciamo qualche considerazione fisica;

Potenza meccanica:

$$P = l_f \cdot G_1 = G(h_1 - h_2) > 0 \quad (G_1 = G_2 = G)$$

Il comportamento reale dell'espansore è tale da diminuire il lavoro l_f positivo che si ottiene in condizioni ideali, nel caso ideale l_f è il massimo possibile, mentre nella realtà è inferiore. Le trasformazioni sono irreversibili, essendo l'espansore reale;

Allora si definisce il **Rendimento dell'espansore**:

$$\rho_e = \frac{l_{reale}}{l_{ideale}} = \frac{h_1 - h_2}{(h_1 - h_2)_s}$$

Al denominatore abbiamo la trasformazione isoentropica.

N.B.: poiché il rendimento è il rapporto tra due quantità uguali, ha come limite superiore 1! E questo si ha quando il lavoro reale è proprio pari al lavoro ideale, in condizioni di reversibilità.

Nel caso ideale, poiché abbiamo supposto $q = 0$ per una trasformazione adiabatica l'idealità è che non ci siano cause di irreversibilità, allora la trasformazione adiabatica è reversibile, la trasformazione isoentropica.

Quindi $l_{ideale} = \Delta h_{isoentropica}$

Invece, nella realtà ci sono le cause di irreversibilità e quindi $(h_2)_r > (h_1)_s$

Allora $(h_1 - h_2) < (h_1 - h_2)_s$

Allora:

$$\rho_e \leq 1 \quad \begin{cases} = 1 \text{ per le trasformazioni reversibili} \\ < 1 \text{ per le trasformazioni irreversibili reali} \end{cases}$$

Osservazione:

ovviamente $p_1 > p_2$ poiché per produrre lavoro positivo il gas si deve espandere, cioè $(p_2 - p_1) < 0$.

Il rendimento dell'espansore si può scrivere sfruttando la potenza meccanica:

$$\rho_e = \frac{P_{reale}}{G_{reale}} \cdot \frac{G_{ideale}}{P_{ideale}} \leq 1$$

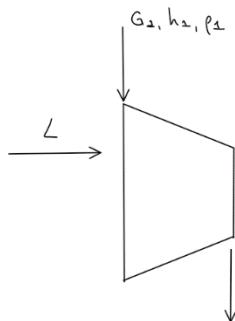
(reale irreversibile, ideale reversibile)

Poiché ρ_e deve essere sempre ≤ 1 se consideriamo due macchine di cui una funziona in maniera reale e una in maniera ideale, possiamo fare il confronto tra le due macchine o prendendo la stessa portata o prendendo la stessa potenza:

- Se hanno la stessa potenza $\rightarrow G_i \leq G_r$: cioè se vogliamo produrre la stessa potenza meccanica, la portata di fluido reale da immettere nella macchina reale deve essere maggiore della portata ideale da immettere nella macchina ideale. Le irreversibilità giocano sempre a sfavore.
- Se hanno la stessa portata $\rightarrow P_r \leq P_i$: cioè se immettiamo la stessa portata, la potenza reale meccanica che si ottiene dalla macchina reale è minore della potenza ideale che si ottiene dalla macchina ideale.

Compressore

Lo schema termico è il seguente:



Valgono le stesse relazioni dell'espansore, ma in questo caso il lavoro è negativo:

$$l_f = h_1 - h_2 < 0,$$

poiché il fluido entra con un'entalpia minore ed esce un'entalpia maggiore, cioè deve essere fornito lavoro al fluido per aumentare la sua entalpia, che deriva dall'aumento di pressione ($p_2 > p_1$).

Analogamente, per la potenza meccanica scriviamo:

$$P = l_f \cdot G_1 = G(h_1 - h_2) < 0$$

Definiamo il rendimento di compressione, che però è il reciproco del rendimento dell'espansore, poiché ora il comportamento reale mi farebbe spendere più lavoro poiché le irreversibilità giocano sempre a sfavore:

$$\rho_c = \frac{l_{\text{ideale}}}{l_{\text{reale}}} = \frac{(h_1 - h_2)_s}{h_1 - h_2} \leq 1$$

N.B.: il limite superiore è ancora 1.

Analogamente possiamo riscrivere il rendimento del compressore sfruttando la potenza meccanica:

$$\rho_c = \frac{P_{id}}{G_{id}} \cdot \frac{G_{re}}{P_{re}} \leq 1$$

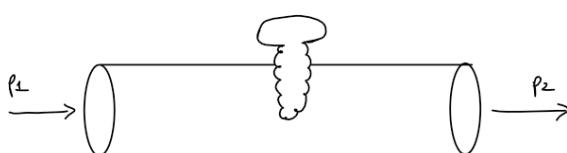
Allora concludiamo che:

- Se le potenze sono uguali $\rightarrow G_{re} \leq G_{id}$: cioè se forniamo la stessa potenza, riusciamo a comprimere una portata inferiore di fluido con la macchina reale rispetto alla macchina ideale;
- Se le portate sono uguali $\rightarrow P_{id} \leq P_{re}$: cioè per ottenere la compressione della stessa quantità di fluido, dobbiamo fornire maggiore potenza nel caso reale rispetto al caso ideale.

Valvola di laminazione (rubinetto)

Immaginiamo un tubo con un rubinetto che lo chiude.

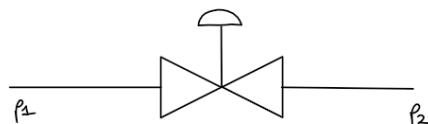
Se il rubinetto è chiuso non passa fluido da sx verso dx; invece, man mano che si apre il rubinetto ci saranno delle cause di irreversibilità legate alla differenza di pressione tra p_1 e p_2 che aumentano e aumenta anche la quantità di fluido che passa nel tubo. Quelle a farfalla sono le più famose.



La rappresentazione della valvola di laminazione è quella in figura.

Applichiamo il primo principio della termodinamica in termini finiti:

$$q - l_f = \Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p$$



Nella valvola non abbiamo scambi di calore ($q = 0$ cioè $T_1 = T_2$), non si ricava lavoro $l_f = 0$ perché non c'è un organo meccanico che scambia né in un verso né nell'altro; inoltre la variazione di energia potenziale è nulla

perché la valvola o è orizzontale o è molto corta; infine, la sezione del condotto è la stessa in ingresso e in uscita, la variazione di energia cinetica è nulla.

Allora $\rightarrow \Delta h = 0 \rightarrow h_1 = h_2$

Cioè l'entalpia in ingresso è uguale a quella in uscita.

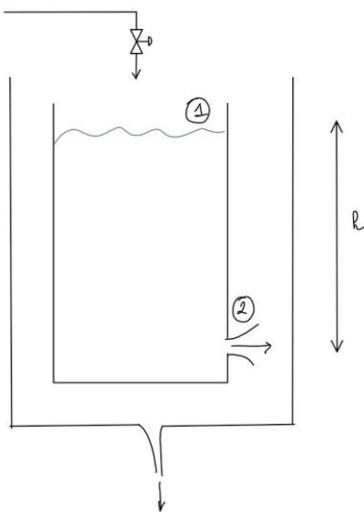
Però, questa trasformazione è una tipica trasformazione irreversibile poiché c'è un salto finito di pressione Δp .

Di conseguenza, NON si può parlare di una trasformazione isoentalpica poiché questa è reversibile.

Allora la trasformazione della valvola di laminazione è semplicemente una trasformazione irreversibile in cui però l'entalpia finale è pari all'entalpia iniziale.

Tubo di efflusso

Riguarda la conversione dell'entalpia di un fluido in energia cinetica, cioè è l'esperienza di Torricelli, secondo cui la velocità che un fluido acquisisce quando esce da un tubo alto h è pari alla velocità che il fluido acquisisce se casasse da un'altezza uguale ad h .



Consideriamo un tubo con una valvola di laminazione che è lasciata sempre aperta, quindi il fluido entra nel contenitore, dove dentro c'è un troppo-pieno di una certa altezza;

così in continuazione è garantita la fuoriuscita di liquido dalla sezione inferiore e inoltre il fluido nel contenitore è sempre a quota h .

Per l'esperienza di Torricelli:

$$\frac{w^2}{2g} = h \rightarrow w = \sqrt{2gh}$$

1 → sezione di ingresso

2 → sezione di uscita

Applichiamo il primo principio della termodinamica:

$$q - l_f = \Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p$$

Dove il sistema termodinamico a cui facciamo riferimento è quello interno al troppo-pieno con le due sezioni di ingresso (1) e di uscita (2).

Il calore scambiati dal sistema è trascurabile ($q = 0$) come anche il lavoro:

$$\Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p = 0$$

$$h_2 - h_1 + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) = 0$$

Se supponiamo che lo stato termodinamico del liquido nelle sezioni 1 e 2 è lo stesso, allora $h_1 = h_2$;

inoltre, la velocità nella sezione 1 è nulla poiché è ferma: $w_1 = 0$

$$\text{allora } w_2^2 = 2g(z_1 - z_2) = 2gh$$

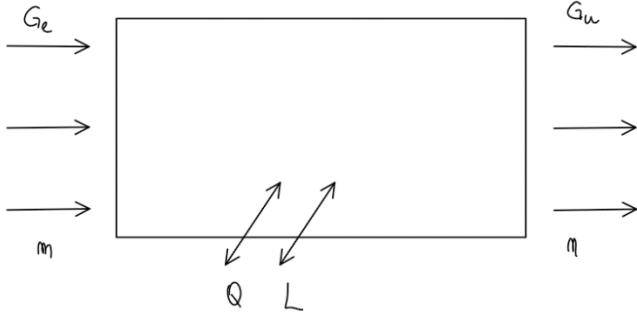
$$w_2 = \sqrt{(2gh)}$$

Abbiamo ritrovato il teorema di Torricelli.

Generalizzazione dei sistemi aperti

Chiaramente i sistemi aperti non hanno una sola corrente entrante e una sola corrente uscente.

Allora consideriamo un recipiente con m correnti entranti G_e ed n correnti uscenti G_u che può scambiare calore e lavoro in tutti i versi. In primo luogo, studiamo questo sistema aperto in regime stazionario.

**Regime stazionario:**

- Principio di conservazione della portata in massa. La sommatoria delle portate delle correnti entranti è pari alla sommatoria delle portate delle correnti uscenti perché la massa di fluido nel rettangolo deve rimanere lo stesso:

$$\sum_{e=1}^m G_e = \sum_{u=1}^n G_u$$

- Primo principio della termodinamica per sistemi aperti.

Nel caso di una sola corrente di ingresso e una sola corrente di uscita avevamo:

$$q - l_f = h_2 - h_1 + e_{c2} - e_{c1} + e_{p2} - e_{p1}$$

Moltiplichiamo per $G = G_1 = G_2$ e otteniamo:

$$\dot{Q} - P_f = G_2 h_2 - G_1 h_1 + G_2 (e_{c2} + e_{p2}) - G_1 (e_{c1} + e_{p1}) = G_2 (h_2 + e_{c2} + e_{p2}) - G_1 (h_1 + e_{c1} + e_{p1})$$

I bilanci si fanno sulle grandezze estensive.

\dot{Q} → potenza termica scambiata con l'esterno. L'equazione del primo principio la scrivo in termini di potenza termica.

Generalizziamo a più correnti entranti e più correnti uscenti e vediamo che il calore e il lavoro non cambiano perché sono la somma di tutti i calori e i lavori scambiati attraverso il contorno fisso; mentre il termine che riguarda la corrente entrante [uscente] diventa la somma di tutte le correnti entranti [uscenti].

Stiamo ragionando induttivamente, dal particolare al generale.

$$\dot{Q} - P_f = \sum_{u=1}^n G_u (h_u + e_{cu} + e_{pu}) - \sum_{e=1}^m G_e (h_e + e_{ce} + e_{pe})$$

Estendiamolo anche al regime non stazionario;

Regime non stazionario

Per generalizzare dal caso stazionario al caso non stazionario, usiamo il metodo induttivo, anche se vedremo che per la generalizzazione del primo principio non sarà sufficiente.

- Principio di non conservazione della portata in massa:

nel caso del regime transitorio la portata non si conserva, ma c'è una variazione della massa del sistema:

$$\sum_e G_e - \sum_u G_u = \frac{dM}{dt} = \frac{M_f - M_i}{\Delta t}$$

Se il sistema è a regime stazionario quel rapporto è uguale a zero;

Se $\sum_e G_e > \sum_u G_u$, $\frac{dM}{dt} > 0$ e la massa cresce con il tempo;

se $\sum_e G_e < \sum_u G_u$, $\frac{dM}{dt} < 0$ e la massa diminuisce con il tempo;

- Primo principio della termodinamica per sistemi aperti

Studiamo ciò che avviene tra un istante e il successivo, quindi moltiplichiamo tutta l'equazione per Δt , cioè per l'intervallo di tempo che vogliamo studiare.

Moltiplico per Δt perché considero quello che avviene tra l'istante t e $t + \Delta t$

$$Q - L_f = \sum_u G_u \Delta t (h_u + e_{cu} + e_{pu}) - \sum_e G_e \Delta t (h_e + e_{ce} + e_{pe}) +$$

Non è sufficiente!!

La quantità di massa del sistema cambia, quindi cambia l'energia potenziale poiché cambia la quota del baricentro; inoltre cambia anche l'energia cinetica perché cambia la velocità del fluido nei due livelli differenti; infine, cambia anche l'entalpia poiché la temperatura e la pressione possono essere diverse.

Allora dobbiamo aggiungere un termine con l'energia totale (l'energia interna termodinamica perché è variata l'energia potenziale e l'energia cinetica) moltiplicata per la massa tra istante finale e iniziale:

$$+ M_f e_{tf} - M_i e_{ti}$$

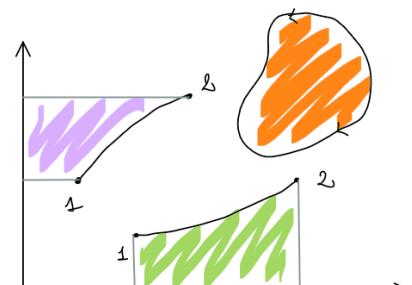
Così abbiamo caratterizzato a pieno lo stato non stazionario.

Vediamo come si rappresentano le trasformazioni termodinamiche sui vari diagrammi termodinamici.

Rappresentazioni termodinamiche sui diagrammi termodinamici

- Diagramma termodinamico pv ;

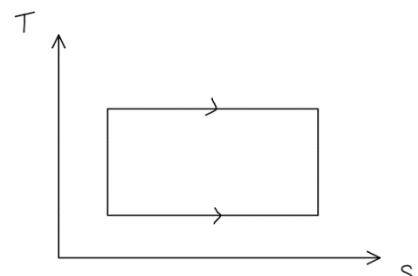
in questo diagramma abbiamo rappresentato il lavoro termodinamico di un sistema chiuso (verde), lavoro di un sistema aperto (viola) e il lavoro di una trasformazione ciclica per i sistemi aperti e chiusi (non c'è differenza tra sistema chiuso e aperto perché è sempre lavoro all'interno della trasformazione) (arancione).



- Diagramma termodinamico Ts ;

in esso abbiamo rappresentato il ciclo di Carnot (ciclo motore) in senso orario e il ciclo inverso reversibile in senso antiorario.

Quindi abbiamo capito che le isoterme sono orizzontali e le isoentropiche sono verticali.



Trasformazioni ISOBARE nel diagramma Ts :

una volta trovate queste funzioni possono essere trattate tutte come funzioni matematiche ma hanno un significato fisico;

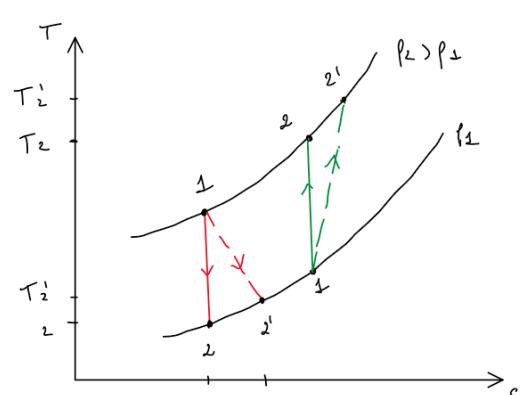
facciamo il differenziale esatto (equazione matematica) di dh :

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

Inoltre, abbiamo trovato che $dh = Tds + vdp$ (equazione fisica)

Per le isobare $dp = 0$, quindi:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT = c_p dT = Tds$$



Dove $\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p$ **calore specifico isobaro** (misurabile con sufficiente approssimazione), calore specifico a pressione costante.

Le derivate parziali sono quantità fisiche che si misurano.

$$\text{Allora } \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p} > 0 \text{ poiché } T > 0 \text{ e } c_p > 0$$

Allora abbiamo trovato la pendenza di una curva isobara nel piano Ts (pendenza positiva).

Osservazione:

se $c_p \approx \text{cost}$ → la pendenza cresce con la temperatura T allora la curva isobara ha la **concavità verso l'alto**, cioè è una **curva crescente**. A temperatura più elevata la pendenza è più elevata. La curva è un'esponenziale. In seguito, vedremo che aumentando la pressione del fluido, anche la temperatura aumenta: $\uparrow p \Rightarrow \uparrow T$; allora l'isobara a pressione $p_2 > p_1$ sta sopra. Questa dimostrazione la vedremo più avanti.

Ora possiamo rappresentare nel diagramma l'espansore in rosso che se compie una trasformazione reversibile si sposta in verticale perché $ds = 0$, reversibile isoentropica. L'espansore partiva da una pressione $p_2 > p_1$, espande. Se invece la trasformazione è irreversibile allora sarà la linea tratteggiata, e quindi il punto finale sarà 2' che ha un Δs_s e ha anche una temperatura superiore rispetto a 2.

Se ho il compressore parto dal punto 1 inferiore, se comprimo in maniera reversibile vado lungo l'isoentropica in 2, se ho un'irreversibile il punto finale è 2'.

Espansore (in rosso nel grafico sopra)

Con le due isobare nel piano Ts con $p_2 > p_1$ possiamo rappresentare la trasformazione in un espansore: parte da una temperatura generica a pressione maggiore e si espande, riducendo la sua pressione, producendo lavoro positivo e diminuendo la sua entalpia, la trasformazione può essere senza irreversibilità, cioè isoentropica, oppure con irreversibilità che producono una maggiore entropia.

(notiamo che $T'_2 > T_2$ poiché nel caso irreversibile si ottiene meno lavoro, che quindi viene dissipato sottoforma di calore).

Compressore (in verde nel grafico sopra)

Trasformazione di un compressore:

parte da una temperatura generica a pressione minore e si comprime, aumentando la sua pressione, acquistando lavoro e aumentando la sua entalpia;

la trasformazione senza reversibilità, cioè isoentropica, è possibile, ma è possibile anche la trasformazione irreversibile reale che produce una maggiore entropia.

(di nuovo notiamo che $T'_2 > T_2$ perché nel caso irreversibile per comprimere una stessa quantità di fluido si deve dare maggiore lavoro, che si dissipà come calore perso per le irreversibilità).

Diagramma termodinamico *hs*

- Trasformazioni ISOBARE nel diagramma *hs*

Facciamo il differenziale esatto di dh :

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

Inoltre, abbiamo trovato che $dh = Tds + vdp$

per le isobare $dp = 0$, quindi:

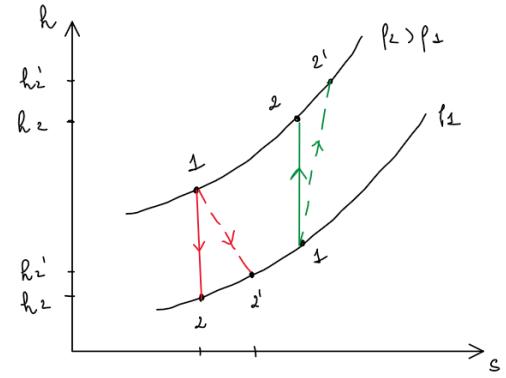
$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p ds = Tds \Leftrightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial S}\right)_p = T > 0 \text{ poiché } T > 0$$

Allora abbiamo trovato la pendenza di un'isobara nel piano *hs* (la pendenza dell'isobara è la temperatura del sistema)

Osservazione:

se $c_p \approx \text{cost}$ la pendenza cresce con la temperatura $T \rightarrow$ allora la curva isobara ha una **concavità verso l'alto**, cioè è una **curva crescente**.

In seguito, vedremo che, aumentando la pressione del fluido, anche la temperatura aumenta: $\uparrow p \Rightarrow \uparrow T$; allora, l'isobara a pressione $p_2 > p_1$ sta sopra.



Espansore

Trasformazione di un espansore:

parte da un'entalpia maggiore e si espande riducendo l'entalpia producendo lavoro positivo; può seguire una trasformazione reversibile isoentropica, oppure una trasformazione irreversibile che produce un'entropia maggiore.

(notiamo che $h'_2 > h_2$ poiché nel caso irreversibile si ottiene una maggiore entalpia).

Compressore

Trasformazione di un compressore:

parte da un'entalpia minore e si comprime aumentando l'entalpia, acquisendo lavoro; può seguire una trasformazione reversibile isoentropica, oppure una trasformazione irreversibile che produce entropia maggiore.

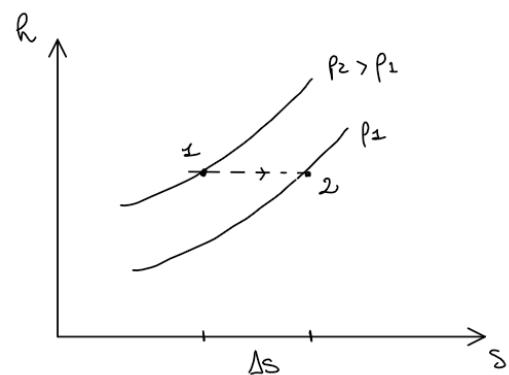
(notiamo che $h'_2 > h_2$ poiché nel caso irreversibile si ottiene una maggiore entalpia).

Valvola di laminazione

Nella valvola di laminazione l'entalpia in ingresso è uguale a quella di uscita.

Nel diagramma *hs* si può rappresentare anche la trasformazione della valvola di laminazione;

si entra con una pressione maggiore e si segue una trasformazione irreversibile in cui l'entalpia finale è pari all'entalpia iniziale.



Fine capitolo 6.

Gas perfetti

(Capitolo 7 del libro, proprietà delle sostanze)

Obbediscono all'equazione di stato dei gas perfetti, rappresentata dalla seguente legge:

$$pV = nR_u T;$$

compensa tutte le altre leggi che erano state studiate con il sistema cilindro-pistone (+ la legge di Avogadro).

Si può anche scrivere usando il volume molare, cioè il volume specifico molare, semplicemente dividendo per n , numero di moli:

$$p\tilde{v} = R_u T$$

Oppure sostituendo l'espressione del numero di moli come il rapporto tra la massa e il peso molecolare, si ottiene:

$$pV = \frac{m}{p.n.} \cdot R_u T \Rightarrow p\tilde{v} = \frac{R_u}{p.n.} T \Rightarrow p\tilde{v} = RT$$

con $R = \frac{R_u}{p.n.}$; non è più costante universale ma è specifica del gas.

Con ν volume specifico per unità di massa. $p. n. \rightarrow$ peso molecolare

Proprietà delle sostanze

Studiamo dei parametri fisici delle sostanze fisiche che utilizziamo nelle trasformazioni termodinamiche.

La cosa straordinaria della termodinamica è che, note le funzioni termodinamiche generiche, possiamo procedere come se fossero espressioni matematiche (differenziali esatti, derivate parziali, ...); inoltre, tutto quello che otteniamo ha un significato fisico ed è rappresentato da grandezze misurabili.

Immaginiamo di conoscere una funzione di stato di una sostanza, ad esempio il volume specifico in funzione della temperatura e della pressione:

$$\nu = \nu(T, p)$$

Vogliamo valutare le variazioni del volume specifico di questa sostanza al variare della temperatura e della pressione \rightarrow valutiamo $d\nu$ in funzione di dT e dp .

Scriviamo il differenziale esatto della funzione ν , perché questa è una funzione di stato;

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

In termini finiti $\left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_p$ rappresenta una quantità misurabile, facendo compiere ad una sostanza una trasformazione a pressione costante, fornendo una certa quantità di calore, quindi ottenendo una certa variazione di temperatura e poi misurando la variazione del volume specifico della sostanza.

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

Dove definiamo β **coefficiente di dilatazione isobara**, in funzione della pressione e della temperatura per ogni sostanza.

Analogamente, in termini finiti $\left(\frac{\partial \nu}{\partial p}\right)_T$ rappresenta una quantità misurabile. Facendo compiere ad una sostanza una trasformazione a temperatura costante, fornendo una variazione di pressione e misurando le corrispondenti variazioni di volume specifico della sostanza.

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

Dove γ è il **coefficiente di compressione isoterma**.

C'è il meno nella relazione perché se aumentiamo la pressione il volume diminuisce.

In definitiva, otteniamo l'equazione differenziale del volume specifico di una sostanza in funzione della temperatura e della pressione:

$$dv = \beta v dT - \gamma v dp;$$

quindi conoscendo dT e dv forniti alla sostanza, possiamo calcolare il dp .

Se le variazioni del volume specifico avvengono a sezione costante, dividiamo per la sezione ed otteniamo:

$$\frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p = \alpha$$

Dove α è il **coefficiente di dilatazione lineare**.

Calore specifico

Definiamo calore specifico generico c :

$$c = \frac{dq}{dT};$$

poiché dq non è un differenziale esatto (poiché il calore non è una grandezza funzione di stato) mentre dT è un differenziale esatto (poiché la temperatura è una grandezza funzione di stato), allora il calore NON è una grandezza funzione di stato e quindi dipende dalla trasformazione.

Siccome q non è una grandezza funzione di stato, questo non è un differenziale esatto, variazione piccola di calore e variazione piccola di temperatura.

Il calore specifico cambia a seconda della trasformazione. Se la trasformazione è un'isoterma e c'è uno scambio di calore, $dT = 0$, $dQ \neq 0$ allora c può avere tutti i valori da + infinito a meno infinito.

Infatti, se consideriamo diverse trasformazioni otteniamo diversi risultati:

- Se la trasformazione è adiabatica, $dq = 0 \rightarrow c = 0$
- Se la trasformazione è isoterma $dq \neq 0$ ma $dT = 0 \rightarrow c = \pm\infty$

Vogliamo esprimere il calore specifico considerando sia i sistemi chiusi che i sistemi aperti.

Sistemi chiusi

Primo principio della termodinamica per sistemi chiusi:

$$dq - dl = du + de_c + de_p$$

Poiché du è una grandezza funzione di stato, du è indipendente dalla trasformazione, quindi ne scegliamo una per cui $de_c = 0$ e $de_p = 0$;

inoltre, se supponiamo che la trasformazione sia reversibile, $dl = pdv$ per sistemi chiusi.

Allora otteniamo:

$$du = dq - pdv \rightarrow dq = du + pdv$$

Sostituiamo nell'espressione del calore specifico:

$$c = \frac{dq}{dT} = \frac{du}{dT} + p \frac{dv}{dT}$$

Supponiamo che u sia in funzione di T e di v e ne facciamo il differenziale esatto:

$$u = u(T, v) \rightarrow du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv;$$

dividiamo per dT :

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

Sostituiamo nell'espressione del calore specifico:

$$c = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right] \frac{dv}{dT}$$

Moltiplichiamo per dT :

$$c = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right] dv$$

Se la trasformazione è ISOCORA, cioè se il volume è costante, $\rightarrow dv = 0$, allora:

$$c = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \rightarrow c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v : \text{calore specifico}$$

Definizione operativa di c_v :

se $dv = 0 \rightarrow dq = c_v dT$

allora:

$$c_v = \frac{dq}{dT}|_v = \frac{q}{\Delta T}|_v$$

Passiamo da quantità infinitesime a quantità finite (anche se piccole) per poter misurare.

Basta mettere un gas in un contenitore, fornire calore q che produce ΔT , nel contenitore a pareti rigide e si calcola c_v .

Se la trasformazione è ISOTERMA, cioè a temperatura costante, $\rightarrow dT = 0$, allora:

$$dq = \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right] dv = c_d dv,$$

$$\text{con } c_d = p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T : \text{calore specifico di dilatazione isoterma}$$

definizione operativa di c_d :

se $dT = 0 \rightarrow dq = c_d dv$

$$\text{allora; } c_d = \frac{dq}{dv}|_T$$

cioè mettiamo un gas in un recipiente, forniamo calore q e misuriamo una variazione di volume Δv , purché la temperatura rimanga costante (difficile).

Allora non è facilmente calcolabile (è facile solo nei passaggi di stato)

In definitiva, abbiamo trovato le seguenti espressioni per il **calore** e il **calore specifico** per i **sistemi chiusi**:

$$dq = c_v dT + c_d dv \quad \text{e} \quad c = c_v + c_d \frac{dv}{dT}$$

Sistemi aperti

Partiamo dal primo principio della termodinamica per i sistemi aperti;

$$dq - dl_f = dh + de_c + de_p \rightarrow dh = dq - dl_f - de_c - de_p$$

Poiché dh è una grandezza funzione di stato, dh è indipendente dalla trasformazione, quindi ne sceglio una per cui $de_c = 0$ e $de_p = 0$; inoltre se supponiamo che la trasformazione sia reversibile, $dl_f = -vdp$ per i sistemi aperti.

Allora otteniamo:

$$dh = dq + vdp \rightarrow dq = dh - vdp$$

Sostituiamo nell'espressione del calore specifico:

$$c = \frac{dq}{dT} = \frac{dh}{dT} - v \frac{dp}{dT}$$

Da non confondersi con l'entropia $ds = \frac{dq}{T}$ che è una grandezza funzione di stato.

Supponiamo che h sia una funzione di T e p e ne facciamo il differenziale esatto:

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

dividiamo per dT

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

Sostituiamo nell'espressione del calore specifico:

$$c = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] \frac{dp}{dT};$$

moltiplichiamo per dT

$$dq = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] dp$$

Se la trasformazione è ISOBARA, cioè a pressione costante $\rightarrow dp = 0$

$$c = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \Rightarrow c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p : \text{calore specifico a pressione costante}$$

Definizione operativa di c_p :

se $dp = 0 \rightarrow dq = c_p dT$

$$\text{allora } c_p = \left.\frac{dq}{dT}\right|_p = \left.\frac{q}{\Delta T}\right|_p$$

il sistema aperto deve scorrere a pressione costante, forniamo del calore q e misuriamo una variazione di temperatura $\Delta T \rightarrow$ un po' più difficile da misurare rispetto a c_v . Sarà difficile mantenere la pressione costante.

se la trasformazione è ISOTERMA, cioè a temperatura costante, $dT = 0$

$$\text{allora } dq = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] dp = c_c dp;$$

$$\text{con } c_c = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v : \text{calore specifico di comprimibilità isoterma}$$

Definizione operativa di c_c :

se $dT = 0 \rightarrow dq = c_c dp$

$$\text{allora } c_c = \left.\left(\frac{dq}{dp}\right)\right|_T = \left.\left(\frac{q}{\Delta p}\right)\right|_T$$

allora non è facilmente calcolabile (è facile solo nei passaggi di stato)

In definitiva abbiamo trovato le seguenti espressioni per il **calore** e il **calore specifico** per i **sistemi aperti**:

$$dq = c_p dT + c_v dp \quad \text{e} \quad c = c_p + c_v \frac{dp}{dT}$$

Conclusione;

abbiamo trovato quattro calori specifici:

- c_v e c_p misurabili;
- c_c e c_d difficilmente misurabili sperimentalmente (tranne nei casi di cambiamenti di stato)

Allora si cerca di mettere in relazione analitica i calori specifici c_c e c_d con altri parametri termodinamici in gioco, senza doverli misurare. Questo si riesce a fare grazie alle Equazioni di Maxwell.

Equazioni di Maxwell (termodinamiche)

Per ricavare le equazioni di Maxwell introduciamo due nuove grandezze termodinamiche funzioni di stato (poiché sono combinazioni lineari di grandezze funzioni di stato):

- $e_u = u - Ts$: energia libera (funzione di Gibbs)
- $e_h = h - Ts$: entalpia libera (funzione di Helmotz)

Poiché sono grandezze funzioni di stato possiamo fare i differenziali:

- $\frac{de_u}{du} = du - Tds - sdT$ $\rightarrow de_u = -pdv - sdT$
Con $du = Tds - pdv$
- $\frac{de_h}{dh} = dh - Tds - sdT$ $\rightarrow de_h = vdp - sdT$
Con $dh = Tds + vdp$

Queste due nuove grandezze sono combinazioni lineari di grandezze di stato quindi anche loro sono grandezze funzione di stato.

Nel caso dei passaggi di stato cioè per trasformazioni a $T = cost$ e $p = cost$ (isotermobariche), $dT = 0$ e $dp = 0$; quindi:

$$de_h = 0$$

L'entalpia libera rimane costante in un cambiamento di stato.

Nel caso di una trasformazione ISOTERMA, $dT = 0$, quindi:

$$de_u = -pdv \quad (\text{lavoro scambiato da un sistema chiuso})$$

$$\rightarrow pdv = -de_u \rightarrow \int_1^2 pdv = l_{21} = e_{u1} - e_{u2}$$

Così possiamo ricondurre il calcolo del lavoro in un sistema chiuso, che non è una grandezza funzione di stato, alla variazione della grandezza funzione di stato energia libera.

Allora la diminuzione dell'energia libera dà luogo ad un lavoro in un sistema chiuso. Il lavoro compiuto da un sistema chiuso è la differenza di energia libera tra due stati.

Teorema del differenziale esatto (o di Swartz)

Se $dz = xdx + ydy$ e se dz è un differenziale esatto, si può scrivere:

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_x = \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_y$$

Applichiamo il teorema di Swartz all'energia libera de_u , all'entalpia de_h , all'energia interna du e all'entalpia dh , ed otteniamo le quattro equazioni di Maxwell:

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

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

Cerchiamo delle espressioni di c_d e c_c calcolabili analiticamente

- Utilizziamo la definizione di entropia e sostituiamo l'espressione di dq per i **sistemi chiusi**:

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{c_v dT}{T} + \frac{c_d dv}{T};$$

Inoltre, possiamo fare il differenziale esatto di s rispetto a T e v :

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

Per trasformazioni ISOCORE, $dv = 0$

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

Per le trasformazioni ISOTERME, $dT = 0$

$$ds = \frac{c_d}{T} dv = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \Rightarrow c_d = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T T$$

Per la prima equazione di Maxwell:

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

N.B.: questa espressione contiene solo le tre variabili termomeccaniche p, v, T

Nota l'equazione di stato che lega le tre variabili termomeccaniche per un certo sistema (ad esempio gas perfetti), c_p si può calcolare analiticamente senza il bisogno di misurarlo.

Abbiamo ricavato il ds in funzione di dT e di dv partendo dai calori specifici.

c_d si può esprimere come funzione delle sole variabili di stato, senza bisogno di misurarlo.

- Utilizziamo la definizione di entropia e sostituiamo l'espressione di dq per **sistemi aperti**:

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

Inoltre, possiamo fare il differenziale esatto di s rispetto a T e p

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

Per trasformazioni ISOBARE, $dp = 0$

$$ds = \frac{c_p}{T} dp = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT \Rightarrow c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$$

Per trasformazioni ISOTERME, $dT = 0$

$$ds = \frac{c_c}{T} dp = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \Rightarrow c_c = T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$$

Per la seconda equazione di Maxwell:

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

N.B.: nota l'equazione di stato che lega p, v, T per un certo sistema (ad esempio i gas perfetti), c_c si può calcolare analiticamente senza il bisogno di misurarlo.

Conclusioni;

- Sistemi chiusi;

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

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

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

- Sistemi aperti;

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

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

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

Diagramma termodinamico Ts

- Dimostriamo che nel diagramma Ts l'isobara a $p_2 > p_1$ sta sopra p_1

Consideriamo l'espressione * ($ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$), se la trasformazione è ISOENTROPICA, $ds = 0$

$$\frac{c_p}{T} dT = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \Rightarrow \frac{dT}{dp} = \frac{v\beta T}{c_p} > 0, \text{ poiché } v, \beta, T, c_p > 0$$

$$\text{Sapendo che } \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v\beta$$

Allora, muovendosi lungo un'isoentropica, ad un aumento di temperatura corrisponde un aumento di pressione.

- Dimostriamo che la pendenza dell'isocora è maggiore della pendenza dell'isobara

Consideriamo l'espressione * ($ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$), se la trasformazione è ISOCORA, $dv = 0$

$$ds = \frac{c_v}{T} dT \Rightarrow \frac{dT}{ds} \Big|_v = \frac{T}{c_v} \Big|_v$$

Abbiamo trovato la pendenza di un'isocora sul piano Ts .

Consideriamo l'espressione * ($ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$), se la trasformazione è ISOBARA, $dp = 0$

$$ds = \frac{c_p}{T} dT \Rightarrow \frac{dT}{ds} \Big|_p = \frac{T}{c_p} \Big|_p$$

Abbiamo trovato la pendenza di un'isobara sul piano Ts

Poiché $c_p > c_v$ (come dimostreremo), la pendenza dell'isobara è minore dell'isocora.

Relazioni tra c_p e c_v

$$\text{Dalla * esplicitiamo } c_p \rightarrow c_p = T \frac{ds}{dT} + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p T \frac{dp}{dT}$$

$$\text{Dalla * esplicitiamo } c_v \rightarrow c_v = T \frac{ds}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v T \frac{dv}{dT}$$

$$c_p - c_v = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v T \frac{dv}{dT}$$

Consideriamo una generica funzione p , funzione di T e v , e facciamo il differenziale esatto:

$$p = p(T, v) \rightarrow dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv;$$

dividiamo per dT :

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

Allora otteniamo:

$$\begin{aligned} c_p - c_v &= \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p T \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dT} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v T \frac{dv}{dT} = \\ &= \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + T \frac{dv}{dT} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \right] \end{aligned}$$

Dove il contributo tra parentesi quadre: $\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right] = 0$ per il teorema dei differenziali esatti

Allora:

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

Teorema dei differenziali esatti:

Se $p = p(T, v)$ il prodotto delle tre derivate parziali di ciascuna coppia con il terzo lasciato costante è pari a -1;

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = -1$$

Inoltre, sempre dal teorema dei differenziali esatti possiamo scrivere:

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

$$\Rightarrow c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

Osservazione: GAS PERFETTI

L'equazione di stato dei gas perfetti è:

$$pv = RT \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2}$$

$$\text{Allora } c_p - c_v = T \frac{R^2}{v^2} \cdot \frac{RT}{p^2} = R \Rightarrow c_p - c_v = R$$

Relazione tra c_p e c_v : $\frac{c_p}{c_v}$

se la trasformazione è ISOENTROPICA, $ds = 0$

dalle espressioni:

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

Abbiamo:

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

Per le due trasformazioni a $s = \text{cost}$ posso semplificare ∂T e ottengo $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s$

Inoltre, $\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v} = - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ per Swartz

Osservazione: GAS PERFETTI

$$pv = RT \rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2}$$

Per le trasformazioni isoentropiche per i gas perfetti:

$$pv^k = \text{cost} \rightarrow dpv^k + pkv^{k-1} dv = \text{cost}$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -kp \frac{v^{k-1}}{v^k} = -k \frac{p}{v}$$

Allora:

$$\frac{c_p}{c_v} = + \frac{RT}{p^2} \cdot k \frac{p}{v} = \frac{RT}{pv} k = k \Rightarrow \frac{c_p}{c_v} = k$$

Oppure:

$$pv^k = \text{cost} \rightarrow p = \frac{\text{cost}}{v^k} \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -k \frac{\text{cost}}{v^{k+1}}$$

$$\Rightarrow \frac{c_p}{c_v} = + \frac{RT}{p^2} k \frac{pv^k}{v^{k+1}} = \frac{RT}{pv} \cdot k = k \Rightarrow \frac{c_p}{c_v} = k$$

Dipendenza di c_v da v

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

Facciamone la derivata rispetto a v , a T costante;

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial}{\partial v} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \right]_v$$

(nel secondo uguale è stato invertito l'ordine delle derivate parziali)

Ora ricordiamo l'espressione che abbiamo trovato per du per i sistemi chiusi:

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

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

Allora sostituiamo e otteniamo:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right]_v = \cancel{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)}_v + T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v - \cancel{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)}_v$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

Questa è la dipendenza di c_v da v .

Dipendenza di c_p da p

Abbiamo definito $c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$

Facciamone la derivata rispetto a p , a T costante;

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \right]_p$$

(nel secondo uguale è stato invertito l'ordine delle derivate parziali)

Ora ricordiamo l'espressione che abbiamo trovato per dh per i sistemi aperti:

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

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right]$$

Allora sostituiamo ed otteniamo:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right]_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

Questa è la dipendenza di c_p da p .

Gas perfetti

(Capitolo 7 del libro, proprietà delle sostanze)

Obbediscono all'equazione di stato dei gas perfetti, rappresentata dalla seguente legge:

$$pV = nR_u T;$$

Ricordiamo le relazioni che abbiamo trovato tra c_v e c_p :

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad \text{e} \quad \frac{c_p}{c_v} = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s$$

Abbiamo già dimostrato che per i gas perfetti:

$$c_p - c_v = R \quad \text{e} \quad \frac{c_p}{c_v} = k$$

Inoltre, per i gas perfetti otteniamo che:

- $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = 0 \rightarrow c_v$ non dipende da v ma dipende solo da T : $c_v(T)$
- $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p = 0 \rightarrow c_p$ non dipende da p ma dipende solo da T : $c_p(T)$

I termini tra parentesi quadra per un gas perfetto vengono uguale a zero (i termini della pagina sopra).

Inoltre, per i gas perfetti scriviamo le espressioni di du e di dh :

$$du = c_v(T) dT \quad \text{e} \quad dh = c_p(T) dT$$

Sono in funzione solo della temperatura.

Infine, troviamo il **coefficiente di dilatazione isobara β** per i gas perfetti:

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \cdot \frac{R}{P} = \frac{R}{RT} = \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{1}{T}$$

Per un gas perfetto il coefficiente di dilatazione isobara è $\beta = \frac{1}{T}$

Osservazione:

perché si è scelto $T = 273$ per la temperatura dei gas?

I primi esperimenti sui gas si facevano con un gas contenuto in un recipiente e si misurava il coefficiente di dilatazione isobara β , fornendo una certa quantità di calore, cioè una certa variazione di temperatura. Si misurava la conseguente variazione di volume e dividendo per il volume si otteneva il coefficiente.

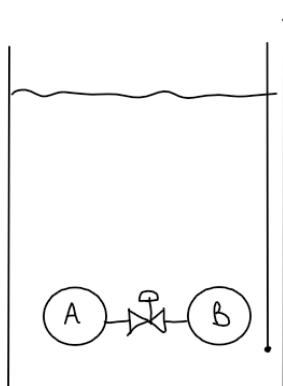
Trovavano che il coefficiente β dei gas era circa $\frac{1}{273}$ allora si scelse come temperatura il reciproco:

$$\beta \simeq \frac{1}{273} = \frac{1}{T} \rightarrow T \cong 273$$

Conferma sperimentale di $du = c_v(T)dT$ e $dh = c_p(T)dT$

Esperienza di Joule

In un contenitore contenente del liquido si inserisce un recipiente A contenente del gas; questo recipiente è in contatto con un altro recipiente B tramite una valvola, che quando è aperta permette il passaggio del gas da A a B, andando a raddoppiare il volume (anche il volume specifico poiché il sistema è chiuso quindi la massa resta costante). All'inizio dell'esperienza il gas è in A e misuriamo la temperatura T e in B c'è il vuoto.



Poi si apre la valvola e il gas si espande e alla fine della trasformazione il gas sarà in A+B, cioè ha raddoppiato il proprio volume.

Di nuovo misurerò la temperatura e trovò che la temperatura era circa uguale.

Si misura la temperatura del liquido sia prima che dopo l'espansione.

Se il gas era molto rarefatto, cioè se il suo comportamento di avvicinava a quello del gas perfetto, la temperatura si manteneva costante:

$$T = \text{cost} \quad (dT = 0)$$

C'è un gas che ha compiuto una trasformazione che ha variato il suo volume ma la temperatura è rimasta costante.

Primo principio della termodinamica per sistemi chiusi, applicandola nella trasformazione dell'esperienza di Joule:

$$q - l = \Delta u + \Delta e_c + \Delta e_p$$

Dove:

- Non si scambia lavoro $l = 0$;
- Poiché la temperatura è costante $q = 0$;
- Supponiamo che il gas abbia velocità nulla sia all'inizio che alla fine, quindi $\Delta e_c = 0$;
- L'energia potenziale non varia perché non cambia la quota del baricentro;

Allora $\Delta u = 0$, cioè $du = 0$

Poiché u in generale è funzione di v e di T , il suo differenziale esatto è:

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

Poiché $dv \neq 0$ (espansione),

$$\text{affinché } \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$$

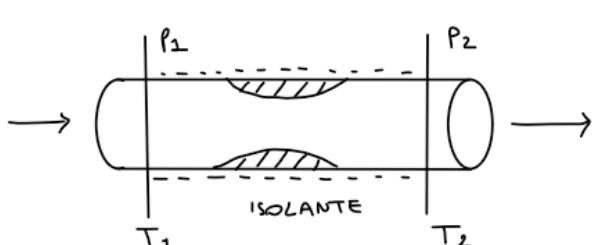
allora abbiamo confermato che u è funzione solo della temperatura e non del volume specifico:

$$du = c_v(T)dT$$

Esperienza di Joule-Thompson

In un condotto con una stenosi scorre un fluido da sx verso dx se $p_1 > p_2$.

Si misurano le temperature T_1 e T_2 in ingresso e in uscita.



Il condotto è isolato termicamente per l'intera lunghezza quindi non ci sono scambi di calore.

Primo principio della termodinamica per sistemi aperti:

$$q - l_f = \Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p$$

Dove:

- Non ci sono scambi di calore perché lo isolavano termicamente;
- Non si scambia lavoro;

- Se il conduttore è orizzontale la variazione di energia potenziale è nulla;
- Se le sezioni sono uguali la variazione di energia cinetica è nulla;

Allora $\Delta h = 0$, cioè $dh = 0$

Poiché h in generale è funzione di p e di T , il duo differenziale esatto è:

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

Nell'esperienza si misurava la differenza di temperatura $T_1 - T_2$;

Se l'esperienza misurasse un $dT = 0$, ed essendo $dp \neq 0$:

$$\text{affinché } \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = 0$$

allora abbiamo confermato che h non dipende dalla pressione, ma l'entalpia h è funzione solo della temperatura:

$$dh = c_p(T) dT$$

Per un gas perfetto $T_1 - T_2 = 0$. Nelle condizioni reali si trova che $dT \neq 0$;

Infatti, se un gas espande come nell'esperienza di Joule-Thomson, si ottiene una variazione della temperatura (generalmente una diminuzione).

Allora per un gas reale h dipende da p :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \neq 0 \rightarrow h(p, T)$$

Il risultato dell'esperienza era $dT \neq 0$ perché il gas era un gas reale;

L'esperienza di Joule-Thomson si rappresenta in un diagramma Tp ; immaginiamo di condurre varie esperienze successive a partire da p_1 , con pressioni p_2 sempre più basse; se diminuiamo le pressioni troviamo che il gas continua a riscaldarsi fino ad un punto e poi decresce. Otteniamo un andamento particolare, sempre simile anche alle diverse temperature.

Unendo i massimi si ottiene un'altra curva.

Considerando il caso di gas reale abbiamo:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp = 0$$

$$\rightarrow c_{JT} = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right) \Big|_h = -\frac{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T}{c_p}, \text{ e questo è il coefficiente di Joule-Thomson}$$

(è la variazione di temperatura sulla variazione di pressione)

Nel tratto di curve a dx del massimo abbiamo $p_1 - p_2 > 0$ ma $T_1 - T_2 < 0$, cioè $p_1 > p_2$ ma $T_1 < T_2$

Allora $dT > 0$ per un $dp < 0 \rightarrow c_{JT} < 0$

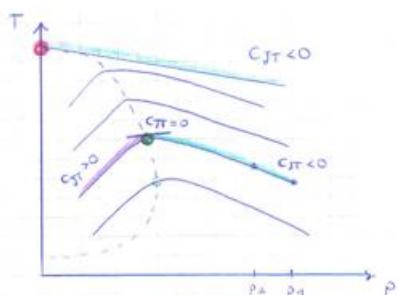
Nel massimo della curva $dT = 0 \rightarrow c_{JT} = 0$

Nel tratto di curva a sx del massimo abbiamo $dT < 0$ per un $dp < 0 \rightarrow c_{JT} > 0$

Osservazione:

di solito, un gas che si espande si raffredda, ma questo vale nel tratto a dx del massimo.

Esiste una temperatura che corrisponde al massimo del valore della temperatura in cui $c_{JT} = 0$: **temperatura limite (o di inversione)**. La presenza di un massimo avviene fino ad una certa temperatura, al di sopra di questa temperatura la curva è tale che la temperatura cresce sempre.



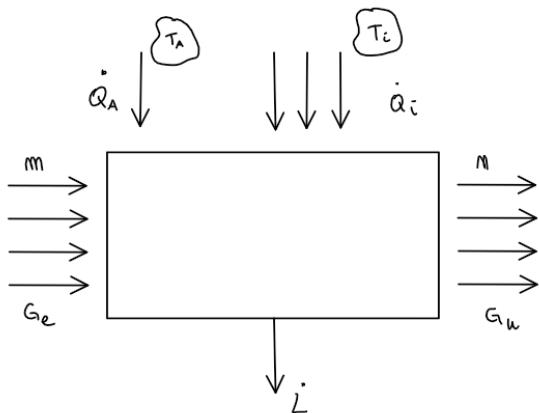
Allora per questa temperatura e per le superiori, $c_{JT} < 0$ sempre e non c'è il tratto in cui $c_{JT} > 0$ allora il gas che si espande si riscalda (non si raffredda).

Sperimentalmente, se si misura $\frac{\Delta T}{\Delta p}$ nell'equazione di Joule-Thomson, si ottiene che è proporzionale a $\frac{\Delta p}{T^2}$ tramite una costante k :

$$c_{JT} = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{\Delta p}{T^2} \cdot k \rightarrow \begin{cases} \text{se } k > 0, \Delta T > 0 \\ \text{se } k < 0, \Delta T < 0 \end{cases}$$

Teorema di Guoj-Stodola

Consideriamo un sistema aperto con più correnti entranti con portata G_e e più correnti uscenti con portata G_u , e supponiamo il regime stazionario.



Supponiamo che ci sia un unico scambio di lavoro \dot{L} per unità di tempo, e diversi scambi di calore, di cui uno con l'ambiente \dot{Q}_A e tanti \dot{Q}_i con le varie sorgenti T_i .
($\dot{L} = P$)

Scambi di calore con l'ambiente e scambi di calore con le altre n -sorgenti T_i .

Primo principio della termodinamica per sistemi aperti:

$$\dot{Q} - \dot{L} = \sum_{u=1}^n G_u (h_u + e_{cu} + e_{pu}) - \sum_{e=1}^m G_e (h_e + e_{ce} + e_{pe}),$$

dove in questo caso: $\dot{Q} = \dot{Q}_A + \sum_{i=1}^m \dot{Q}_i$ (ha una componente di scambio di calore con l'ambiente e gli altri scambi con le sorgenti)

Secondo principio della termodinamica per sistemi aperti:

$$\frac{\dot{Q}}{T} = \Delta S - \Delta s_s \text{ teniamo conto anche di eventuali irreversibilità. } \Delta S \rightarrow \text{relativo a tutta la massa.}$$

$$\Rightarrow \frac{\dot{Q}_A}{T_A} + \sum_{i=1}^m \frac{\dot{Q}_i}{T_i} = \sum_{u=1}^n G_u s_u - \sum_{e=1}^m G_e s_e - \Delta s_s$$

$$\Rightarrow \dot{Q}_A = -T_A \sum_{i=1}^m \frac{\dot{Q}_i}{T_i} + \sum_{u=1}^n G_u T_A s_u - \sum_{e=1}^m G_e T_A s_e - \Delta s_s T_A$$

Sostituiamo \dot{Q}_A nell'espressione del primo principio:

$$\sum_i \dot{Q}_i - \sum_i \frac{\dot{Q}_i T_A}{T_i} - \dot{L} + \sum_u G_u T_A s_u - \sum_e G_e T_A s_e - T_A \Delta s_s = \sum_u G_u (h_u + e_{cu} + e_{pu}) - \sum_e G_e (h_e + e_{ce} + e_{pe})$$

Risolviamo per \dot{L} :

$$\dot{L} = \sum_i \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_A}{T_i} \right) + \sum_e G_e (h_e - T_A s_e + e_{ce} + e_{pe}) - \sum_u G_u (h_u - T_A s_u + e_{cu} + e_{pu}) - T_A \Delta s_s;$$

se le trasformazioni sono reversibili, $\Delta s_s = 0$

allora \dot{L}_{max} = lavoro che otterrei se la trasformazione fosse reversibile.

In definitiva, il lavoro ottenuto da questo sistema è:

$$\dot{L} = \dot{L}_{max} - T_A \Delta s_s$$

Il lavoro ottenibile da un sistema aperto è massimo quando non ci sono irreversibilità, e questo \dot{L}_{max} è in funzione dei calori \dot{Q}_i scambiati con le sorgenti a temperatura T_i , dell'entalpia e anche del termine $T_A s$.

Applichiamo questa espressione prima ai sistemi chiusi e poi ai sistemi aperti.

Sistemi chiusi

Spariscono i termini legati alle correnti uscenti ed entranti G_u e G_e , quindi, si torna alla macchina motrice di Watt e in caso di trasformazione reversibile alla macchina di Carnot:

$$\dot{L}_{max} = \sum_i \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_A}{T_i} \right)$$

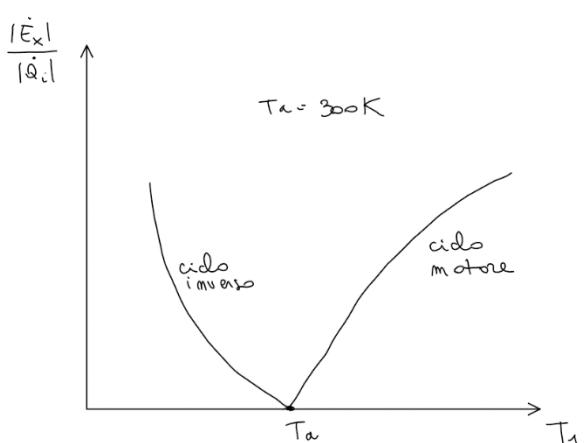
Se c'è una sola sorgente, cioè se $i=1$,

$$\dot{L}_{max} = \dot{Q}_1 \left(1 - \frac{T_A}{T_1} \right) = \dot{E}_x : \text{exergia del sistema chiuso};$$

l'exergia del sistema chiuso è il lavoro massimo ottenuto dal sistema chiuso che scambia calore con una sola sorgente (un solo scambio di calore). (riceve calore da una sola sorgente e cede calore all'ambiente)

Osserviamo che $\frac{\dot{E}_x}{\dot{Q}_1} = 1 - \frac{T_a}{T_1}$

Facciamo il diagramma dell'exergia per unità di calore scambiato in modulo, in funzione della temperatura T_1 della sorgente, fissata la temperatura ambiente T_a .



- se $T_1 = T_a \rightarrow \frac{|\dot{E}_x|}{|\dot{Q}_1|} = 0$
- Se $T_1 > T_a \rightarrow \frac{|\dot{E}_x|}{|\dot{Q}_1|}$ aumenta verso la saturazione, allora **ciclo motore** ($L > 0$). Il rendimento aumenta.
- Se $T_1 < T_a \rightarrow \frac{|\dot{E}_x|}{|\dot{Q}_1|}$ aumenta in maniera diversa, allora **ciclo inverso**.

SETTIMANA 4

12-10.-21

Giovedì iniziano le esercitazioni di Petracchi.

Vediamo la definizione di exergia per i sistemi aperti.

Sistema aperto

Se il sistema aperto scambia calore solo con l'ambiente, il primo termine di \dot{L}_{max} è nullo:

$$\sum_i \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_A}{T_i}\right) = 0$$

Inoltre, se consideriamo una sola corrente entrante G_e e una sola corrente uscente G_u , ricordiamo che in regime stazionario $G = G_e = G_u$ ed otteniamo:

$$\dot{L}_{max} = G_e(h_e - T_A s_e + e_{ce} + e_{pe}) - G_u(h_u - T_A s_u + e_{cu} + e_{pu})$$

Se la differenza tra le energie cinetiche in ingresso e in uscita e tra le energie potenziali sono nulle, otteniamo:

$$\dot{L}_{max} = G_e(h_e - T_A s_e) - G_u(h_u - T_A s_u)$$

Dividiamo per G otteniamo il lavoro intensivo massimo;

$$l_{max} = (h_e - T_a s_e) - (h_u - T_a s_u)$$

Definiamo $e_x = h - T_a s$ come **Exergia del sistema aperto**, allora:

$$l_{max} = e_{xe} - e_{xu};$$

Questo è il massimo lavoro che si può ottenere da un sistema aperto con portata di ingresso e di uscita e che scambia lavoro solo con l'ambiente. Exergia della corrente entrante meno l'exergia della corrente uscente. Questo è molto importante per la valutazione dell'impatto energetico.

Exergia

L'exergia è definita come: $e_x = h - T_a s$

Osserviamo che è un caso particolare dell'entalpia libera $e_h = h - Ts$

L'exergia è un caso particolare dell'entalpia libera dove la temperatura è solo la temperatura ambiente T_a .

L'exergia è funzione di variabili di stato termodinamico, quindi anche l'exergia è una funzione di stato, allora è definita a meno di una costante e si deve definire uno stato di riferimento.

Scegliamo che nello stato di riferimento $e_{xa} = h_a - T_a s_a = 0$ cioè l'exergia dell'ambiente è pari a zero. Come stato di riferimento prendiamo l'ambiente. Significa che l'ambiente lo possiamo considerare uno stato in cui scambiando calore con l'ambiente non si può ottenere lavoro.

Poiché l'energia è il lavoro massimo che si può ottenere sia in un sistema chiuso che in un sistema aperto, è chiaro che non si può ottenere lavoro da un sistema che scambia calore con l'ambiente → la sorgente ambiente ha exergia nulla: **stato morto**.

Di conseguenza otteniamo il valore assoluto dell'exergia facilmente dal valore relativo. $e_x - e_{xa} = (h - h_a) - T_a(s - s_a)$ dove e_{xa} è l'exergia dell'ambiente che è pari a zero.

Costruiamo il diagramma exergia e_x – entalpia h e studiamo le varie trasformazioni:

- Trasformazioni ISOENTROPICHE; $s = \text{cost}$:

$$de_x = dh - T_a ds \rightarrow \left(\frac{\partial e_x}{\partial h}\right)_s = 1;$$

quindi le isoentropiche sono delle rette a 45° (quelle in grigio).

- Trasformazioni ISOBARE, $p = \text{cost}$

$$\left(\frac{\partial e_x}{\partial h}\right)_p = 1 - T_a \left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_p = 1 - \frac{T_a}{T};$$

$$\text{dove } \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T$$

se $T > T_a \rightarrow$ pendenza positiva, se $T = T_a$ pendenza 0 (cioè minima);

se $T < T_a \rightarrow$ pendenza negativa

- Trasformazioni ISOTERME; $T = \text{cost}$

Per i gas perfetti sono anche ISOENTALPICHE, sono rette verticali;

- Trasformazioni ISOCORE, $v = \text{cost}$

$$\left(\frac{\partial e_x}{\partial h}\right)_v = 1 - T_a \left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_v$$

Riprendendo l'espressione di ds e di dq :

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{du + pdv}{T} = c_c \frac{dT}{T} = \frac{c_v}{T} \frac{dh}{c_p} = \frac{dh}{Tk} \rightarrow \frac{ds}{dh} = \frac{1}{Tk} \text{ se il gas è un gas perfetto allora } du = c_c \frac{dT}{T}$$

E sapendo che $dh = c_p dT$

Allora;

$$\left(\frac{\partial e_x}{\partial h}\right)_v = 1 \frac{T_a}{kT}$$

Con $k > 1 \rightarrow kT > T$

Se $kT > T_a$ allora pendenza positiva, se $kT = T_a$ allora pendenza zero, se $kT < T_a$ allora pendenza negativa.

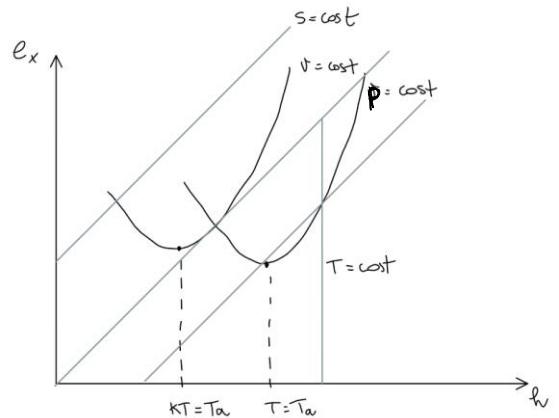
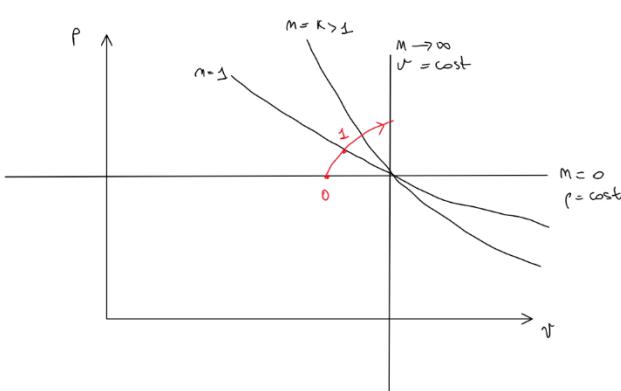


Diagramma $p\nu$

Vogliamo rappresentare tutte le trasformazioni termodinamiche su un piano $p\nu$, partiamo da un'equazione generale del tipo:

$p\nu^n = \text{cost}$, con n parametro empirico (legge politropica, con n parametro che va da 0 a ∞).



- Se $n = 0 \rightarrow$ trasformazione ISOBARA: $p = \text{cost}$. Retta orizzontale.

- Se $n \rightarrow \infty$ allora $p^{1/n}\nu = \text{cost} \Rightarrow \nu = \text{cost}$ Trasformazione ISOCORA. L'isocora è la retta verticale.

Tra il minimo e il massimo valore di n possiamo considerare tutte le trasformazioni termodinamiche.

- Se $n = 1 \rightarrow p\nu = \text{cost} = RT$ allora $T = \text{cost}$ trasformazione isoterna di un gas perfetto. Iperbole equilatera.
- Se $n = k \rightarrow p\nu^k = \text{cost}$ allora trasformazione isoentropica di un gas perfetto ($k > 1$). Ha una pendenza maggiore della isoterna.

Fine lezione 7.

Trasformazioni termodinamiche per i GAS PERFETTI

Dimostriamo che le trasformazioni termodinamiche compiute dai gas perfetti sono:

1. $pv^k = \text{cost}$
2. $\frac{T}{p^{\frac{k-1}{k}}} = \text{cost}$
3. $Tv^{k-1} = \text{cost}$

1) partiamo dall'espressione più generale che abbiamo trovato per ds per i sistemi chiusi:

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

dove abbiamo sfruttato l'equazione dei gas perfetti $pv = nRT$

Se la trasformazione è isoentropica: $ds = 0$

Facciamo un'ipotesi semplificativa, cioè supponiamo $c_v = \text{cost}$ → ipotesi di **Politropica**

Integriamo:

$$c_v \ln(T) + R \ln(v) = \text{cost}$$

$$\ln(T^{c_v}) + \ln(v^R) = \text{cost}$$

$$\ln(T^{c_v} v^R) = \text{cost}$$

$$T^{c_v} \cdot v^R = \text{cost} \rightarrow T v^{\frac{R}{c_v}} = \text{cost} \rightarrow T v^{\frac{c_p - c_v}{c_v}} = \text{cost} \quad (\text{ho fatto prima la radice di } c_v \text{ e poi ho sostituito R})$$

$$\Rightarrow T v^{k-1} = \text{cost} \quad (\text{sfruttando che } k = \frac{c_p}{c_v})$$

2) partiamo dall'espressione più generale di ds per i sistemi aperti:

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

Se la trasformazione è isoentropica: $ds = 0$, inoltre per l'ipotesi di politropica $c_p = \text{cost}$

Integriamo:

$$c_p \ln(T) - R \ln(p) = \text{cost}$$

$$\ln(T^{c_p}) - \ln(p^R) = \text{cost}$$

$$\ln\left(\frac{T^{c_p}}{p^R}\right) = \text{cost}$$

$$\frac{T^{c_p}}{p^R} = \text{cost} \rightarrow \frac{T}{p^{c_p}} = \text{cost} \rightarrow \frac{T}{p^{\frac{c_p - c_v}{c_p}}} = \text{cost} \Rightarrow \frac{T}{p^{\frac{k-1}{k}}} = \text{cost}$$

Dove nel secondo passaggio è stata fatta la radice c_p -esima

3) $pv = nRT$

$$p dv + v dp = R dT \rightarrow dT = \frac{p}{R} dv + \frac{v}{R} dp$$

Sostituiamo dT in ds

$$ds = \frac{c_v}{T} \frac{p}{R} dv + \frac{c_v}{T} \frac{v}{R} dp + \frac{R}{v} dp$$

Se la trasformazione ISOENTROPICA, $ds = 0$

$$c_v \frac{dv}{v} + R \frac{dv}{v} + c_v \frac{dp}{p} = 0$$

(sapendo che $R + c_v = c_p$)

$$c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dp}{p} = 0$$

Integriamo:

$$c_p \ln v + c_v \ln p = \text{cost}$$

$$\ln v^{c_p} + \ln p^{c_v} = \text{cost}$$

$$\ln(v^{c_p} \cdot p^{c_v}) = \text{cost}$$

$$v^{c_p} \cdot p^{c_v} = \text{cost} \rightarrow v^{\frac{c_p}{c_v}} \cdot p = \text{cost} \Rightarrow p v^k = \text{cost}$$

Esperienza di Andrew

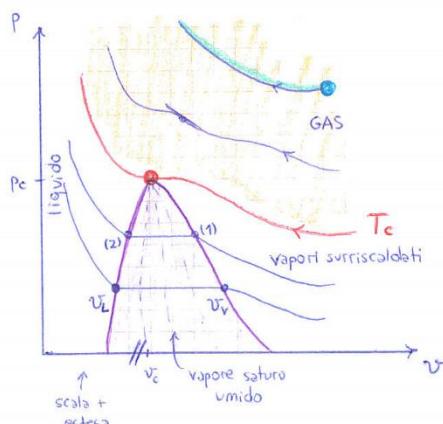
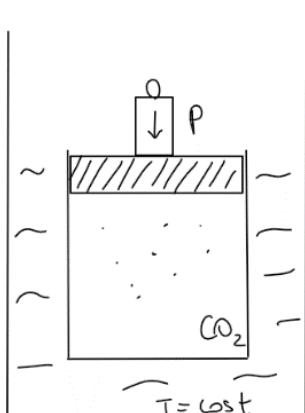
Introduce il cambiamento di stato vapore-liquido, partiamo dall'esperimento.

Abbiamo un sistema cilindro-pistone schiacciato da un peso (sistema chiuso), → compie una trasformazione ISOTERMA, che rappresentiamo nel piano pV .

All'interno del cilindro c'è un gas CO_2 , poiché cambia di stato a temperature vicine a quelle ambientali.

Il tutto è all'interno di un termostato che mantiene la temperatura costante. Eseguì delle compressioni, compressioni molto lente, quindi trasformazioni reversibili.

In generale immaginiamo di avere a che fare con un gas con un volume specifico v molto grande e una piccola massa $m \rightarrow$ gas molto rarefatto \approx gas perfetto.



Facciamo partire la compressione dal punto in blu che rappresenta uno stato di gas. Si comincia ad aumentare la pressione e il pistone scendeva riducendosi il volume specifico. Si riportavano i valori delle pressioni e dei volumi aumentando di poco la pressione e misurando il volume. Il volume lo misurevo dall'altezza del pistone rispetto alla base.

Per la legge di Gay-Lussac dei gas perfetti questa curva è:

$$pv = RT, \text{ con } T = \text{cost} \rightarrow pv = \text{cost}$$

L'esperienza di Andrews mostra che a pressioni così alte, la curva che rappresenta l'isoterma è un'iperbole equilatera $pv = \text{cost}$.

Poi facciamo queste compressioni isoterme a temperature sempre decrescenti. Fino ad un certo punto diminuendo la pressione iniziale si manteneva una curva che era una iperbole equilatera poi non è più un'iperbole equilatera ma era una curva con due flessi. Pendenza obliqua verso sinistra.

Ad un certo punto nella curva si trovano due flessi con una pendenza negativa.

Poi a temperatura ancora minore la pendenza dei due flessi diventa esattamente orizzontale.

Il punto critico C: punto nell'intorno del quale l'isoterma ha pendenza orizzontale, allora è un punto fisso della sostanza. Temperatura critica dell'anidride carbonica è 31°C . Il flesso diventa uno solo.

Allora l'isoterma passante per il punto critico è l'**isoterma critica**, inoltre possiamo individuare il volume specifico v_c e la pressione critica p_c .

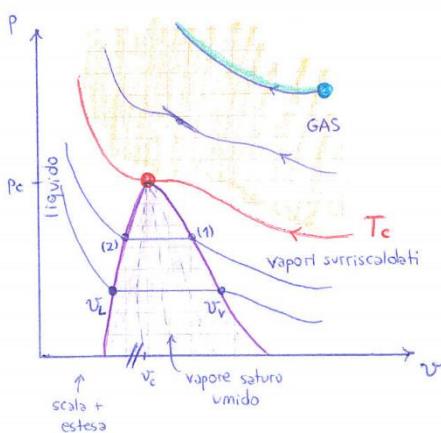
In tutte queste compressioni isoterme l'anidride carbonica rimaneva allo stato aeriforme. Per tutte le temperature superiori alla temperatura critica diciamo che non si può liquefare il gas per compressione isoterma e di conseguenza la zona del diagramma al di sopra dell'isoterma critica si chiama zona dei gas, intendendo per gas aeriformi che non possono essere trasformati in liquido per compressione isoterma.

Per $T > T_c$ tutti gli stati sono stati in cui la sostanza si trova nello stato aeriforme e questa zona si chiama zona dei gas.

(più si va lontani dal punto critico e più i gas si comportano come gas perfetti)

→ Gas = sostanza che rimane nello stato aeriforme in una compressione isoterma

Per $T < T_c$:



- Nel punto 1) inizia il passaggio di stato da aeriforme a liquido (inizio della condensazione), la pressione aumenta e il volume specifico diminuisce fino a questo punto.
- Poi continuando a comprimere, la curva isoterma rimane a pressione costante tra 1 e 2, poiché in questo intervallo si forma sempre più liquido → trasformazione di condensazione isoterma (da aeriforme a liquido). La pressione non aumenta più al diminuire del volume specifico. Una maggior quantità di aeriforme si trasforma in liquido e rimane sempre questo liquido in equilibrio con il proprio vapore. **È una trasformazione di stato è una isotermobarica**. La trasformazione è a pressione e a temperatura costante.
- Infine nel punto 2 tutto l'aeriforme è diventato liquido, a questo punto ho solo liquido; (i liquidi sono considerati incomprensibili)
- Continuando a comprimere, la pressione cresce, e poiché abbiamo un liquido il volume si mantiene praticamente costante → la curva è circa verticale.

N.B.: nel diagramma abbiamo due scale diverse sull'asse v indicate da // → nel primo tratto la scala è più estesa e la curva risulta più orizzontale rispetto a quella a destra. A sinistra del punto critico cambia la scala.

Abbassando ulteriormente la temperatura, la curva è qualitativamente simile a quella sopra però la condensazione inizia a volumi specifici sempre maggiori, cioè il punto limite superiore (v_v) è più a dx, invece il punto finale in cui si ottiene il liquido si ottiene per volumi ancora minori, cioè il punto limite inferiore è più a sx (ma meno), v_2 e v_L dovrebbero essere quasi su una curva verticale.

Unendo tutti i punti limite superiore (inizio della condensazione) si ottiene la curva limite superiore (unendo tutti i punti del tipo 1 e v_v), nella curva iniziano ad esserci delle particelle di liquido, liquido in equilibrio con il proprio vapore; invece, unendo tutti i punti limite inferiore (fine della condensazione → tutto liquido) otteniamo la curva limite inferiore, che è quasi verticale, punti di vapore che sono in equilibrio con il proprio liquido. **Campana dei vapori**, nella parte sinistra nel pv è una retta verticale, non è una campana.

L'aeriforme compresso tra una curva limite superiore e l'isoterma critica è vapore surriscaldato = aeriforme che può essere condensato per compressione isoterma.

Alla sinistra della curva limite inferiore abbiamo liquido.

Tra la curva limite superiore e inferiore abbiamo vapore saturo umido (c'è stato aeriforme, c'è liquido ed è saturo poiché c'è equilibrio tra pressione e temperatura).

Sopra l'isoterma critica abbiamo il gas.

Osservazione: chiaramente anche un gas può essere liquefatto (come il vapore), ma tramite una trasformazione isobara, non con un'isobara isoterma o con un'isoterma.

Per distinguere qualsiasi punto nel piano pV basta conoscere la temperatura T e la pressione p per individuare lo stato, tranne nella campana dei vapori in cui se conosco T e p non so a quale v mi trovo, perché nella retta abbiamo la pressione costante → serve un altro parametro per indicare lo stato del vapore saturo umido:

$$x = \frac{M_V}{M_V + M_L} : \text{titolo del vapore}$$

è definito come la massa di vapore diviso la massa di vapore di quella di liquido.

- Se $M_L = 0 \rightarrow x = 1 \rightarrow$ sono tutti punti sulla curva limite superiore, dove ho vapore e non ho liquido;
- Se $M_V = 0 \rightarrow x = 0 \rightarrow$ sono tutti punti sulla curva limite inferiore;

All'interno della campana dei vapori possiamo disegnare tutte le curve con titolo costante. (tagliano i segmenti orizzontali in ragione proporzionale alla massa e al volume specifico).

Definiamo il volume specifico v all'interno delle curve limite:

$$v = \frac{V_L + V_V}{M_L + M_V} = \frac{M_L v_L + M_V v_V}{M_L + M_V} = (1 - x)v_L + x v_V$$

$$\Rightarrow v = v_L + x(v_V - v_L)$$

I volumi specifici dei punti che si trovano tra v_L e v_V sono proporzionali alla massa, a metà del segmento il titolo è 0.5.

⇒ in definitiva, il diagramma pV delle sostanze va disegnato in questa scala:

- La curva limite inferiore nella pratica è verticale (poiché il liquido è incompressibile → $v = \text{cost}$)
- La curva limite superiore è molto più allungata poiché il volume specifico nello stato di vapore può essere anche molto grande.
- A sinistra le isoterme sono quasi verticali.

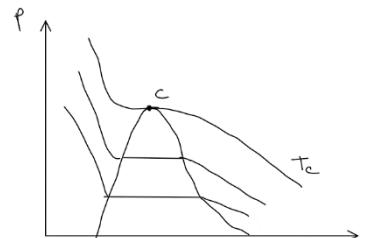


Diagramma pT delle sostanze

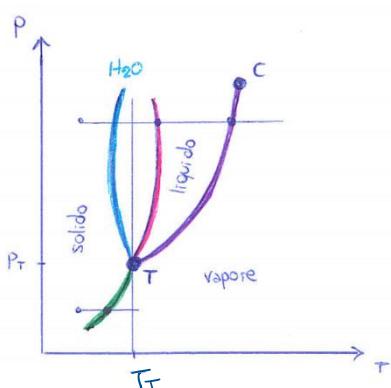


Diagramma che lega la pressione alla temperatura, riprendiamo la definizione di punto triplo. Quando abbiamo stabilito la scala internazionale abbiamo detto che la temperatura del punto triplo dell'acqua è 273,16 ad una pressione 6106×10^{-3} , molto inferiore alla pressione atmosferica.

Il punto fisso del diagramma pT è il punto triplo T , in cui coesistono le tre fasi solido, liquido e aeriforme:

a sinistra c'è il solido, a destra il vapore e in mezzo il liquido.

Per $p < p_T$ non si passa attraverso il liquido ma si va direttamente dal solido all'aeriforme (la naftalina).

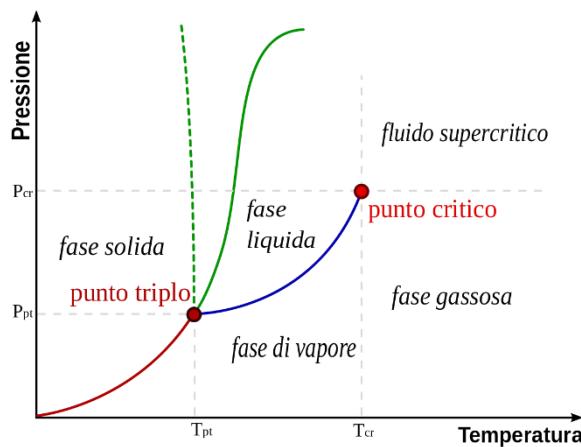
→ individuiamo la curva di equilibrio tra pressione e temperatura del passaggio di stato: $p_e = f(T_e)$

Curva di sublimazione;

(nel passaggio da solido a vapore, se non si fornisce tutti il calore latente di sublimazione, rimane sulla curva)

Per $p > p_T$ scaldando il solido, passa dallo stato solido allo stato liquido per $T > T_T$, se si cede tutto il calore latente di liquefazione.

→ curva di liquefazione (alla destra dell'isoterma del punto triplo); scaldando ulteriormente il liquido passa allo stato di vapore → curva di vaporizzazione.

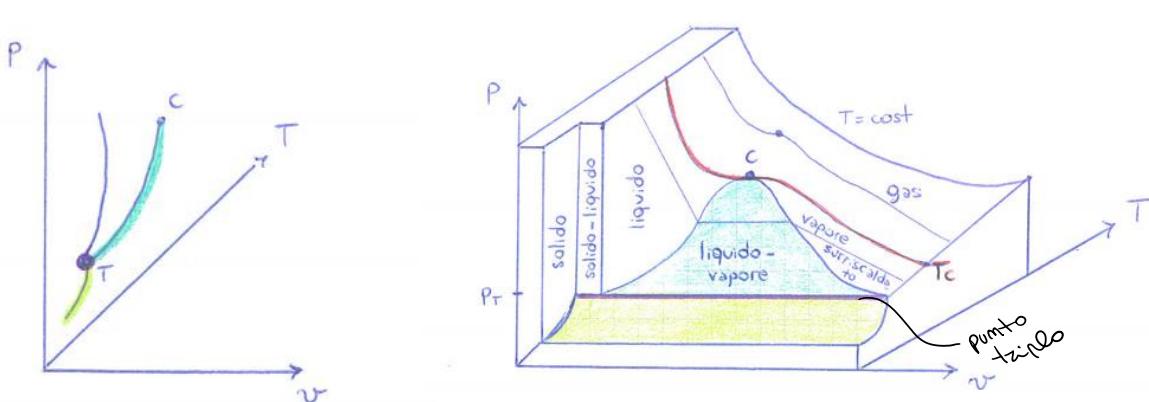


tutte e tre queste curve sono analiticamente espresse da $p_e = f(T_e)$ e sono tutte e tre curve a pendenza positiva e concavità verso l'alto: $\frac{dp_e}{dT_e} > 0$; la e al pedice sta per "equilibrio", fa eccezione solo l'acqua, dove la curva di liquefazione è a sinistra dell'isoterma del punto triplo e ha pendenza negativa: $\frac{dp_e}{dT_e} < 0$

Questo ci dice che l'acqua è l'unica sostanza che per compressione si liquefa, perché la curva di liquefazione sta a sinistra dell'isoterma.

Un altro punto fisso del diagramma è il punto critico C ha $p_c = 221$ Bar e $T_c = 274$; a destra dell'isoterma critica (verticale per il punto critico) abbiamo i gas e a sinistra i vapori surriscaldati, i vapori in equilibrio con il liquido e il liquido.

Diagramma pVT



(stiamo facendo il diagramma per tutte le sostanze esclusa l'acqua).

Vediamo le curve tridimensionali; T è perpendicolare al piano del foglio e pV sul piano. La campana è come se fosse un "lenzuolo".

Riprendiamo l'espressione di c_d che definisce il calore specifico di dilatazione isotermo:

$$c_d = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left. \frac{q}{\Delta v} \right|_T : \text{equazione di Clapeyron}; \left. \frac{q}{\Delta v} \right|_T \text{ equazione operativa.}$$

⇒ in un cambiamento di stato, in cui $T = \text{cost}$, otteniamo:

$$q = \Delta v \cdot T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

Inoltre, nel caso dei cambiamenti di stato (in cui T è costante) abbiamo visto che c'è una relazione biunivoca tra pressione e temperatura di equilibrio, quindi la derivata parziale diventa una derivata totale della p_e sulla T_e :

$$p_e = f(T_e) \rightarrow q = \Delta v T_e \frac{dp_e}{dT_e}$$

$\frac{dp_e}{dT_e}$ è la pendenza di ciascuna curva $p_e = f(T_e)$.

Così, l'equazione di Clapeyron mette in relazione il calore latente del passaggio di stato con l'equazione di equilibrio di p_e e T_e .

Inoltre, se separiamo le variabili otteniamo:

$$\frac{dT_e}{T_e} = \frac{\Delta v}{q} \cdot dp_e \rightarrow \ln(T_e) = \frac{\Delta v}{q} p_e + cost;$$

cioè noto il Δv e il calore latente q , possiamo sfruttare l'equazione di Clapeyron per mettere in relazione T_e con p_e per trovare la relazione $p_e = f(T_e)$.

Inoltre se separiamo le variabili, otteniamo:

$$\frac{dT_e}{T_e} = \frac{\Delta v}{q} dp_e \Rightarrow \ln(T_e) = \frac{\Delta v}{q} p_e + cost;$$

cioè noto il Δv e il calore latente q , possiamo sfruttare l'equazione di Clapeyron per mettere in relazione T_e con p_e .

Osservazione:

abbiamo detto che per tutte le sostanze per la vaporizzazione e per la sublimazione abbiamo:

$$\frac{dp_e}{dt_e} > 0;$$

poiché deve essere calore latente $q > 0$ per passare da stato inferiore allo stato superiore allora deve essere: $\Delta v > 0 \rightarrow$ il volume specifico aumenta nel passaggio di stati da solido ad aeriforme e da liquido ad aeriforme (sublimazione e vaporizzazione).

Nel passaggio da solido a liquido, cioè nella liquefazione, per tutte le sostanze si ha ancora $\Delta v > 0$.

Invece, per l'acqua nel caso della liquefazione, abbiamo:

$\frac{dp_e}{dt_e} < 0; \Rightarrow \Delta v < 0 \rightarrow$ nel caso dell'acqua il volume specifico diminuisce (tra 0° e 4°) rispetto al solido.

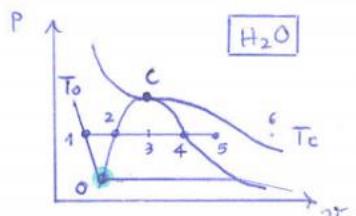


Diagramma *hs*

Costruiamo il diagramma *hs* corrispondente al diagramma *Pv*.

Riprendiamo l'espressione generale di dh e vogliamo calcolarla in tutti i punti:

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

L'entalpia è una grandezza funzione di stato definita a meno di una costante quindi dobbiamo definire lo stato di riferimento; lo prendiamo come lo stato $p_0 T_0$ di liquido saturo alla temperatura di 0° Celsius, cioè preso sulla curva limite inferiore, alla temperatura di 0° e quindi ad una pressione molto bassa, non la pressione atmosferica. Disegno l'isoterma a T_0 , allora assumiamo che in questo stato di riferimento $h_0 = 0$.

Allora, poiché dh è un differenziale esatto, possiamo trovare l'entalpia di tutti i punti seguendo una qualsiasi trasformazione \rightarrow sceglieremo l'isoterma T_0 da 0 a 1 e poi l'isobara da 1 a 5.

- Isoterma T_0 da 0 a 1;

$$dh = \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \rightarrow h_1 - h_0 = \int_0^1 \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \sim v(p_1 - p_0)$$

per i calcoli ingegneristici approssimiamo $v \approx const$. Abbiamo trovato h_1 perché $h_0 = 0$

- Isobara da 1 a 2;

$$dh = c_p dT \rightarrow h_2 - h_1 = \int_1^2 c_p dT = c_{p_m} (T_2 - T_1)$$

come approssimazione ingegneristica scegliamo c_{p_m} medio

- Isobara da 2 a 4: (la variazione di entalpia è uguale al calore scambiato)

$$h_4 - h_2 = q_V : \text{calore latente di vaporizzazione}$$

In un'isobara la differenza di entalpia è pari al calore scambiato

$$\Rightarrow h_3 - h_4 = q_V \cdot x \begin{cases} \text{se } x = 0, \quad 3 \equiv 2 \\ \text{se } x = 1, \quad 3 \equiv 4 \end{cases}$$

- Isobara da 4 a 5;

$$h_5 - h_4 = \int_4^5 c_p dT = c_{p_m} (T_5 - T_4)$$

Ora riprendiamo l'espressione generale dell'entropia ds :

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

anche l'entropia è una grandezza funzione di stato \rightarrow scegliamo lo stesso stato di riferimento zero in cui assumiamo $s_0 = 0$.

Inoltre, di nuovo scegliamo le stesse trasformazioni: isotermi T_0 da 0 a 1 e isobara da 1 a 5.

Isotermi da 0 a 1; è anche una isocora e isoentropica

$$ds = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \rightarrow s_1 - s_0 = - \int_0^1 \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \approx 0 \quad (\text{volume costante})$$

Isobara da 1 a 2:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} \rightarrow s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p \frac{dT}{T} = c_{p_m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Isobara da 2 a 4:

$$s_4 - s_2 = \frac{q_V}{T} \rightarrow s_3 - s_2 = \frac{q_V}{T} x$$

Isobara da 4 a 5; (punti di vapore surriscaldato)

$$s_5 - s_4 = c_{p_m} \ln \left(\frac{T_5}{T_4} \right)$$

Osservazione;

abbiamo calcolato l'entalpia h in tutti i punti, fissando $h_0 = 0$ nello stato di riferimento. Allora abbiamo calcolato anche l'energia interna u in tutti i punti poiché $u = h - pv$; ma lo stato di riferimento di u dipende da quello di h , quindi non posso definire un nuovo stato di riferimento ma dipende da quello dell'entalpia:

$$u_0 = h_0 - p_0 v_0 \Rightarrow u_0 = -p_0 v_0$$

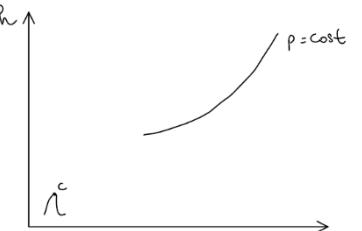
Vediamo come è fatto il diagramma hs corrispondente al diagramma $p\nu$ in cui procediamo con un'isoterma da 0 a 1 e con un'isobara sa 1 a 5.

Per ora abbiamo visto che nel diagramma hs la **pendenza dell'isobara è pari alla temperatura** e ha una concavità verso l'alto:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T \quad (\text{se } \uparrow T \Rightarrow \uparrow \text{pendenza})$$

Il diagramma dell'isobara era una curva esponenziale che cresceva di pendenza con la temperatura. quando parlavamo in generale di gas eravamo in alto a destra rispetto al punto critico e alle curve limite.

Però avevamo considerato solo i gas, quindi la campana dei vapori era molto piccola vicino all'origine, così come il punto critico.

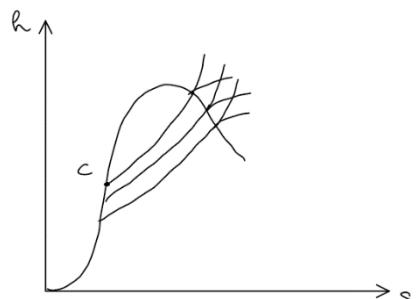


Infatti, più ci si allontana dalla campana, più il comportamento del gas si avvicina a quello del gas perfetto; allora per i gas perfetti abbiamo visto che:

$$dh = c_p(T) dT;$$

poiché studiamo isoterme, $T = \text{cost}$, cioè $dT = 0$ e quindi $dh = 0$

in definitiva, il diagramma hs delle sostanze lo disegniamo in questo modo, indicando sia le isobare che le isoterme:



Le curve limite nel diagramma hs hanno un flesso e il punto di flesso è il punto critico C.

La pendenza immediatamente a destra dell'isoterma (intorno destro del punto critico) è la curva che deve avere la pendenza più vicina al punto C. la pendenza nel flesso non può essere negativa come nel diagramma cancellato sopra. Ci dobbiamo riferire a questo diagramma piuttosto che a quello della pagina sopra (cancellato).

La curva che è presente all'interno delle curve limite è una curva in cui la pendenza è costante, curva con pendenza costante. Pendenza dell'isobara all'interno delle curve limite. Salendo di pressione la temperatura corrispondente è maggiore e quindi la pendenza è maggiore e quindi le curve sono divergenti andando verso destra.

La curva isobara nell'intorno del punto C deve avere la massima pendenza quindi è sbagliato anche questo disegno. Le due curve limite nel diagramma hs sono:

- Curva limite inferiore: la curva è sempre un esponenziale crescente fino al punto critico che è il punto di flesso;
- Curva limite superiore: ha la concavità verso il basso, esponenziale crescente;

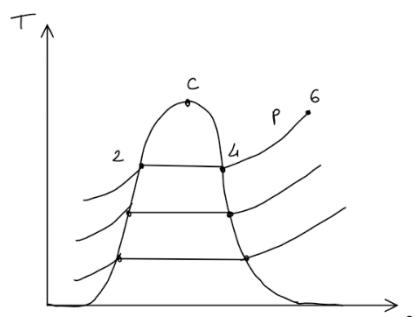
le isoterme all'interno sono delle rette, al di fuori tendono ad essere orizzontali perché allontanandosi dalla curva limite superiore il gas tende ad essere un gas perfetto. La tangente destra deve essere uguale a quella sinistra, c'è continuità della tangente sia per la curva limite superiore che inferiore.

Diagramma Ts

Abbiamo visto che nel diagramma Ts la pendenza dell'isobara è pari a:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p}, \quad \text{con concavità verso l'alto} \quad (\text{se } \uparrow T \text{ e } c_p \approx \text{cost} \Rightarrow \uparrow \text{pendenza})$$

Anche in questo caso la campana dei vapori era molto piccola vicino all'origine, poiché avevamo considerato solo gas.



Quando siamo lontani dalle curve limite l'isobara ha l'andamento che già conosciamo.

Le isobare all'esterno delle curve limite hanno sempre concavità verso l'alto.

Nel punto 4 siamo sulla curva limite superiore (comincia la liquefazione).

Tra 4 e 2 l'isobara deve essere anche isoterma; poiché la pendenza dell'isobara nel piano Ts è $\frac{T}{c_p}$, e visto che la temperatura è costante e $c_p \rightarrow \infty$ per le isoterme (poiché $c_p = \left.\frac{dq}{dT}\right|_p$ con $dT = 0$ in un cambiamento di stato dq è finito), la pendenza è nulla, quindi l'isobara è orizzontale tra 4 e 2.

Quando arriviamo in 2 siamo sulla curva limite inferiore.

Andando oltre il punto 2 la pendenza torna ad essere quella di prima, anche se ora abbiamo un liquido.

Considerando isobare a pressione minore l'andamento sarà simile, quindi le curve hanno l'andamento di una campana gaussiana, dove il punto critico è nella sommità.

Nel punto 4 discontinuità della tangente.

Gas reali: Equazioni del virale

Descriviamo i gas reali come una serie di elementi e di potenze per esprimere il prodotto $p\nu$:

$$1^a \quad p\nu = A + Bp + Cp^2 + \dots$$

$$2^a \quad p\nu = A \left(1 + \frac{B'}{\nu} + \frac{C'}{\nu^2} + \dots \right)$$

(B e C numeri caratteristici del gas)

Osserviamo subito che il GAS PERFETTO è il caso limite del gas reale quando $p \rightarrow 0$ e/o $\nu \rightarrow \infty$

Vogliamo trovare una relazione tra B, B', C, C' in modo tale da poter esprimere il comportamento del gas reale come la serie di potenze della pressione e del volume specifico.

Esplicitiamo p dalla seconda e sostituiamo nella prima:

$$p = \frac{RT}{\nu} \left(1 + \frac{B'}{\nu} + \frac{C'}{\nu^2} + \dots \right)$$

$$RT \left(1 + \frac{B'}{\nu} + \frac{C'}{\nu^2} \right) = RT + B \frac{RT}{\nu} \left(1 + \frac{B'}{\nu} + \frac{C'}{\nu^2} \right) + C \frac{R^2 T^2}{\nu^2} \left(1 + \frac{B'}{\nu} + \frac{C'}{\nu^2} \right)^2$$

Facciamo i prodotti e trascuriamo tutte le potenze superiori di ν^2 ;

$$RT \frac{B'}{\nu} + RT \frac{C'}{\nu^2} = \frac{BRT}{\nu} + \frac{BB'RT}{\nu^2} + \frac{CR^2T^2}{\nu^2}$$

Uguagliamo i termini con ν e quelli con ν^2 ;

- $RT \frac{B'}{\nu} = \beta \frac{RT}{\nu} \Rightarrow B' = B$
- $RT \frac{C'}{\nu^2} = BB' \frac{RT}{\nu^2} + C \frac{R^2 T^2}{\nu^2} \Rightarrow C' = BB' + CRT$

Mettendo insieme i risultati otteniamo il legame tra C e C' tramite B:

$$C' = B^2 + CRT$$

Sostituiamo nelle serie di potenze:

$$p\nu = RT + p(B + Cp) = RT + pf(p)$$

$$p\nu = RT + \frac{RT}{\nu} \left(B + \frac{C'}{\nu} \right) = RT + \frac{RT}{\nu} \cdot f'(\nu)$$

Dove $f(p)$ e $f'(\nu)$ sono funzione anche di B e C, in particolare per il gas perfetto $f(p) = 0$;

il parametro B ha un significato importante (è in relazione con le forze di attrazione e repulsione tra le molecole):

- Se T è bassa $\rightarrow B < 0$;
- Se T è alta $\rightarrow B > 0$

$\Rightarrow \exists$ una temperatura T_B t.c. $B = 0$: temperatura di Boyle.

La temperatura di Boyle ha un certo valore per ogni sostanza, ad esempio $T_B(\text{aria}) = 81, T_B(N_2) = 50 \dots$

Osservazione;

il senso di cercare un comportamento dei gas reali che, a meno di qualche costante, abbia un modo comune di rappresentazione è molto importante se si devono inventare nuovi gas.

(per esempio il buco dell'ozono era provocato dai fluoroclorocarburi)

È comodo ragionare in base al comportamento dei gas che si vuole "imitare" e supporre che il nuovo gas si comporti in maniera simile a patto di cambiare le costanti B,C,..

Questa motivazione porta alla ricerca degli stati corrispondenti che noi non tratteremo.
(PROBABILE DOMANDA PER LA LODE?)

Equazioni di Van der Waals (1873)

Si modifica l'equazione dei gas perfetti introducendo il comportamento molecolare delle particelle.
Riscriviamo l'equazione di stato dei gas perfetti per unità di mole:

$$pv = RT \rightarrow p\tilde{v} = R_u T$$

Nell'equazione di Van der Waals il volume specifico molare viene diminuito del valore del volume proprio delle molecole stesse (**b: covolume**) per tener conto della dimensione finita; invece la pressione è aumentata in relazione al volume specifico molare tramite **a** (se \tilde{v} è molto grande, p non ne risente, ma se \tilde{v} è piccolo le molecole sono soggette a forze di repulsione e contribuiscono alla pressione del sistema):

Scriviamo l'equazione che modifica l'equazione dei gas perfetti:

$$(\tilde{v} - b)\left(p + \frac{a}{\tilde{v}^2}\right) = R_u T$$

Con a, b parametri caratteristici delle varie sostanze.

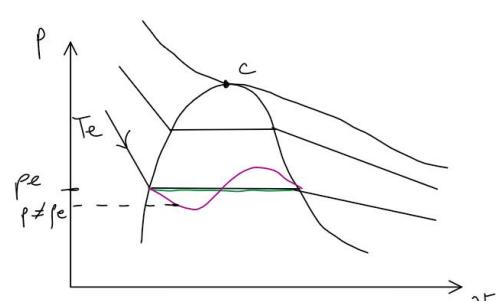
Chiaramente, se \tilde{v} è molto grande, allora $b \ll \tilde{v}$ e $\frac{a}{\tilde{v}^2} \ll p$ e riotteniamo $p\tilde{v} = R_u T$.

Possiamo esplicitare la pressione p e rappresentiamo l'equazione di Van der Waals nel diagramma $p\tilde{v}$ dove abbiamo già rappresentato i risultati dell'esperienza di Andrews:

$$p = \frac{R_u T}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^2}$$

L'equazione di Van der Waals spiega il comportamento non stazionario o transitorio del fenomeno di sottoraffreddamento e sovraccalidamento delle molecole, che però tendono a tornare all'equilibrio.

Rispetto alla situazione di equilibrio nell'esperienza di Andrews, l'andamento dell'equazione di Van der Waals tra le curve limite spiega il comportamento degli stati metastabili (non di equilibrio) che danno comportamenti transitori se si procede in maniera troppo rapida.



Da T_e diminuisco la pressione, arrivo sulla curva limite inferiore in all'equazione se la diminuzione di pressione è rapida la curva nella campana non è una costante ma c'è una curva al di sotto dell'orizzontale (stato metastabile) poi la pressione va al di sopra di quella di equilibrio.

Le costanti a, b vanno determinate e noi cerchiamo di relazionarle con il punto critico che è fisso. Quindi studiamo il comportamento dell'equazione di Van der Waals in corrispondenza del punto critico, lì dove c'è l'isoterma critica.

Poiché il punto critico è un flesso orizzontale, la derivata prima e la derivata seconda devono essere nulle:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_C = -\frac{R_u T_c}{(\tilde{v}_c - b)^2} + \frac{a}{(\tilde{v}_c)^2} = 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_C = \frac{2R_u T_c}{(\tilde{v}_c - b)^3} - \frac{3a}{(\tilde{v}_c)^4} = 0 \quad (\text{flesso})$$

Abbiamo ottenuto 2 equazioni che mettono in relazione T_c e v_c nelle due incognite a, b .

Otteniamo:

$$b = \frac{\tilde{v}_c}{3}$$

$$a = 3\tilde{v}_c^2 p_c$$

$$E R = \frac{b}{3} \frac{p_c \tilde{v}_c}{T_c}$$

Dove \tilde{v}_c è il volume critico molare.

Sostituendo il valore del volume critico si ottiene:

$$\tilde{v}_c = \frac{3}{8} R_u \frac{T_c}{p_c} \Rightarrow b = \frac{1}{8} R_u \frac{T_c}{p_c} \quad \text{e} \quad a = \frac{27}{64} R_u^2 \frac{T_c^2}{p_c}$$

L'equazione dei gas perfetti si può scrivere come equazione del virale con una serie di potenze di \tilde{v} :

$$p\tilde{v} = R_u T + \frac{R_u T}{\tilde{v}} \left(b' - \frac{a}{R_u T} \right) + \frac{R_u T}{\tilde{v}^2} \cdot b'^2$$

L'equazione di Dieterici, dobbiamo solo sapere che esiste, dopo l'equazione di Van der Waals sono state proposte altre versioni di equazioni per i gas reali avendo compreso il modo di ragionare andando a modificare lo stato dei gas tenendo conto del volume e della pressione delle molecole.

$$p = \frac{RT}{v - b} e^{-\frac{a}{RTv}}$$

Stessa cosa per l'equazione di Berthelot :

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{Tv^2}$$

\tilde{v} è il volume specifico rispetto alla massa molare;

$$pv = nR_u T \Rightarrow p \frac{v}{n} = R_u T \quad \text{e} \quad \tilde{v} = \frac{v}{n}$$

Applichiamo l'equazione di Van der Waals alle espressioni più generali che abbiamo trovato per i gas:

Esperienza di Joule

- $du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv$ (se il gas è perfetto il contributo nelle quadre è zero)

dall'equazione di Van der Waals calcoliamo la derivata parziale:

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

(se il gas è non perfetto)

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

Ricordiamo che nel caso di gas perfetti, $du = c_v dT$; quindi, nell'esperienza di Joule dove $du = 0$, si otteneva un $dT = 0$.

Ora, invece nel caso del gas reale, imponendo $du = 0$ si ottengono delle variazioni di temperatura $dT \neq 0$, in dipendenza dalle variazioni di volume specifico dv .

- $dq = du + p dv = c_v dT + \left[p + \frac{a}{v^2} \right] = c_v dT + \frac{RT}{v-b} dv$ (calore scambiato in funzione di dT e dv)

in una trasformazione a $T = \text{cost}$, $dT = 0$;

$$dq = \frac{RT}{v-b} dv \Rightarrow q = RT \ln \left(\frac{v_2-b}{v_1-b} \right) \neq 0$$

per un gas reale anche se la trasformazione è isoterma il calore scambiato è diverso da zero, seppur piccolo.

- $dl = p dv$ (sistema chiuso)

$$l = \int_1^2 p dv = \int_1^2 \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv = RT \ln \left(\frac{v_2-b}{v_1-b} \right) - \left(\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} \right)$$

Con $T = \text{cost}$

- $dl = -vdp$ (sistema aperto)

$$l = - \int_1^2 v dp = \int_1^2 d(pv) - \int_1^2 pdv = (p_2 v_2 - p_1 v_1) - RT \ln \left(\frac{v_2-b}{v_1-b} \right) + \left(\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} \right)$$

Dove $-\int_1^2 pdv$ è il lavoro scambiato

Esperienza di Joule-Thompson

Ricordiamo il tubo con stenosi;

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

nell'esperienza di Joule-Thompson avevamo trovato il coefficiente di J-T così definito:

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

Allora l'espressione del coefficiente di J-T lo otteniamo imponendo $dh = 0$:

$$dh = 0 \rightarrow c_{JT} = \frac{dT}{dp} = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right]$$

per calcolare $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ dobbiamo trovare l'espressione di v in funzione di T dall'equazione di Van der Waals che è possibile solo in maniera approssimata.

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

$$v - b = \frac{RT}{p+\frac{a}{v^2}} + b = \frac{RT}{p} \left(\frac{1}{1+\frac{a}{pv^2}} \right) + b \quad (\text{ho portato a destra } b)$$

$$v = \frac{RT}{p} \left(\frac{\frac{1}{1+\frac{a}{pv^2}}}{1-\frac{a^2}{p^2v^4}} \right)$$

Dove ho moltiplicato e diviso per $1 - \frac{a}{pv^2}$

Facciamo a questo punto delle ipotesi semplificative; immaginiamo che p^2v^2 è molto molto grande e quindi $(\frac{a^2}{p^2v^4})$ si trascura rispetto a 1:

$$v = b + \frac{RT}{p} - \frac{aRT}{p^2v^2}$$

Inoltre, nel terzo termine supponiamo di poter considerare $pv = RT$ come nel caso dei gas perfetti, ma limitatamente a quest'ultimo termine:

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

Così abbiamo ottenuto un'espressione di v .

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p &= \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \\ \Rightarrow c_{JT} &= \frac{1}{c_p} \left[\frac{RT}{p} + \frac{Ta}{RT^2} - v \right] = \frac{1}{c_p} \left[\frac{RT}{p} + \frac{a}{RT} - b - \frac{RT}{p} + \frac{a}{RT} \right] = \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \\ c_{JT} &= \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \end{aligned}$$

Nell'esperienza di J-T c'è una differenza di temperatura e qui viene interpretata analiticamente.

Rimangono le miscele di aria umida, fatta da Petracchi anche per quanto riguarda gli esercizi.

Finito il capitolo 7.

Capitolo 8 no.

Impianti frigoriferi SI.

14-10.-21

Esercitazione con Petracci.

SETTIMANA 5

19-10-21

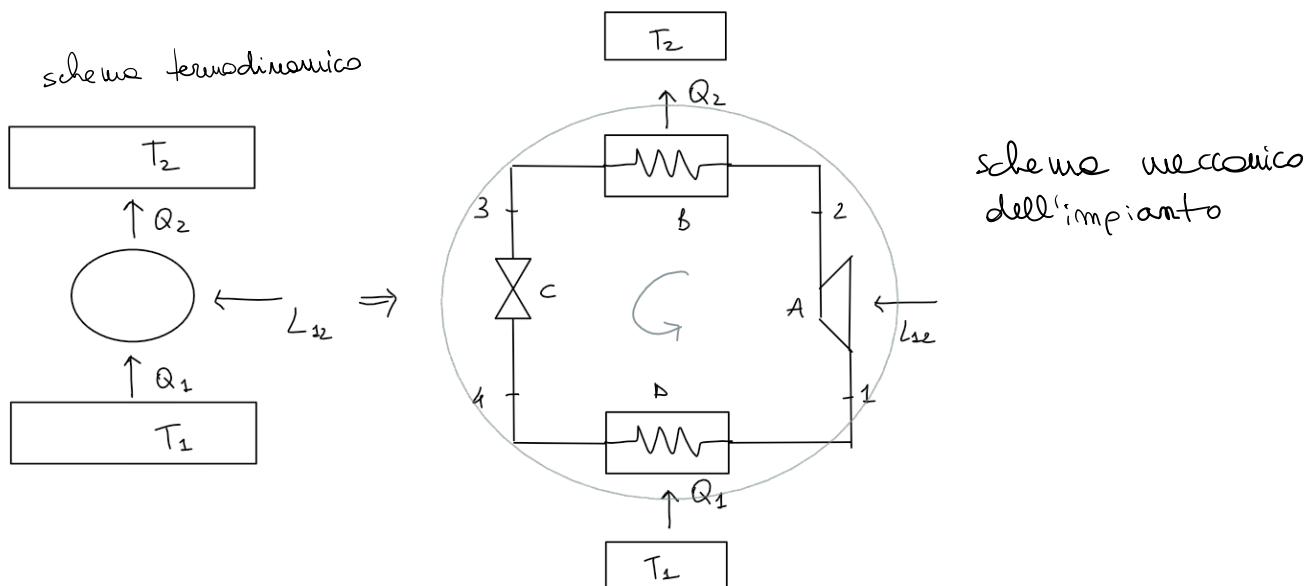
Ciclo frigorifero a compressione di vapore

Supponiamo che il fluido frigorifero che circola nel sistema sia ammoniaca NH_3 .

Ricordiamo lo schema termodinamico del ciclo inverso che può essere usato o come impianto frigorifero (se vogliamo sottrarre calore alla sorgente inferiore) o come pompa di calore (se vogliamo cedere calore alla sorgente superiore);

L_{12} lavoro generico.

Ora siamo in grado di capire che all'interno del sistema del ciclo inverso c'è il seguente schema:



Q_1 calore da sottrarre a T_1 per mantenerlo a temperatura costante. Q_2 è il calore che va a finire nell'aria ambiente che è a temperatura T_2 .

Cosa c'è nel sistema? Che cosa fa sì che possa sottrarre calore Q_1 e cedere calore Q_2 attraverso lavoro. Vaporizzatore tubo di rame (B e D) avvolto ad elica che si chiama serpentina, è uno scambiatore di calore dove si ha il passaggio da liquido a vapore. Lo stato 4 è con del liquido e lo stato 1 con vapore.

Supponendo di partire da 1, il fluido entra nel compressore e se si suppone che la trasformazione sia isoen-tropica e arrivando alla pressione superiore il punto sarà il punto 2. A questo punto il fluido nello stato 2 entra nello scambiatore di calore che nella prima parte non è un vaporizzatore ma è un semplice raffreddamento, dal punto 2 fino alla curva limite superiore. Solo a quel punto il fluido condensa e quindi diminuisce sulla isotermia isobara. Supponendo che il punto 3 sia sulla curva limite inferiore, il punto 3 uscita dal condensatore lo supponiamo essere l'ingresso nella valvola di laminazione. La valvola di laminazione è una trasformazione irreversibile che si rappresenta con una linea tratteggiata in cui l'entalpia iniziale è uguale a quella finale (trasformazione 3-4).

Valvola di laminazione → tubo capillare (nella posteriore del frigorifero)

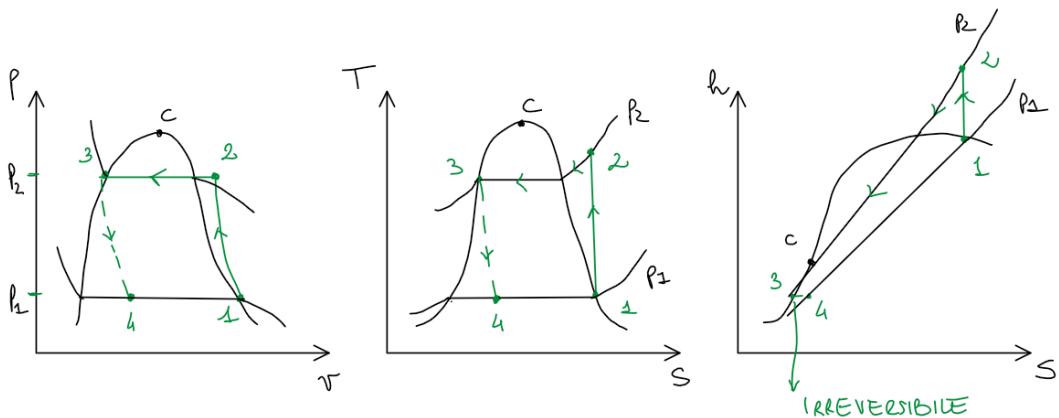
4-1 vaporizzatore.

Il vapore nello stato 1 viene compresso, quando arriva in 2 il fluido deve cedere il calore Q_2 e lo fa con un condensatore a temperatura superiore a quella dell'ambiente e che cede calore all'ambiente e riporta il fluido dallo stato di vapore a quello di liquido.

Nello stato 3 esce ad una pressione più elevata e si riporta ad una pressione più bassa nello stato 4 con una valvola di laminazione (tubicino capillare).

L'elemento A è un compressore di vapore; questo vapore compresso entra nello scambiatore di calore ad alta temperatura, cioè l'elemento B, dove cede calore alla sorgente superiore (solitamente l'ambiente); poi il vapore si espande in una valvola di laminazione, cioè nell'elemento C, e torna alla pressione inferiore. Infine, nello scambiatore di calore a bassa pressione cioè nell'elemento D, sottrae calore alla sorgente inferiore (= 4°C nel frigorifero o 0-1°C nel freezer).

Riportiamo il ciclo frigorifero nei tre diagrammi noti pV , Ts e hs



Abbiamo scelto il fluido frigorifero e in questo caso abbiamo supposto che sia ammoniaca;

Per prima cosa indichiamo il punto critico C e le curve limite della campana dei vapori (curva limite inferiore quasi verticale). hs la curva limite inferiore è un'esponenziale, nel punto C un flesso e poi la curva limite superiore aumenta.

Ora stiamo parlando di fluidi che non sono acqua ma deve essere un liquido frigorigeno e il più vecchio tra questi fluidi è l'ammoniaca. Si sono espansi dagli anni 50 i clorofluorocarburi (Freon o Genetron), negli anni 90 sono stati sostituiti da altre sostanze. Questi diagrammi li disegno per il fluido termodinamico che deve circolare nei tubi del ciclo frigorifero, è una scelta progettuale.

Poi indichiamo l'andamento delle isoterme nel piano pV , delle isobare nel piano Ts ed hs → indichiamo le pressioni p_1 e p_2 tra le quali avviene il ciclo.

Supponiamo che l' NH_3 lavori sotto la campana.

Indichiamo lo stato 1 (uscita del vaporizzatore sulla curva limite superiore) a pressione inferiore p_1 , supponendo che in uscita l'elemento D di NH_3 sia totalmente sottoforma di vapore, cioè supponiamo che l'elemento D sia un vaporizzatore.

Allora lo stato 1 si trova alla pressione p_1 e si trova sulla curva limite superiore.

Poi, all'interno dell'elemento A avviene la compressione del vapore lungo un'adiabatica reversibile, che quindi è anche isoentropica (retta verticale nel Ts e nell' hs ed è pV^k nel diagramma pV).

Allora abbiamo raggiunto lo stato 2 a pressione superiore p_2 , che nel pV è nella zona dei vapori surriscaldati.

Poi l'elemento B è un condensatore che cede calore all'ambiente tramite un'isobara, allora lo stato 3 è sulla curva limite inferiore alla pressione superiore p_2 .

Il punto 3 è anche l'ingresso della valvola di laminazione. Infine, nell'elemento C abbiamo la valvola di laminazione in cui la pressione diminuisce in una trasformazione irreversibile ad $h = \text{cost}$, mentre l'entropia s aumenta perché ci sono cause di irreversibilità di prima specie (Δp e attrito)(orizzontale nell' hs e con gli andamenti indicati in pV e Ts)(3-4 trasformazione della valvola di laminazione).

Nel pV la curva limite inferiore è quasi una verticale, mentre la curva di limite superiore è come metà di una gaussiana. Mentre il Ts è una gaussiana dove il punto 1 è sempre sulla curva limite inferiore, l'isoentropica è una verticale, poi da 2 il fluido si raffredda fino alla curva limite superiore, poi condensa fino alla curva limite inferiore e poi da 3 nella valvola di laminazione esce con la stessa entalpia 4.

Nel diagramma hs la tangente destra e la tangente sinistra della curva per C devono essere le stesse.

Per i cicli frigoriferi si introduce un quarto diagramma molto utile nella progettazione dei sistemi frigoriferi:

diagramma ph

Innanzitutto indichiamo il punto critico C e le curve limite. Le isoterme a sinistra della curva limite inferiore sono quasi verticali (esponenziali crescenti), a destra sono esponenziali decrescenti. Le isoentropiche non sono rette ma sono curve da sinistra verso destra.

Vediamo la curva verde; le isocore hanno una pendenza superiore a quella delle isoentropiche.

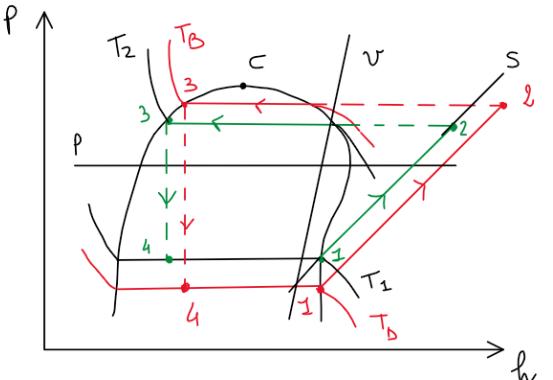
Le isobare sono orizzontali

Le isoterme tendono ad essere verticali nella zona dei liquidi sottoraffreddati, sono isobare tra le curve limite e tendono ad essere verticali nella zona dei vapori surriscaldati.

Le curve isoentropiche hanno andamento rettilineo (in realtà sono curve).

Le curva isocore hanno andamento rettilineo più verticale. Il punto 1 è in uscita dalla curva limite superiore, l'isoentropica del compressore è la 1-2. Il punto 2 è l'uscita dal compressore, poi la 2-3 è l'isobara di raffreddamento e poi di condensazione e supponiamo che sia fino ad una curva limite inferiore e poi la 3-4 è l'irreversibile isoentalpica $h = \text{cost}$ della valvola di laminazione, poi la 4-1 è la vaporizzazione nel vaporizzatore.

Il ciclo dell'impianto frigorifero a compressione di vapore parte dalla curva limite superiore nel punto 1, segue l'isoentropica arriva fino alla pressione superiore p_2 poi il raffreddamento nello scambiatore di calore (condensatore) è un'isobara, poi in 3 entra in una valvola di laminazione e con una irreversibile verticale si arriva in 4.



Progettazione

Vediamo come si procede ad una progettazione di massima di un impianto frigorifero. Immaginiamo di dover progettare una cella frigorifera che mantiene la temperatura $T_1 = -20^\circ\text{C}$; sul diagramma ph possiamo leggere la pressione p_1 corrispondente a questo valore T_1 , dopo aver scelto il fluido frigorifero.

Poi, poiché la sorgente a temperatura superiore è la temperatura ambiente, $T_2 = T_a = 20^\circ\text{C}$, sempre dal diagramma ph individuiamo la pressione p_2 corrispondente.

Il Q_1 che dobbiamo sottrarre da T_1 viene dalla stanza. C'è del calore che proviene dall'ambiente che entra nella cella frigorifera. Q_1 è il calore che bisogna sottrarre alla cella frigorifera affinché questa rimanga a -20°C . Questo Q_1 è un elemento importante della progettazione. Va calcolato e si potrà calcolare quando affronteremo la parte sulla trasmissione del calore.

Il calore Q_2 che deve essere ceduto alla temperatura T_2 , è il calore che va dall'interno della cella frigorifera all'ambiente T_2 (aria della cucina, nei confronti della cucina il frigorifero è una stufa).

Q_1 è uno dei dati che va messo in ingresso all'impianto per fare la progettazione e Q_2 è quello che va all'ambiente.

Il fluido scorre nel vaporizzatore, invece la cella frigorifera deve avere una temperatura T_1 tale che il calore vada da T_1 alla temperatura di vaporizzazione. Significa che T_1 deve essere superiore alla temperatura di vaporizzazione del fluido, affinché il calore vada da T_1 a Q_1 , se $T_1 = -20^\circ\text{C}$ la temperatura di vaporizzazione è per esempio -30°C , a quel punto il calore va dalla cella frigorifera al vaporizzatore. Poi questo fluido, vaporizza, viene compresso. Poi quando viene raffreddato e poi condensa deve avere una temperatura superiore rispetto a T_2 perché il calore deve andare all'ambiente, quindi la temperatura di condensazione del fluido deve essere per esempio $+30^\circ\text{C}$.

Assegnato T_1 , T_2 , dovendo essere Q_1 il calore sottratto a T_1 , la temperatura di vaporizzazione deve essere -30°C e quella di condensazione $+30^\circ\text{C}$.

Così, note le due temperature delle sorgenti, otteniamo le due pressioni tra le quali lavora il ciclo; poi, se si suppone il vaporizzatore riesca a vaporizzare tutto il fluido, lo stato 1 è sulla curva limite superiore, e se il

condensatore riesce a condensare tutto il fluido lo stato 3 è sulla curva limite inferiore; a questo punto da 3 otteniamo 4 e da 1 otteniamo 2 → abbiamo delineato il ciclo 1-2-3-4.

Osserviamo che il calore q_1 sottratto ad ogni ciclo è:

$q_1 = h_1 - h_4$ calore che si sottrae durante la vaporizzazione alla temperatura inferiore.

Inoltre, conoscendo quanto si inserisce nel freezer, si conosce il calore \dot{Q}_1 (che dobbiamo calcolare noi) da sottrarre alla cella frigorifera.

Allora possiamo calcolare la portata di fluido frigorifero che deve circolare:

$$\dot{Q}_1 = G q_1 \rightarrow G = \frac{\dot{Q}_1}{q_1} \quad (\text{calcolato in base ai dati di progetto})$$

Poi il lavoro che si spende ad ogni ciclo è (si ricava dal diagramma *ph*):

$$l_{12} = h_2 - h_1$$

Moltiplicando il lavoro per la portata, si ottiene la potenza meccanica da fornire al compressore per soddisfare le nostre richieste:

$$P = G l_{12} = G(h_2 - h_1)$$

Infine, la potenza termica che deve scambiare lo scambiatore di calore B (condensatore) con l'ambiente, per ogni ciclo il condensatore scambia il calore $q_2 = h_2 - h_3$ (si ricava dal diagramma *ph*)

Quindi, la potenza termica è data da:

$$\dot{Q}_2 = G q_2 = G(h_2 - h_3)$$

Invece, la potenza termica del vaporizzatore (D) è nota: \dot{Q}_1

* I calori \dot{Q}_1 e \dot{Q}_2 saranno calcolati dopo aver visto la terza parte del corso (quando vedremo condensatore e vaporizzatore).

Definiamo il **rendimento del ciclo frigorifero**:

$$\eta_f = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} = \frac{q_1}{l_{12}}$$

Inoltre ricordiamo che il limite del rendimento di Carnot inverso è:

$$\eta_c = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Osservazione:

se la temperatura T_1 deve essere $T_1 = -20^\circ C$ e deve cedere calore al vaporizzatore (D), allora all'interno di D ci deve essere una temperatura inferiore a T_1 affinché \dot{Q}_1 vada dalla sorgente al condensatore:

$$T_D = -30^\circ C.$$

Inoltre, se la temperatura T_2 deve essere $T_2 = T_a$ e deve sottrarre calore dal condensatore (B), allora all'interno di B ci deve essere una temperatura superiore a T_2 affinché \dot{Q}_2 vada dal condensatore alla sorgente:

$$T_B = -30^\circ C.$$

Quindi, le temperature alle quali deve lavorare il ciclo sono $T_D < T_1$ e $T_B > T_2$ e di conseguenza, il ciclo lavora tra le due pressioni $p_D < p_1$ e $p_B > p_2$

⇒ il ciclo effettivo è quello rosso.

Conclusioni;

Abbiamo fatto un progetto di massima di un impianto frigorifero.

Date le due temperature delle sorgenti T_1 e T_2 e la potenza termica del vaporizzatore \dot{Q}_1 si sceglie il fluido frigorifero e così si determina il ciclo da compiere, inoltre si determinano tutte le superfici del progetto: portata G del fluido frigorifero, potenza P del compressore e potenza termica \dot{Q}_2 del condensatore.

Il costo fisso dell'impianto è legato alla portata G del fluido frigorifero, poiché più grande è l'impianto e maggiore è la quantità di materiale da usare (maggiori sono le dimensioni dei tubi, del termostato ecc.). una portata minore realizza un costo di investimento minore.

Invece, i costi operativi e di mantenimento sono legati al rendimento η_f (ciò che si ottiene rispetto a ciò che si spende); infatti, maggiore è il rendimento dell'impianto e minore è il lavoro che si spende.

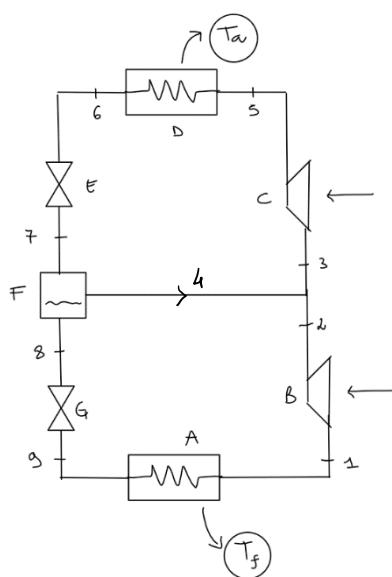
Di conseguenza, dal punto di vista ingegneristico, la scelta finale si fa scegliendo un ottimo economico tra costi fissi e costi variabili.

Costi fissi (legati alle dimensioni dell'impianto) e costi variabili (legati al rendimento) che sono i costi di investimento e di manutenzione.

Ciclo con camera di separazione (o camera Flash)

Facciamo la modifica sul ciclo frigorifero a compressione di vapore. Supponiamo di spezzare la compressione del vapore in due fasi una prima fase 1-2 e una seconda fase 3-5.

Abbiamo tre livelli di pressione, la pressione inferiore che è quella a cui funziona il vaporizzatore, la pressione superiore che è quella a cui lavora il condensatore e una pressione intermedia a cui si fa arrivare la pressione dopo la prima compressione.



Se metto due compressori e tre livelli di pressione avremo bisogno di due valvole. Infatti la valvola di laminazione E lavora tra la pressione superiore e la pressione intermedia e la valvola G lavora tra la pressione intermedia e quella inferiore. Tra le due valvole si mette la **camera di separazione o camera flash**, è una specie di recipiente da cui prendo dalla testa il vapore saturo umido e dal fondo il liquido saturo, la camera si trova alla pressione intermedia.

Il ciclo sarà il seguente:

Il liquido saturo della camera di separazione lo espando nella camera di laminazione, dopo l'espansione lo vaporizzo nel vaporizzatore fino ad 1, poi lo comprimo. A questo punto il vapore che prendevo dalla camera di separazione lo mescolo con il vapore compresso in 2 in modo di ottenere il punto 3 dalla miscelazione dei due. A questo punto il compressore superiore comprime da 3 fino a 5. Poi c'è il condensatore e valvola di laminazione.

L'elemento A è un vaporizzatore che sottrae calore alla sorgente alla temperatura inferiore T_f .

L'elemento B è un compressore che comprime il vapore fino ad una pressione intermedia.

Tra 2 e 3 c'è un mescolamento con il vapore proveniente dall'elemento F.

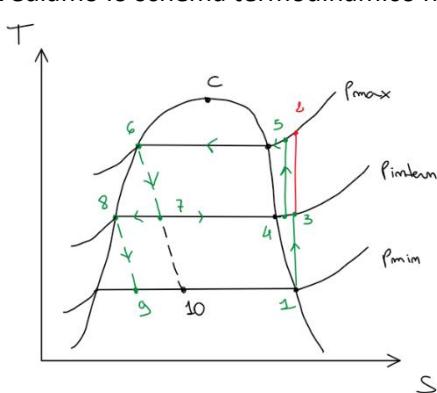
L'elemento C è un altro compressore che comprime il vapore fino alla pressione maggiore.

L'elemento D è un condensatore che cede calore all'ambiente esterno.

L'elemento E è una valvola di laminazione che espande il fluido.

L'elemento F è una camera di separazione dalla quale estraiamo il vapore saturo che si manda in 4 e il liquido saturo che torna al vaporizzatore A tramite la valvola di laminazione G.

Vediamo lo schema termodinamico nel diagramma $T-s$;



Immaginiamo sempre di partire dal vaporizzatore in basso, che vaporizza fino ad una curva limite superiore 1. Nel diagramma $T-s$ le isobare a destra della curva limite superiore sono divergenti verso destra, significa che il segmento verticale 1-3-2 è maggiore del segmento 1-3-p.int.-5.

Compressione in maniera isoentropica fino alla pressione intermedia p_{int} poi lo mescolo con il punto 4 che era il vapore saturo sulla curva limite superiore in modo da ottenere per esempio il punto intermedio 3. A questo punto da 3 entriamo nel compressore e viene compresso fino alla pressione superiore nel punto 5.

Poi si entra nello scambiatore di calore e poi condensatore ed esce per esempio nel punto 6.

La prima valvola di laminazione è la 6-7 irreversibile. 7 è lo stato del miscuglio liquido e vapore nella camera di separazione che poi mi da luogo alla presa sulla testa della camera di separazione del vapor saturo (4), mentre sul fondo prendo il liquido in equilibrio con 4 ma è sulla curva limite inferiore che è 8, poi da 8 entro nella seconda valvola di laminazione ed esco in 9. Poi da 9 vaporizzo fino a 1.

Se il vaporizzatore A è progettato in modo tale da dare in uscita tutto vaporizzato sotto forma di vapore saturo secco, lo stato 1 è sulla curva limite superiore. Vaporizza fino alla curva limite superiore 1.

La compressione 1-2 è isoentropica fino alla pressione intermedia.

Anche in uscita dalla camera di separazione il fluido è tutto sotto forma di vapore, quindi lo stato 4 si trova sulla curva limite superiore, ma alla pressione intermedia.

Lo stato 3 si trova tra 2 e 4 a causa della miscelazione.

Il condensatore raffredda il fluido fino a portare lo stato 6 sulla curva limite inferiore, immaginando che riesca a comprimere tutto il fluido.

Nella valvola di laminazione E l'espansione è irreversibile ad $h = \text{cost}$; otteniamo lo stato 7 di vapore saturo umido, da quale il vapore 4 va a miscelarsi con lo stato 2 mentre il liquido 8 esce dal basso della camera di separazione.

Nella valvola di laminazione G lo stato 8 si fa espandere irreversibilmente ad $h = \text{cost}$ fino allo stato 9. Poi da 9 vaporizzo fino ad 1 e ricomincio il ciclo.

Osservazione;

Se la differenza tra la pressione inferiore e superiore l'avessi impiegata con un salto di una sola compressione il ciclo sarebbe stato 1 verticale fino a 2, raffreddamento e condensazione fino a 6 poi da 6 sarei entrato nell'unica valvola e avrei fatto 7 fino all'ipotetico punto 10 se non ci fosse stata la valvola di separazione.

Se non avessi messo la camera di separazione e la pressione intermedia e la pressione iniziale e finale fossero state le stesse, il diagramma con due sole pressioni sarebbe stato 1-2-6, poi da 6 scendevi da 7 fino a 10.

Quale sarebbe stata la differenza con uno o due compressori? Con due compressori avrei avuto 9 come punto di uscita dalla seconda valvola di laminazione e non 10.

La differenza tra i due sarebbe stato che $h_1 - h_9 > h_1 - h_{10}$ quindi il q_1 sottratto dal vaporizzatore è più piccolo se c'è un solo compressore. Siccome è più grande con due compressori, significa che siccome il \dot{Q}_1 era assegnato cos'è più piccolo nel caso della presenza della camera di separazione? Se $\dot{Q}_1 = q_1 \cdot G$ la portata deve essere più piccola, se è più piccola a parità di velocità del tubo se lasciassi la stessa velocità la sezione dovrebbe essere minore. Con i due compressori aumentano i costi fissi perché aumenta il numero di apprechiature. Migliora il rendimento nel caso della camera di separazione e quindi anche le spese di manutenzione sono inferiori.

Poiché nel diagramma Ts le curve isobare sono divergenti a destra della campana, se avessimo compresso il fluido fino a p_{max} con un unico compressore avremmo dovuto spendere maggior lavoro:

→ la somma dei lavori dei due compressori è minore del lavoro del singolo compressore, tra le stesse p_{min} e p_{max} .

Di conseguenza il rendimento η di questo ciclo aumenta rispetto al ciclo a compressione di vapore:

$$\eta = \frac{q}{l} \text{ aumenta perché } l \text{ diminuisce.}$$

Allora i costi operativi sono inferiori poiché η aumenta, però si deve spendere di più come costo fisso nell'acquisto di due compressori.

I due frigoriferi visti finora funzionano con i fluidi frigoriferi che vanno sotto zero.

Impianto frigorifero ad H_2O con elettore

È un impianto che usa come fluido frigorifero l' H_2O e il vapore d'acqua. (ciclo di raffreddamento)

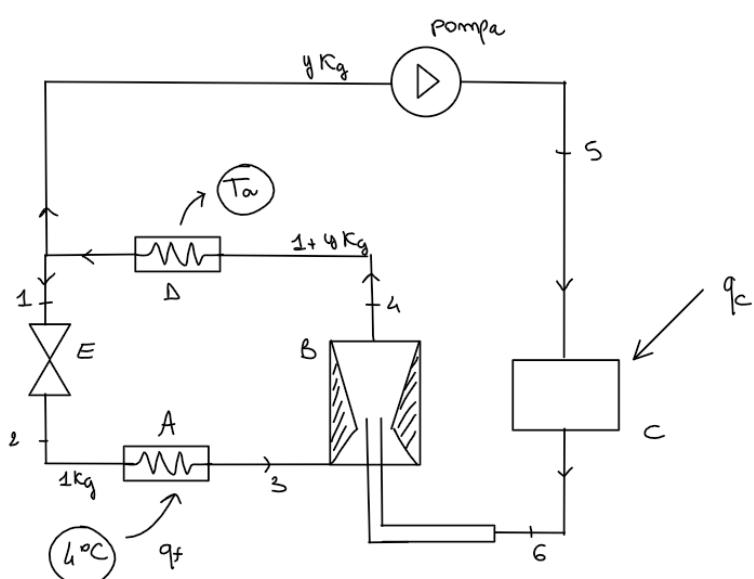
A sinistra nel punto 1 il vapore d'acqua entra nella valvola di laminazione E esce a pressione più bassa alla p_2 poi entra nel vaporizzatore A, poi invece di comprimere con un compressore si comprime, ma con differenze di pressioni molto più piccole con un **elettore**. L'elettore è un tubo dove la sezione diminuisce dall'ingresso

fino ad un certo minimo e poi aumenta (argomento da riprendere nella seconda parte del corso, termofluidodinamica, quando parleremo di ugelli di efflusso)(tubo con stenosi).

Questo elettore funziona con un leggero aumento di pressione a patto di mandarci vapore ad alta pressione tramite il tubicino dove il vapore viene da destra ad alta pressione. Il vapore con pressione più elevata posizionato ad una distanza opportuna richiama il vapore saturo 3 e lo comprime leggermente fino a 4.

Poi da 4 questo miscuglio di vapore che veniva da destra e quello che veniva da sinistra va nel condensatore e poi dal condensatore si divide. Se nel vaporizzatore circolava 1 kg e da destra venivano y kg di vapore d'acqua, nel punto 4 abbiamo $1 + y$ kg che poi per essere regime stazionario gli devo levare gli y kg. Prendendo questi y kg li comprimo con una pompa, li scaldo con il bollitore C in modo da ottenere il vapore ad alta temperatura e ad alta pressione che poi immetto nell'elettore.

Chiaramente l'acqua non ha un punto di congelamento molto basso come l'ammoniaca, quindi non si può utilizzare per andare a temperature molto basse allora è utile per il raffrescamento e non per il congelamento.



L'elemento A è un vaporizzatore che sottrae calore alla sorgente alla temperatura inferiore T_f che è maggiore o uguale a 4°C.

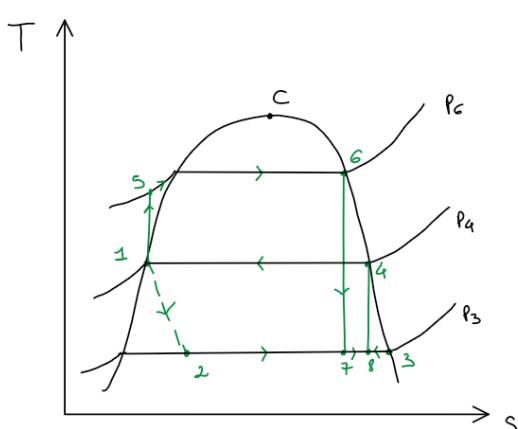
L'elemento B è un elettore costituito da un convergente e un divergente più lungo del convergente; per aumentare la pressione si immette del vapore ad alta pressione in corrispondenza della sezione minore del convergente, proveniente dalla caldaia C. poiché il vapore che entra è ad alta pressione esercita un'aspirazione del fluido proveniente da 3 allora la pressione in uscita da 4 sarà maggiore.

L'elemento D è un condensatore che cede calore alla sorgente superiore T_a .

In uscita dal condensatore una parte del fluido torna nella caldaia C attraverso una pompa e una parte va nella valvola di laminazione E dove si espande.

Immaginando una portata di 1 Kg che attraversa il vaporizzatore, il fluido che torna alla caldaia ha portata y Kg, di conseguenza il fluido che attraversa il condensatore D ha portata $(1 + y)$ Kg.

Vediamo la rappresentazione di questo schema meccanico nel Ts :



Partiamo dall'ingresso nella valvola, supponiamo essere sulla curva limite inferiore, il vapore entra nella valvola quindi irreversibile isoentalpica, poi vaporizza fino al punto 3. A questo punto è necessario ripartire dal punto 1. Quindi prendo y kg li comprimo nella pompa, poi li vaporizzo fino a 6, fino alla curva limite superiore. Poi questo vapore surriscaldato ad alta pressione da 6 entra dentro e richiama 3. Questo significa che si deve mescolare il vapore in uscita da 6 si deve mescolare con il vapore 3 e per mescolarli si devono trovare alla stessa pressione. Il fluido 6 vapore si espande fino alla pressione inferiore 7, a quel punto si mescola con il 3 alla stessa pressione in modo da ottenere un miscuglio 8 che poi per effetto fluidodinamico esce con una pressione superiore

4. Poi da 4 torno a 1; da 1 a 5 e così via.

Se il condensatore D riesce a condensare tutto il fluido, lo stato 1 si trova sulla curva limite inferiore, alla pressione intermedia. La concavità delle curve limite è superiore (disegno impreciso).

La trasformazione 1-2 è irreversibile ad $h = \text{cost}$.

Poi se il vaporizzatore A riesce a vaporizzare tutto il fluido, lo stato 3 si trova sulla curva limite superiore, alla pressione inferiore (da 1 a 2 1kg di vapor d'acqua e da 1 a 5 y kg di vapor d'acqua). La trasformazione 1-5 è isoentropica fino alla pressione superiore, poiché la pompa fa una compressione.

Il vapore da 6 entra dentro e richiama il 3. Significa che si deve mescolare il vapore in uscita da 6 con il vapore 3, per mescolarli devono essere alla stessa pressione. Il fluido 6 si espande fino alla pressione inferiore 7, si mescola con 3 alla stessa pressione così da ottenere 8 che per effetto fluidodinamico esce con una pressione superiore 4.

Nella trasformazione 5-6 il fluido viene scaldata nella caldaia tramite il calore q_c e in 6 si ottiene vapore satura secco alla pressione superiore. Dallo stato 6, nell'elettore B il fluido si espande fino alla pressione inferiore (stato 7) e poi si mescola con il fluido 3 e si ottiene lo stato 6 che poi c'è un recupero di pressione fino allo stato 4 in uscita da B.

Impianto di raffrescamento perché la temperatura non può essere inferiore a 4 °C.

L'elettore non è un compressore, è un tubo in cui ci faccio entrare due fluidi a pressione diversa e per meccanismi termofluidodinamici fanno aumentare la pressione, consuma meno potenza meccanica quindi il rendimento è elevato.

Il rendimento è dato da:

$$\eta = \frac{\dot{Q}_f}{\dot{Q}_c} = \frac{(h_3 - h_2)}{(h_6 - h_5)} \frac{1\text{kg}}{y\text{kg}}$$

Da 5 a 6 riscaldamento del vapore;

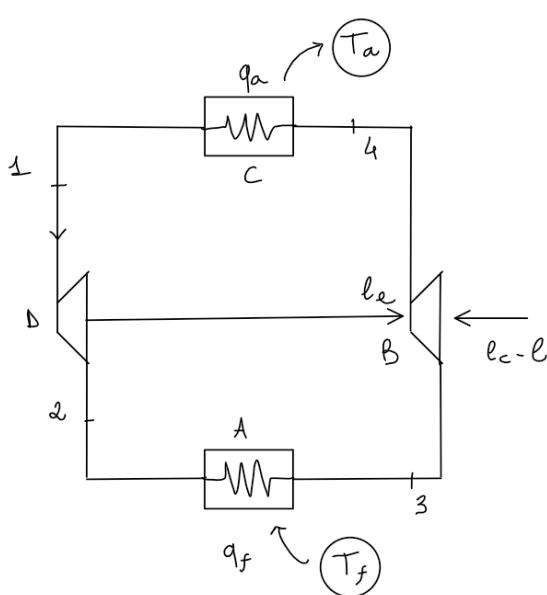
Quello che spendo è il riscaldamento del vapore. Dove y (più piccolo di 1) è la portata di vapore necessaria per avere l'innalzamento di pressione nell'elettore e quindi dipende da come funziona l'elettore.

Frigorifero ad aria

Vediamo come si può utilizzare l'aria per fare un ciclo frigorifero o ciclo inverso. Ci troviamo a destra e in alto nel pV .

Poiché l'aria ha un punto di congelamento molto basso, questo frigorifero può essere usato per temperature molto inferiori allo zero; l'aria si comporta come un gas perfetto.

Immaginiamo di prendere aria e di riscalarla, non si parla più né di vaporizzatore né di condensatore; parliamo di scambiatori di calore, sistemi che riscaldano e raffrescano i fluidi senza farli cambiare di stato.



Da 2 a 3 mettiamo uno scambiatore di calore che assorbe calore q_f dalla sorgente inferiore T_f . Poi l'aria nello stato 3 viene compressa con un compressore che gli dà il lavoro l_c . Poi lo porta alla pressione superiore in 4, poi lo facciamo andare in uno scambiatore di calore che cede il calore alla sorgente a temperatura superiore T_a . Poi siccome abbiamo aria alla pressione superiore non usiamo una valvola di laminazione ma usiamo un espansore perché così raccogliamo un piccolo lavoro l_e che mi fa diminuire il lavoro speso esternamente l_c . Recuperando l_e il lavoro speso dall'esterno è minore perché è $l_c - l_e$.

L'elemento A **NON** è un vaporizzatore, ma uno scambiatore di calore che sottrae calore dalla sorgente a temperatura inferiore T_f .

L'elemento B è un compressore.

L'elemento C è uno scambiatore di calore che cede calore alla sorgente ambiente T_a .

L'elemento D è un espansore che fornisce del lavoro l_e , che viene sfruttato per far lavorare il compressore, al quale quindi basta fornire semplicemente un lavoro pari a $(l_c - l_e)$.

L'aria nello stato 3 viene compressa.

Gli scambiatori di calore sono un tubo in cui il fluido scorre, trascurando le perdite di pressione distribuite si può considerare a pressione costante in prima approssimazione.

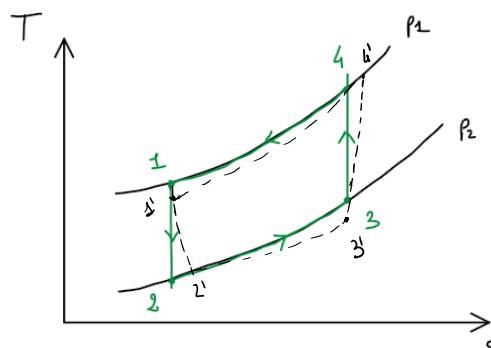
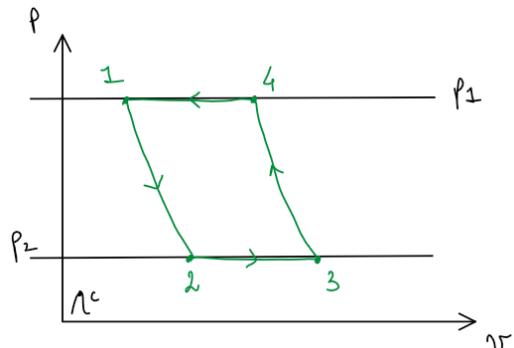
Rappresentiamo il ciclo nel diagramma pV .

Poiché il gas non cambia stato, nel diagramma pV siano nella zona dei gas (\approx perfetti), molto lontana dalle curve limite.

Il riscaldamento 2-3 si rappresenta con un'isobara 2-3; così come il raffreddamento da 4 a 1 si rappresenta con un'isobara. La compressione da 3 a 4 nel diagramma è un'adiabatica reversibile (isoentropica).

Lo stato 1 è a pressione maggiore.

La trasformazione 1-2 è un'espansione adiabatica reversibile $pV^k = \text{cost}$ (isoentropica), fino allo stato 2 a pressione inferiore.



Nel diagramma Ts la trasformazione 1-2 è adiabatica reversibile, cioè isoentropica, come anche la trasformazione 3-4. La trasformazione 2-3 è isobara (riscaldamento, con aumento di temperatura), come anche la trasformazione 4-1 (isobara con una diminuzione di temperatura).

Diagramma più vicino alla realtà tratteggiato.

Osservazione;

Questo ciclo è anche chiamato ciclo Joule Inverso (in termini meccanici) perché è percorso in senso antiorario, è un ciclo motore ad aria.

Infatti, se fosse percorso in senso orario sarebbe il ciclo di potenza degli impianti termoelettrici per la generazione dell'energia elettrica.

Calcoliamo analiticamente il rendimento del ciclo inverso ad aria, ciò che si spende è il lavoro fatto dall'esterno;

calore q_f sottratto alla sorgente inferiore, ciò che si spende è il lavoro dato dall'esterno:

$$\eta = \frac{q_f}{l_c - l_e} = \frac{h_3 - h_2}{(h_4 - h_3) - (h_1 - h_2)} = \frac{c_p(T_3 - T_2)}{c_p(T_4 - T_3) - c_p(T_1 - T_2)} =$$

Siccome cerchiamo il rendimento limite, supponiamo che l'aria si comporti come un gas perfetto, per un gas perfetto sappiamo che il $\Delta h = c_p \Delta T$; i c_p dipendono dalla temperatura ma qui supponiamo che non dipendono dalla temperatura per semplificare i calcoli, c_p cost.;

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

In base alle trasformazioni cerchiamo le relazioni tra $\frac{T_3}{T_2}$ e $\frac{T_4}{T_1}$

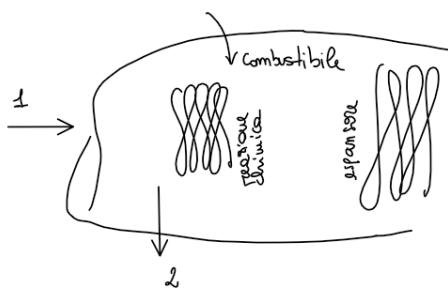
$$\alpha = \frac{k-1}{k} \rightarrow \frac{T_1}{p_1^\alpha} = \frac{T_2}{p_2^\alpha} \text{ e } \frac{T_3}{p_2^\alpha} = \frac{T_4}{p_1^\alpha}$$

$$\rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^\alpha \text{ e } \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^\alpha = \frac{T_4}{T_3}$$

$$\Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \Rightarrow \frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1} \Rightarrow \text{tutti i termini tra parentesi vanno via}$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1} = \frac{1}{r_p^\alpha - 1}, \text{ con } r_p = \frac{p_1}{p_2}, \text{ con } p_1 > p_2$$

Impianto di aria condizionata per aerei



Il motore di un aereo funziona secondo un ciclo Joule che l'inverso del ciclo inverso ad aria.

In figura motore;

Il motore aspira l'aria all'esterno, nello stato 1 viene aspirata l'aria esterna, viene compressa tramite una serie di palette che ruotano e che comprimono l'aria, poi si fa entrare combustibile dall'ala che c'è sopra, il combustibile con elevata pressione forma una reazione chimica che poi va nell'espansore e si ottiene maggior lavoro dall'espansore di quanto non se ne è speso del compressore.

L'espansore spinge indietro l'aria con i prodotti della combustione. Per il terzo principio della dinamica, se viene spinta l'aria indietro l'aereo va in avanti.

L'impianto meccanico è un motore a reazione in cui l'aria di ingresso incontra prima un compressore, poi grazie all'ingresso del combustibile avviene la reazione, ed infine entra nell'espansore.

Allora entra come aria ed esce come prodotto di combustione.

Questo motore si rappresenta come un **ciclo Joule diretto**.

Se viene spinta l'aria indietro, l'aereo va in avanti.

L'aria viene aspirata all'ingresso del motore, 1, poi c'era il compressore che comprimeva e portava l'aria nel combustore, per cui i prodotti della combustione avevano una pressione più elevata.

Invece, l'impianto di aria condizionata preleva l'aria ad una pressione intermedia nel mezzo del compressore (2).

Quest'aria si fa entrare nel compressore A per farne una compressione più fine, con un sistema di regolazione più fine. Poi l'elemento B è un condensatore che cede calore all'esterno. L'elemento C è un espansore.

Rappresentiamo il ciclo nel diagramma Ts .

Partiamo da 1 poi si comprime fino a 2 all'incirca, poi da 2 si comprime ancora in maniera più esatta per avere la pressione richiesta, poi si raffredda fino a 4 e poi da 4 si fa un'altra espansione per arrivare alla temperatura desiderata.

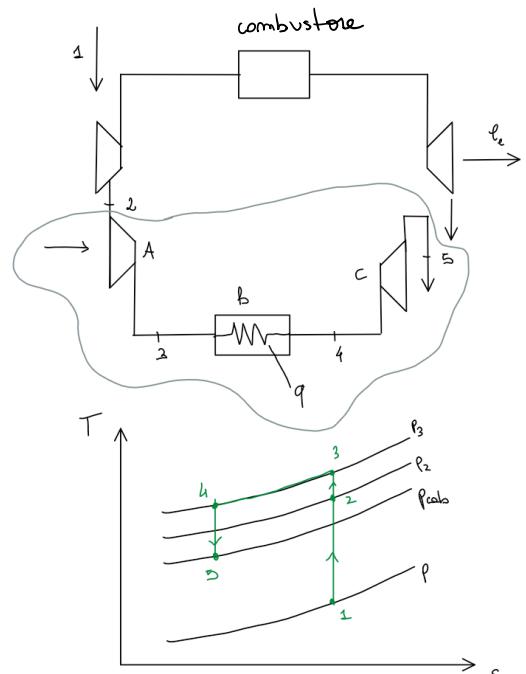
Nello stato 1 si preleva aria in volo dall'esterno ad una pressione p molto bassa. Poi si comprime il gas ad una pressione $p_2 > p_{cab}$, con una compressione isoentropica.

Poi si fa un'altra compressione piccola fino a $p_3 > p_2$.

Il condensatore B raffredda il gas con una trasformazione isobara fino allo stato 4.

L'espansione 4-5 è isoentropica fino alla pressione della cabina p_{cab} .

Si parte da 1 si comprime fino a 2, poi da 2 si comprime in maniera più esatta, poi si raffredda fino a 4 e poi si fa una espansione.



Impianti a liquefazione dei gas

La possibilità di utilizzo degli impianti frigoriferi è legata alla capacità di poter liquefare i gas che hanno punti di liquefazione molto bassi, allora otteniamo sorgenti che possono essere utilizzate nei cicli frigoriferi.

Pictet (1887)

Si attribuisce a lui la paternità dell'impianto frigorifero in successione di lavoro. Se voglio liquefare i gas, l'idea è quella di mettere in cascata vari impianti frigoriferi a compressione di vapore.

Nella parte superiore c'è un impianto frigorifero a compressione di vapore dove ci sono i soliti quattro organi; la valvola a sinistra, sotto il vaporizzatore poi il compressore e il condensatore.

Il condensatore al solito cede calore all'ambiente. Se qui si fa circolare l'ammoniaca, il vaporizzatore non riceve il calore dalla sorgente a bassa temperatura ma riceve il calore dal condensatore del ciclo frigorifero a compressione di vapore che sta sotto in cui circola un fluido che ha delle temperature inferiori a quelle dell' NH_3 che è Etilene. L'Etilene circola nei soliti quattro organi dell'impianto frigorifero a compressione di vapore, quindi la valvola, il vaporizzatore, il compressore e il condensatore. Il condensatore superiore a temperatura superiore è quello che cede il calore al vaporizzatore del circuito con l' NH_3 , mentre il circuito con l'etilene ha un vaporizzatore che sottrae calore al condensatore del circuito a temperatura inferiore che è quello in cui circola l'ossigeno che ha il compressore, il condensatore che cede il calore al vaporizzatore del circuito con l'Etilene, poi c'è la valvola di laminazione e poi c'è il vaporizzatore del circuito a ossigeno che riceve il calore dal condensatore del circuito ad aria inferiore. Il circuito ad aria inferiore ha il condensatore che cede calore al vaporizzatore del circuito ad ossigeno, poi ha la valvola di laminazione, il compressore ma sotto, dopo l'espansione nella valvola si raccoglie del liquido. Applicò i concetti dell'impianto frigorifero a compressione di vapore in successione:

- Nel 1° ciclo frigorifero circola NH_3 e il condensatore in alto cede calore all'ambiente; invece, lo scambiatore di calore in basso sottrae calore al condensatore del ciclo frigorifero;
- Nel 2° ciclo circola un liquido con temperatura critica inferiore rispetto ad NH_3 , e di nuovo lo scambiatore inferiore è collegato al ciclo inferiore;
- Nel 3° ciclo circola O_2 che ha temperatura critica ancora inferiore;
- Nel 4° ciclo si riesce a liquefare l'aria che fuoriesce in basso da una camera di separazione;

A regime si deve reimettere una massa d'aria ari alla massa di liquido che si preleva.

⇒ i 4 cicli frigoriferi a compressione di vapore sono in serie!

Osservazione: $T_c(NH_3) = 132^\circ C$ (temperatura del punto critico)

$$T_c(\text{etilene}) = 9,9^\circ C$$

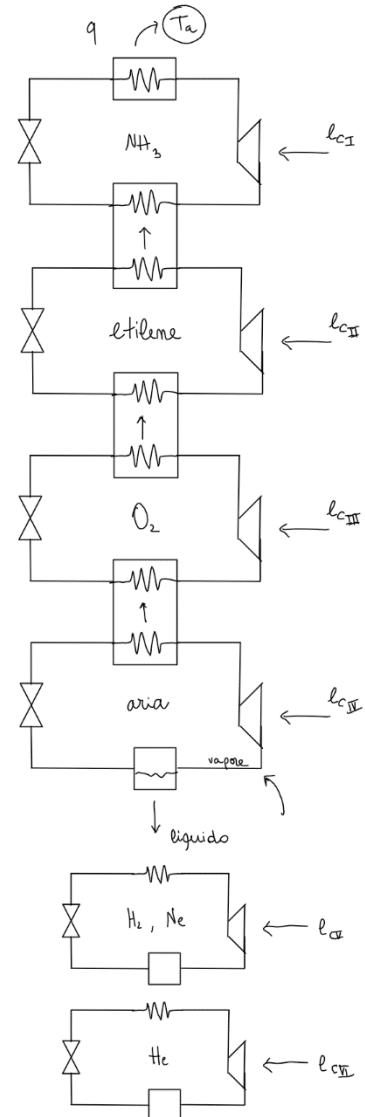
$$T_c(O_2) = -119^\circ C$$

$$T_c(H_2) = -240^\circ C$$

$$T_c(He) = -267,8^\circ C$$

Con questi 4 impianti in serie si riuscì ad ottenere l'aria liquida.

Se si aggiunge un 5° ciclo si riesce a liquefare il neon Ne o H_2 .



Se invece se ne mettono 6 in serie si riesce a liquefare l' He , che è quello che si avvicina più di tutti allo zero assoluto.

L'idea era di applicare qualcosa di noto, ciclo frigorifero a compressione di vapore e applicarlo in maniera sequenziale. Questo è un circuito estremamente complicato, richiedono 4/5/6 fluidi frigoriferi diversi, quindi diversi lavori del compressore.

L'idea venne a Linde;

Linde (1895)

C'è un ingresso di aria esterna in 1 che è quella che si vuole liquefare. L'aria esterna viene presa, viene compressa con il compressore spendendo il lavoro l_c , poi esce compressa nel punto 2 poi c'è uno scambiatore di calore che raffredda l'aria fino a 3 (c'è q che esce), poi da 3 a 4 c'è un ulteriore raffreddamento nello scambiatore di calore C (lo rappresentiamo con una resistenza ma in realtà è un serpantino) il fluido si raffredda da 3 a 4. Poi in 4 si ha l'espansione nella valvola di laminazione, poi dopo l'espansione in 5 se siamo tra le curve limiti nella scatola E che è un **separatore**, come la camera flash, si separa in basso il liquido se siamo entrati tra le curve limiti e quindi se abbiamo del condensato, altrimenti il vapore si riprende nella parte superiore della camera di separazione e si fa fare il percorso inverso andando ad essere il fluido a cui l'aria cedeva calore durante la 3-4. Se non c'è liquido il 5 = 5v e poi si riscalda fino a 6. Quando poi rientra in 1, si rimescola con la'ria che viene da fuori e ricomincia il ciclo.

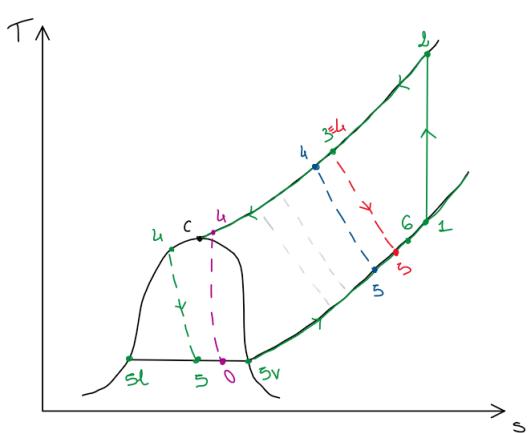
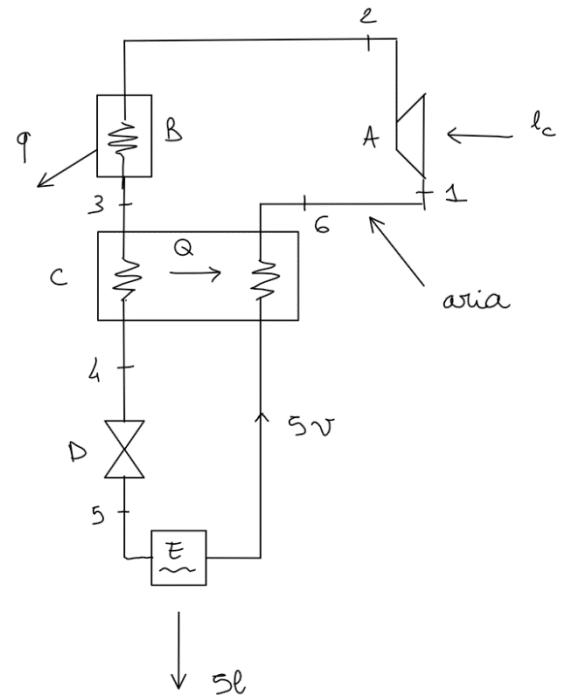
In 1 si preleva dell'aria dall'esterno e si comprime nel compressore A.

L'elemento B è un condensatore che cede calore all'esterno, raffreddando l'aria.

L'elemento C è uno scambiatore di calore accoppiato, che tra 3 e 4 cede calore all'aria che passa tra 5 e 6 (raffreddamento 3-4 all'interno del circuito).

L'elemento D è una valvola di laminazione.

L'elemento E è una camera di separazione e se siamo a regime dal basso preleviamo il liquido, mentre dall'alto il vapore viene rimandato nel ciclo all'ingresso, dopo aver attraversato lo scambiatore di calore accoppiato C. (si aggiunge tanta aria quanto liquido si preleva)



Rappresentiamo il ciclo nel diagramma Ts

Questo schema meccanico si rappresenta nel Ts . Abbiamo la campana gaussiana con il punto critico.

Il punto 1 non è alla stessa temperatura di C, perché C per l'aria è -140°C , quando prendiamo l'aria dall'ambiente chiaramente la prendiamo a 20°C . Il punto 1 è molto più in alto. Prendiamo l'aria nello stato 1 che entra, la comprimiamo nel compressore fino a 2.

Vediamo che cosa succede a regime stazionario; a **regime stazionario** riusciamo a portare il punto 2 in punto 4 che è sempre sull'isobara ma tale che con l'espansione in valvola entro tra le curve limiti. L'isobara con il raffreddamento da 2 a 3 e poi da 3 a 4 si riesca ad arrivare 4. Poi con la valvola di laminazione si arriva a 5 e quindi con la valvola di separazione in basso si prende il 5l che è l'acqua liquida

(quello che volevamo ottenere), nella parte alta della camera di separazione si prende vapore 5ν che poi dopo rientra fino a 1. Il ciclo a regime stazionario è quello disegnato in verde.

Per comprendere il funzionamento vediamo il transitorio; immaginiamo il primo giro, vuol dire che non c'è niente ancora nella parte inferiore. Al primo giro prendo l'aria in 1 la comprimo e poi la raffreddo fino a 3. Quando arrivo in 3 al 3-4 non c'è raffreddamento perché a destra non c'è ancora niente (perché sto facendo il primo giro), quindi è come se espandessi da 3 fino a 5, poi da 5 non sono entrato tra le curve limiti, quindi non ho liquido ma è tutto vapore. Quando il fluido torna nella parte destra dello scambiatore di vapore allora riesce a raffreddare il vapore che sta continuando a venire da 3 a 4.

Quindi nel primo ciclo faccio:

- 1-2 compressione
- Da 2 raffreddo a 3
- $3 \equiv 4$ perché a destra non ho fluido
- Da 3 espando fino a 5
- Da 5 ritorno a 1

Non appena il fluido circola nella parte destra dello scambiatore di calore, da 3 riesco a raffreddare a 4, perché ho un ulteriore raffreddamento da 3 a 4; quindi la trasformazione diventa:

- Da 3 a 4
- 4-5 espansione
- 5-1

Ad ogni giro, siccome la temperatura del fluido che ritorna nello scambiatore di calore è sempre un pochino più bassa, io riesco ad abbassare via via il punto 4.

Quando è che comincia a liquefarsi? Quando riesco ad arrivare ad un punto 4 tale che l'espansione in valvola mi faccia arrivare il punto 5 entro le curve limiti.

A quel punto prendo un po' del $5l$ e così via. Ovviamente c'è un limite che è dovuto al fatto che io l'impianto lo faccio in un ambiente a $20^\circ C$ e quindi siccome tutto il resto è a $-240^\circ C$. C'è un limite a quanto posso scendere con il punto 4 che è determinato dallo scambio di calore che va dall'aria ambiente a $20^\circ C$ per irraggiamento, conduzione, convezione alla scatola.

Spiegazione appunti del prof;

è molto più in alto rispetto al punto C.

A regime stazionario portiamo 2 in un punto 4 che è sempre sull'isobara ma che con l'espansione in valvola entro nelle curve limite*.

Sebbene partiamo dall'avere aria, che si trova nella zona dei gas ben lontana dalla campana gaussiana, affinché ci sia la liquefazione si deve entrare tra le curve limite.

Lavoriamo tra le due pressioni p_1 e p_2

Lo stato 1 è l'aria a pressione ambiente che ha una temperatura molto maggiore di T_c ed ha pressione p_1 .

La compressione 1-2 è isoentropica fino alla pressione p_2 .

*Il raffreddamento 2-3 avviene lungo l'isobara, come anche il raffreddamento 3-4, che quando siamo a regime porta lo stato 4 sulla campana.

L'espansione 4-5 è irreversibile ad $h = \text{cost}$, e alla temperatura T_5 individuiamo il liquido saturo $5l$ e il vapore saturo 5ν (nella parte alta della camera di separazione).

Il ciclo a regime stazionario è quello in verde.

Il riscaldamento 5-6 avviene lungo l'isobara.

Immaginiamo che nella camera di separazione non c'è niente e nel compressore A comprimiamo la prima aria.

Quando passa nello scambiatore C, poiché non c'è vapore dall'altra parte, non c'è scambio di calore e lo stato $3 \equiv 4$ (in rosso).

Nella valvola di laminazione l'espansione 4-5 è irreversibile ad $h = \text{cost}$.

Nella camera di separazione non c'è liquido quindi il vapore passa tutto dall'altra parte e nello scambiatore C comincia a scambiare calore.

Il riscaldamento 5-6 seppur piccolo avviene. (lungo l'isobara)

Questo riscaldamento tra 5 e 6 in C produce un raffreddamento tra 3 e 4 dall'altra parte.

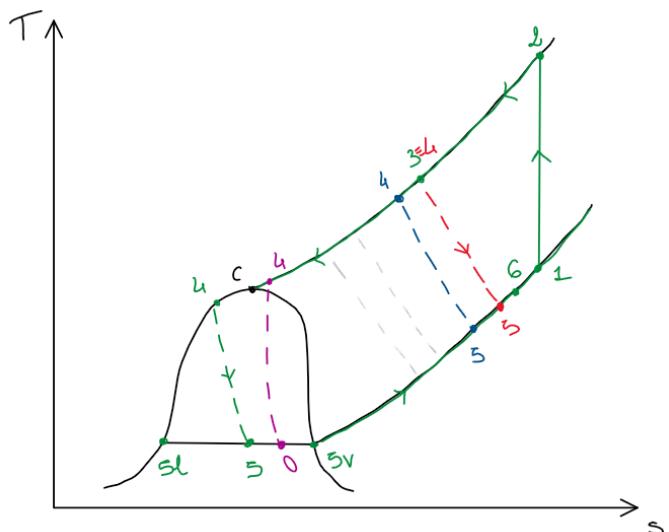
Quindi al 2° giro in C c'è uno scambio di calore e quindi $4 \neq 3$.

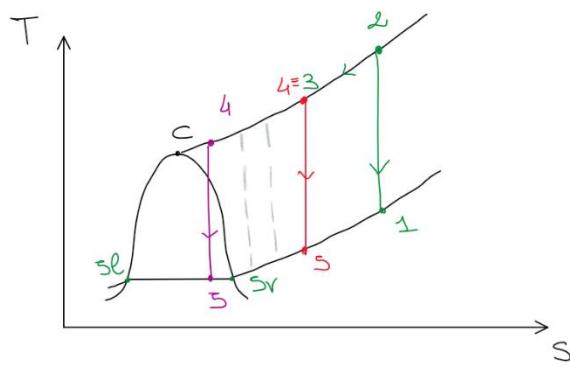
Poi in D avviene la stessa espansione 4-5 che però produce uno stato 5 inferiore poiché lo stato 4 di partenza era inferiore.

Di conseguenza, diminuisce di nuovo 4 e poi di nuovo 5. Allora gli stati 4 e 5 continuano a diminuire finché lo stato 4 non sia tale che 5 entra all'interno delle curve limiti.

Da qui in poi si comincia a prelevare liquido da E.

Espansioni in valvola di laminazione che scende in basso; si liquefa quando riesco ad arrivare a 4 tale che l'espansione in valvola mi faccia arrivare il punto 5 nelle curve limite.





Dopo la compressione 1-2, nel primo giro tra 2 e 3 c'è un raffreddamento in B. poi nello scambiatore C non c'è vapore dall'altra parte e quindi lo stato 4 \equiv 3.

Poi la trasformazione 4-5 nell'espansore è isoentropica (verticale).

Allora così dopo i primi giri non è più necessario il condensatore B poiché come prima andando avanti con i giri gli stati 4-5 vanno sempre più in basso, ma poiché l'espansione 4-5 è più verticale il raffreddamento è più efficiente rispetto a Linde (poiché c'era produzione entropica).

Osservazione:

la maggior efficienza si vede anche all'ingresso dello stato 5 all'interno della campana.

Impianto misto

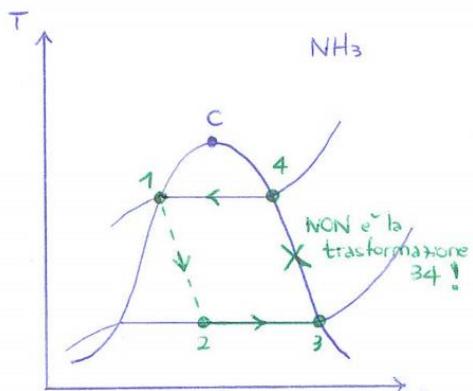
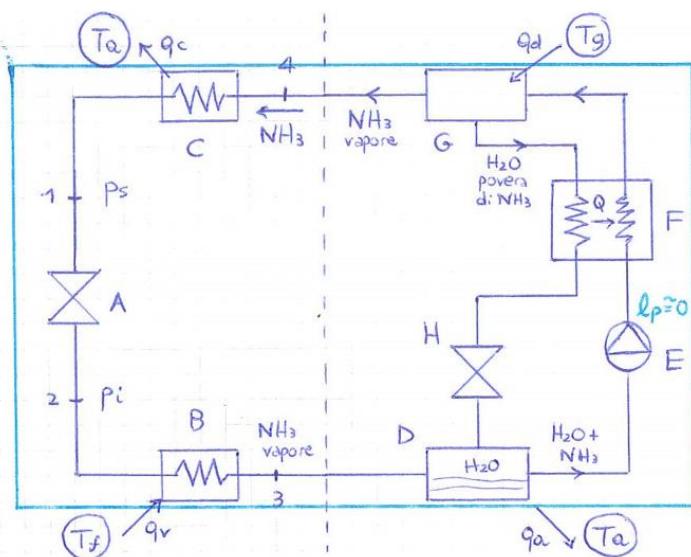
È come se venisse messo in parallelo tra 4 e 5 un espansore, per cui il fluido può funzionare con la valvola di laminazione nelle prime fasi (quando è a regime).

Con questo completiamo gli impianti di liquefazione dei gas.

Impianto inverso ad assorbimento

Invece di usare il compressore si utilizza quanto riportato nella parte di destra dello schema sotto. La parte di sinistra è qualitativamente identica al ciclo frigorifero a compressione di vapore. Nel punto 4 circola l' NH_3 vapore che viene condensato da 4 ad 1, cedendo il calore q_c all'ambiente che sta a temperatura T_a . Poi da 1 a 2 si espande nella valvola di laminazione A con diminuzione di pressione da p_s (superiore) a p_i (inferiore). Poi da 2 a 3 si vaporizza, vaporizzatore nel quale si sottrae calore q_v alla sorgente inferiore T_f . Gli impianti inversi possono essere utilizzati come impianti frigoriferi e pompe di calore. Si può usare sia come ciclo frigorifero che come pompa di calore, cioè con obiettivi diversi soprattutto a temperature in gioco diverse.

La parte sinistra dell'impianto è uguale all'impianto frigorifero a compressione di vapore: l'elemento A è una valvola di laminazione, l'elemento B è uno scambiatore di calore che sottrae calore q_v alla sorgente inferiore T_f quindi è un vaporizzatore, e l'elemento C è un condensatore che cede calore q_c alla sorgente ambiente T_a . In questo lato dell'impianto circola ammoniaca NH_3 , l' NH_3 ha una grandissima affinità di essere assorbita dall'acqua, viene assorbita più facilmente se si raffredda l'acqua.



Vediamo come è stato sostituito il compressore. L'ammoniaca vapore ha una grande capacità di essere assorbito dall'acqua. Viene assorbito più facilmente se si raffredda l'acqua. (con la fiamma si separa il gas dal liquido, questo non succede se si mette l'acqua frizzante in frigorifero).

L'elemento D lo chiamiamo assorbitore perché assorbe l' NH_3 nell'acqua e gli sottraiamo calore q_a cedendolo all'ambiente a temperatura T_a .

All'uscita dell'assorbitore abbiamo un liquido, in cui però c'è assorbito anche l' NH_3 , il liquido viene compresso dalla una pompa con una spesa energetica che è 10^3 volte inferiore (in un sistema aperto il lavoro è $-vdp$, quindi v è il volume specifico che è 1000 volte più grande del gas rispetto al liquido), quindi il lavoro speso nella pompa è trascurabile rispetto a quello speso nel compressore. Ai fini energetici consideriamo il lavoro della pompa trascurabile. Poi comprimiamo il liquido con dentro l' NH_3 , lo facciamo passare nello scambiatore di calore, dove questo liquido riceve calore in modo tale che quando arriva nel **generatore o desorbitore** facciamo l'inverso dell'assorbitore, ovvero eliminiamo l' NH_3 vapore e lo separiamo dall'acqua, in modo che all'uscita preleviamo l' NH_3 vapore che poi va nella parte sinistra (solo l' NH_3 vapore e non acqua) e in basso si prende l'acqua che ha poco contenuto in NH_3 . Il desorbitore funziona mettendo il liquido contenente il gas a scaldarsi con una fiamma, ecco l'uso del gas. L'acqua con poca ammoniaca viene mandata nello scambiatore di calore F dove viene raffreddata e cede calore al fluido che viene a destra, così quello a destra si scalda ma tanto poi deve essere scaldato e quello a sinistra si raffredda ma tanto poi deve essere raffreddato.

E' necessaria anche una valvola di laminazione H, senza la valvola di laminazione il circuito non funziona, perché sopra c'è la pressione più alta e sotto la pressione più bassa.

Nella parte destra dell'impianto, il compressore è sostituito da una trasformazione più complicata.

Nel punto 3 abbiamo NH_3 vapore e lo facciamo gorgogliare in acqua (perché l'acqua ha eccezionali capacità di assorbimento).

Allora nell'elemento D avviene l'assorbimento dell' NH_3 da parte dell'acqua, fenomeno che è favorito dalle basse temperature, quindi si cede calore q_a sempre verso la sorgente ambiente T_a ; in uscitaabbiamo H_2O addizionata con NH_3 .

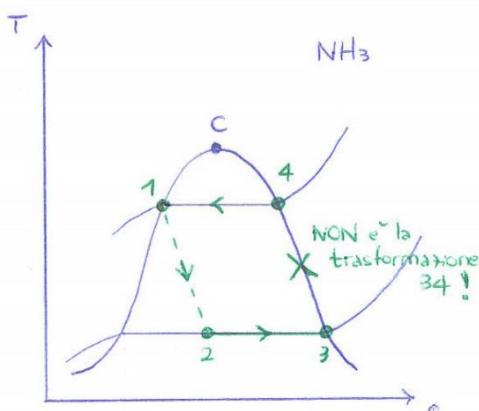
L'elemento E è una pompa, che consuma 3 ordini di grandezza inferiore rispetto al compressore.

L'elemento F è uno scambiator i calore accoppiato.

Nell'elemento G avviene il desorbimento dell' NH_3 dall' H_2O che è favorito dalle alte temperature, quindi si assorbe il calore q_d da un generatore a temperatura T_g .

In uscita dall'elemento G l'ammoniaca vapore entra nella parte sinistra dell'impianto; invece, l'acqua povera di ammoniaca viene mandata nello scambiatore di calore accoppiato a F (che serve proprio per preriscaldare la corrente che sale e preraffreddare la corrente che scende); poi, tramite la valvola di laminazione H, torna nell'assorbitore D.

In definitiva, la parte di destra coinvolge una miscela di due componenti (gas+liquido) (diagramma acqua-ammoniaca a mandorla).



Allora, nel diagramma Ts riportiamo solo la parte di sinistra in cui circola solo l'ammoniaca.

Invece, la trasformazione 3-4 NON si può disegnare nel diagramma dell' NH_3 perché bisognerebbe usare il diagramma bifase!

La trasformazione 3-4 non è rappresentabile sul diagramma Ts dell'ammoniaca, perché c'è anche l'acqua.

Possiamo rappresentare soltanto 4-1 che è la condensazione, 1-2 che è l'espansione irreversibile in valvola e 2-3 la vaporizzazione.

Se supponiamo che all'uscita del condensatore C il fluido alla pressione superiore sia liquido saturo, lo stato 1 si trova sulla curva limite superiore.

La trasformazione 1-2 nella valvola di laminazione A è irreversibile (espansione irreversibile in valvola).

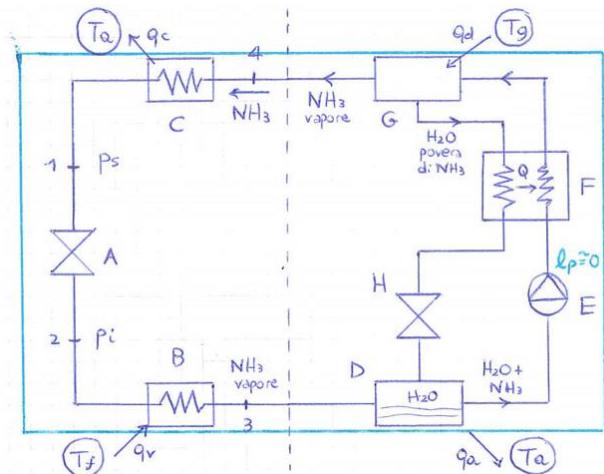
La trasformazione 2-3 è la vaporizzazione isobara nell'elemento B.

La trasformazione 4-1 è al condensazione isobara nell'elemento C.

Ora passiamo all'interpretazione termodinamica.

Il quadro di riferimento generale è il seguente:

Considerando il rettangolo azzurro dove non c'è calore scambiato e anche se ci fosse sarebbe una piccola freccia che entra che considero zero. Le frecce che attraversano il contorno del sistema termodinamico che ora sono:



- q_d che entra perché dato dalla fiamma che ha una temperatura T_g .
- q_c è il calore che il condensatore che condensa l'ammoniaca cede all'ambiente che è a temperatura T_a .
- q_v è il calore sottratto alla sorgente inferiore che è alla temperatura T_f .
- q_a è il calore che si sottrae all'assorbitore per facilitare l'assorbimento e che va a finire alla sorgente ambiente a temperatura T_a .

Questi quattro calori li riportiamo nello schema sotto:

la parte superiore dove si sottrae q_d a T_g e che si cede q_a a T_a è la parte destra del ciclo.

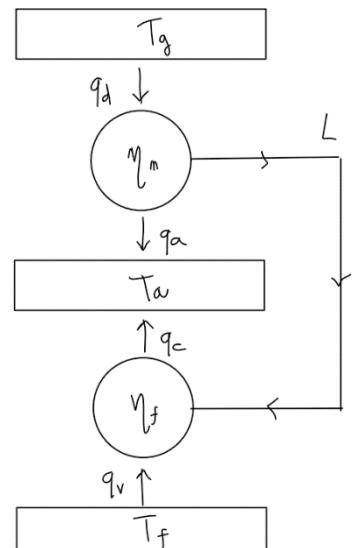
Viceversa, la parte sotto è la parte sinistra, dove c'era il calore q_v sottratto alla sorgente fredda e il calore q_c ceduto dal condensatore all'ambiente.

Ora calcoliamo il rendimento limite, sia per l'impianto frigorifero che per l'impianto a pompa di calore.

Schematizziamo il ciclo come in figura; individuiamo la temperatura superiore T_g , inferiore T_f e intermedia T_a ;

poi indichiamo i calori scambiati q_v e q_c per la parte sinistra dell'impianto e q_d e q_a per la parte destra.

Allora la macchina in alto la possiamo immaginare come una ipotetica macchina motrice che produce un lavoro L , che usiamo per comandare l'ipotetico ciclo inverso inferiore.



La parte superiore è una macchina termodinamica dove quello che c'è dentro riceve calore alla temperatura superiore e lo cede alla temperatura inferiore (si avvicina ad una macchina di tipo Watt, prendeva il calore dalla fiamma alla temperatura superiore e poi la cedeva all'acqua di raffreddamento), la parte superiore è come se fosse un motore termico, che quindi attraverso l'assorbimento di q_d e la cessione di q_a si può pensare che produca un lavoro ipotetico L .

La parte inferiore è la parte del ciclo inverso. Si sottrae calore q_v alla sorgente superiore T_f e si cede calore q_c alla sorgente superiore T_a . Ma questo ciclo inverso per funzionare ha bisogno di un lavoro, allora da un punto di vista termodinamico posso pensare che il lavoro prodotto dal motore vada a comandare la parte inferiore che è la parte del ciclo inverso. Non esiste lavoro scambiato ma posso immaginare a livello termodinamico che ci sia.

Rendimento limite del ciclo frigorifero ad assorbimento

L'obiettivo del ciclo frigorifero ad assorbimento è la sottrazione del calore q_v alla sorgente inferiore T_f .

$$\eta_{fa} = \frac{q_v}{q_d}$$

Moltiplichiamo e dividiamo per L (che esiste solo internamente a tutto il sistema):

$$\eta_{fa} = \frac{q_v}{q_d} \cdot \frac{L}{L} = \frac{L}{q_d} \cdot \frac{q_v}{L} = \eta_m \cdot \eta_f$$

$\frac{L}{q_d} \rightarrow$ rendimento del ciclo motore della parte superiore (lavoro ottenuto diviso il calore speso).

Così abbiamo scritto il rendimento del ciclo frigorifero ad assorbimento η_{fa} come prodotto del rendimento η_m del ciclo motore superiore e del rendimento η_f del ciclo frigorifero inferiore, dei quali conosciamo le espressioni dei rendimenti limite; il rendimento superiore di η_m è il ciclo di Carnot reversibile, il limite superiore del rendimento di un ciclo reversibile frigorifero inverso è $\frac{T_f}{T_a - T_f}$:

$$\eta_{fa} = \frac{T_g - T_a}{T_g} \cdot \frac{T_f}{T_a - T_f}$$

Ora, per capire l'ordine di grandezza del rendimento limite η_{fa} prendiamo delle temperature ragionevoli:

$$T_a = 300K, T_f = 250K \text{ e } T_g = 700K$$

$$\rightarrow \eta_{fa} = \frac{400}{700} \cdot \frac{250}{50} = \frac{20}{7} \approx 3$$

Rendimento limite della pompa di calore ad assorbimento

$$\eta_{pca} = \frac{q_a + q_c}{q_d}$$

Lo scopo della pompa di calore è quello di cedere calore alla sorgente superiore, che è la sorgente intermedia cioè l'ambiente. Consideriamo il contorno celeste e supponiamo nullo il lavoro della pompa $l_p \approx 0$, ho solo quattro scambi di calori due entranti e due uscenti; il risultato di bilancio tra ciò che entra e ciò che esce è:

$$q_d + q_v = q_a + q_c;$$

allora sostituiamo:

$$\eta_{pca} = \frac{q_d + q_v}{q_d} = 1 + \frac{q_v}{q_d} = 1 + \frac{T_g - T_a}{T_g} \cdot \frac{T_f}{T_a - T_f}$$

Dove $\frac{q_v}{q_d}$ è lo stesso di prima, cioè il rendimento del ciclo frigorifero, ma con temperature diverse perché la pompa di calore ha come obiettivo il raffreddamento dell'aria esterna, quindi T_f è la temperatura ambiente e T_a è la temperatura dell'acqua del radiatore:

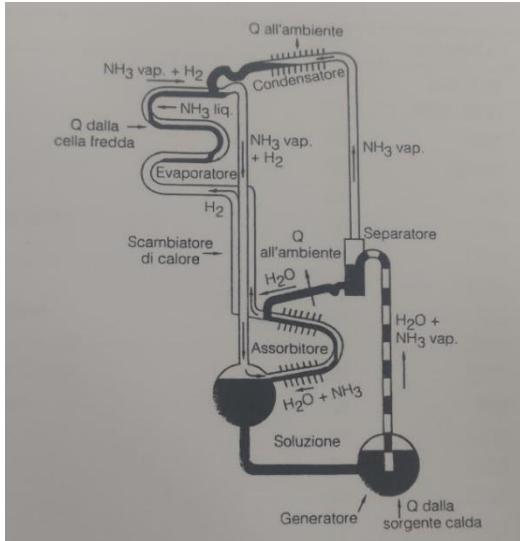
$$T_a = T_{amb} = 300K, T_a = 400K \text{ e } T_g = 700K;$$

T_a temperatura della sorgente a cui do calore. T_{amb} temperatura da cui sottraggo calore.

$$\rightarrow \eta_{pca} = 1 + \frac{300}{700} \cdot \frac{300}{100} = 2, \dots$$

Ciclo frigorifero ad assorbimento Electrolux

Ultimo impianto dei cicli frigoriferi ad assorbimento.



Dove prima c'era il desorbitore ora c'è il recipiente A dove una fiamma scambia e cede calore q_d per separare l'ammoniaca dall'acqua. Moto bifase. Si muovono verso l'alto H_2O e NH_3 , poi c'è una camera di separazione, dove in basso si raccoglie l'acqua liquida e in alto si prende l' NH_3 .

L'acqua liquida fa quello che prima si era descritto che succedeva nella parte destra del ciclo. Dopo essersi separata l'acqua ritornava nell'assorbitore in basso. L' NH_3 circola in controcorrente, l'acqua scende, l' NH_3 sale.

L'assorbitore cede calore q_a perché si facilita l'assorbimento sottraendogli calore. Poi l'acqua nell'assorbitore riassorbe l' NH_3 , scende nell'altro contenitore e fa il ciclo.

L' NH_3 deve essere condensato, l' NH_3 si raffredda, condensa, cede calore all'ambiente. All'uscita dal condensatore abbiamo NH_3 , l' NH_3 liquido va nella parte sinistra e la parte sinistra (che non viene indicato) è il vaporizzatore, l' NH_3 liquido viene di nuovo vaporizzato. Scende l' NH_3 liquido e poi si fa salire un gas che è l'idrogeno in modo da far vaporizzare di nuovo l' NH_3 . È come se all'inizio fosse NH_3 tutto liquido man mano che scende si riscalda, un po' vaporizza e alla fine del vaporizzatore l' NH_3 liquido dovrebbe essere tutto vaporizzato.

Il cerchio G è lo scambiatore di calore che c'era nell'impianto meccanico dove il liquido di destra uscito dalla pompa si riscaldava e il liquido di sinistra che veniva dal desorbitore si raffreddava.

L'elemento A è il desorbitore, che contiene l'acqua e ammoniaca più o meno mescolati tra loro; il riscaldamento da parte della fiamma deve provocare il moto del fluido verso l'alto (moto a bolle con alternanza di H_2O e NH_3).

Nell'elemento B si separa l'acqua e l'ammoniaca desorbe.

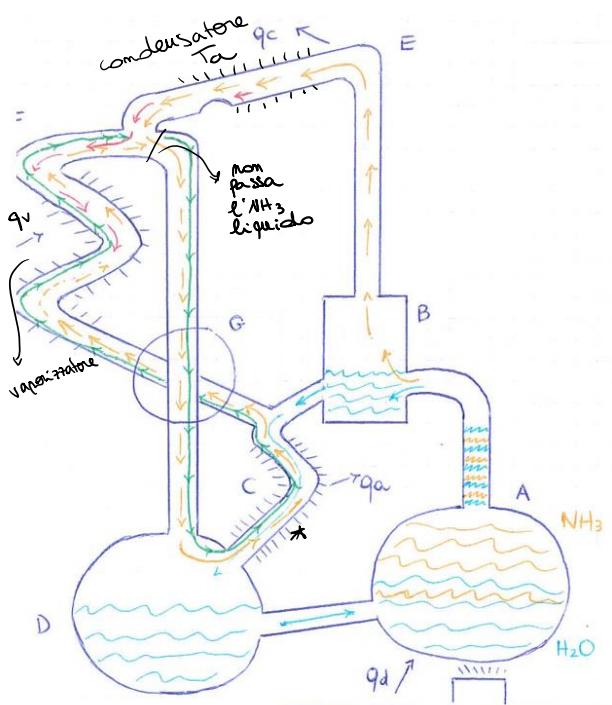
L'acqua scende verso il basso tramite un assorbitore C, cioè uno scambiatore di calore C con delle alette di raffreddamento che indicano che qui il fluido cede calore q_a verso l'esterno.

L'acqua raggiunge il separatore D che poi riporta l'acqua nel desorbitore A.

L'ammoniaca NH_3 vapore, all'uscita del separatore B va verso l'alto nel condensatore E e scambia il calore q_c verso l'esterno.

Poi l'ammoniaca vapore entra nel vaporizzatore F con le alette di raffreddamento che sottrae il calore q_v (da T_f).

Allora, all'interno del condensatore E l'ammoniaca condensa e diventa liquida, poi invece nel vaporizzatore F deve tornare vapore allora in F si determina una corrente di liquido verso il basso (che però non va oltre) e una corrente di vapore verso l'alto che rientra nel tubo in mezzo fino al separatore D.



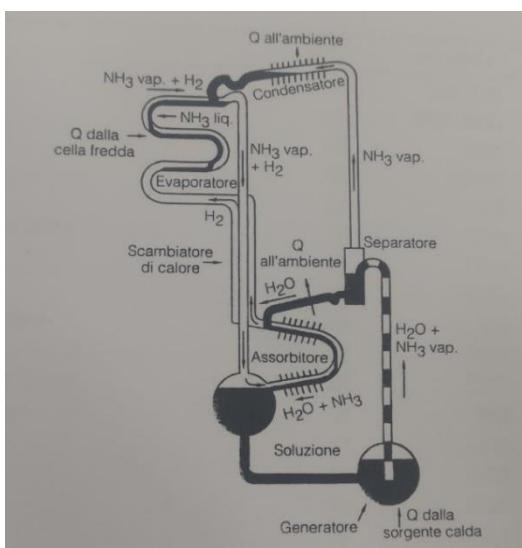
Poi, l'ammoniaca risale all'interno dell'assorbitore C e viene assorbita dall'acqua che scende, poi torna in su verso il vaporizzatore F.

Per facilitare l' NH_3 , si inserisce l'idrogeno H_2 che a quelle temperature è sempre allo stato di vapore.

L'elemento G è uno scambiatore di calore accoppiato. Sottolineiamo il parallelismo con l'impianto precedente:

- La fiamma era T_g ;
 - Il desorbitore A e il separatore B erano l'elemento G;
 - Il condensatore E era l'elemento C;
 - Il vaporizzatore F era l'elemento B;
 - L'assorbitore C era l'elemento D.

* → alette di raffreddamento



La miscela acqua ammoniaca viene scaldata e sale nel separatore, dove una trappola a liquido separa l'acqua liquida dall'ammoniaca vapore.

L'acqua liquida scende nell'assorbitore mentre l'ammoniaca vapore sale nel condensatore. L'ammoniaca liquida ottenuta dal condensatore scende nell'evaporatore, dove una corrente di idrogeno spinge il vapore di ammoniaca verso l'alto in controcorrente all'ammoniaca liquida.

Il vapore di ammoniaca e l'idrogeno vanno poi verso l'assorbitore in basso. Il vapore di ammoniaca risale poi in controcorrente con l'acqua liquida che scende nell'assorbitore e viene da essa assorbito. L'acqua liquida che scende nell'assorbitore è quindi ricca in ammoniaca e il vapore di ammoniaca non assorbito risale con l'idrogeno. Sono presenti tre fluidi che danno

origine a tre circuiti.

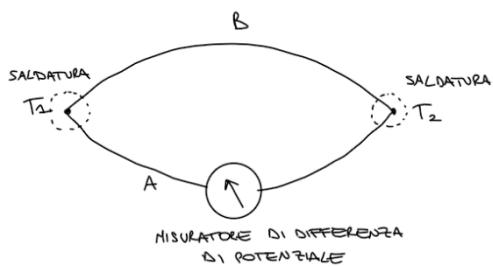
Il circuito dell'acqua circola in basso tra generatore, separatore e assorbitore.

Il circuito dell'idrogeno circola tra assorbitore ed evaporatore.

L'ammoniaca invece è presente dappertutto e si muove a causa della differenza della sua tensione di vapore.

Ricordiamo gli effetti termoelettrici che sfruttiamo nel ciclo frigorifero ad effetto termoelettrico.

Effetto Seebeck (1821)



A,B → due fili conduttori di materiale diverso

Il filo A è interrotto in modo tale da costituire un circuito aperto alle cui estremità è collegato un potenziometro.

In assenza di corrente circolante, il potenziometro misura la forza elettromotrice f.e.m. del circuito.

Se i due giunti saldati sono alla stessa temperatura non sussiste una differenza di potenziale, e la f.e.m. è nulla.

Se le saldature sono alle temperature T_1 e T_2 si induce una $\Delta E = f(T_2 - T_1)$

La relazione tra E e ΔT è lineare, introducendo un coefficiente α_{AB} tale che:

$$\text{definizione analitica: } \alpha_{AB} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{dE}{dT}$$

sono generalmente tabulati i valori del coefficiente per le coppie termoelettriche di maggior utilizzo. Per ciascun materiale, inoltre, è valutabile in potere termoelettrico assoluto α_A e α_B .

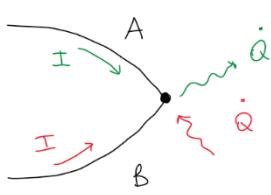
Tra potere termoelettrico relativo ed assoluto intercorre una relazione $\alpha_{AB} = \alpha_A - \alpha_B$

Numerose sono le applicazioni dell'effetto Seebeck.

Se, ad esempio portiamo uno dei due giunti ad una temperatura nota, ad esempio ponendolo in un bagno d'acqua e ghiaccio, possiamo la temperatura dell'altro giunto semplicemente misurando la f.e.m.

L'effetto Seebeck inoltre sta alla base della termocoppia. Conoscendo la temperatura di una giunzione, dalla relazione di ΔE possiamo ricavare la temperatura dell'altra giunzione in funzione di ΔE . Ci dà una temperatura essendo la coppia di due materiali.

Effetto Peltier (1834)



Collegando un generatore di corrente elettrica ad un circuito costituito da due conduttori A e B saldati ad un'estremità, si nota un flusso di calore \dot{Q} tra le giunzioni A-B e l'ambiente esterno. Supponiamo che il calore esca, perché si scalda la giunzione rispetto all'ambiente.

Invertendo il verso della corrente elettrica si può invertire il segno dello scambio termico.

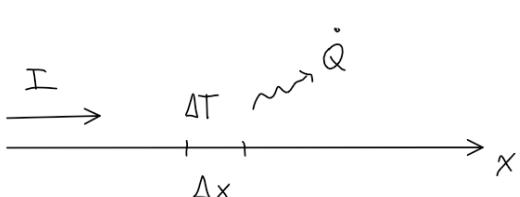
$$\dot{Q} \propto I \Rightarrow \dot{Q} = \pi_{AB} \cdot I$$

Con π_{AB} coefficiente di Peltier.

π_{AB} è funzione della temperatura, secondo la relazione $\alpha_{AB} \cdot T = \pi_{AB}$

Effetto Thomson

Non entra nella spiegazione del frigorifero ad effetto termoelettrico.



Il passaggio di corrente elettrica in un conduttore di corrente, laddove esiste un gradiente di temperatura spalmato su una distanza Δx provoca uno scambio di calore tra conduttore ed ambiente esterno il cui verso dipende dal verso della corrente e del gradiente termico.

Il fenomeno si distingue da quello Joule, perché REVERSIBILE.

$$|d\dot{Q}_T| = \left| \tau I \frac{\partial T}{\partial x} dx \right|$$

Con τ coefficiente di Thomson

$$\tau = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\dot{Q}_T}{I \Delta T} = \frac{1}{I} \frac{\delta \dot{Q}_T}{\delta T}$$

$dT > 0$ se la temperatura cresce nel verso della corrente;

$\delta \dot{Q}_T > 0$ allora il conduttore assorbe calore dall'esterno:

Esiste una correlazione tra τ e α_{AB}

$$\tau = T \cdot \frac{d\alpha_{AB}}{dT}$$

I legami tra i coefficienti α, π, τ sono stati ricavati da una branca della termodinamica che è la termodinamica degli stati IRREVERSIBILI.

Refrigerazione termoelettrica

Sfrutta l'effetto Peltier.

Nel circuito viene fatta passare, spendendo un certo lavoro, una corrente elettrica I continua, ottenendo un asporto di calore q_0 definito freddo a temperatura T_0 , da un mezzo a $T < T_{amb}$.

Al giunto caldo a temperatura $T_1 (> T_0)$ viene rigettata a regime una potenza termica pari alla somma di q_0 e della potenza elettrica per alimentare il circuito ($L = q_0 + q_1$)

Schema di funzionamento ideale:

supponiamo di avere i due materiali p ed n , poi mettiamo una pila che genera corrente e circola in modo tale che nella giunzione T_1 ci sia cessione di calore. Nella parte inferiore il calore q_0 è assorbito e la giunzione è a temperatura T_0 . È un ciclo frigorifero. La spesa che ho è nel dare corrente. Do del lavoro elettrico tramite la batteria e ottengo il passaggio di calore dalla sorgente inferiore T_0 alla sorgente superiore T_1 .

Stiamo trascurando gli effetti legati alle irreversibilità da conduzione e dissipazioni per effetto Joule.

Stiamo implicitamente trascurando le sezioni trasversali dei termoelettrodi e la resistenza elettrica interna del circuito.

In queste condizioni gli unici scambi termici coinvolgono potenze termiche di Peltier.

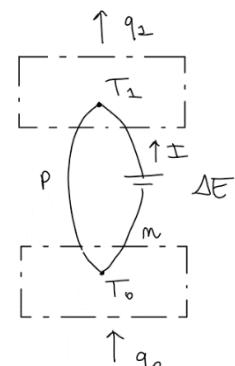
$$q_1 = q_{1p} = \pi_1 I = \alpha_{pn} T_1 I$$

$$q_0 = q_{0p} = \pi_0 I = \alpha_{pn} T_0 I$$

Il lavoro elettrico (spesa energetica) si calcola come:

$$L_{el} = \Delta E \cdot I$$

Dove, ΔE è la d.d.p. ai morsetti del generatore.



La ΔE è dovuta all'effetto Seebeck e vale: $\Delta E = \alpha_{pn}(T_1 - T_0) \rightarrow L_{el} = \alpha_{pn}(T_1 - T_0)I$

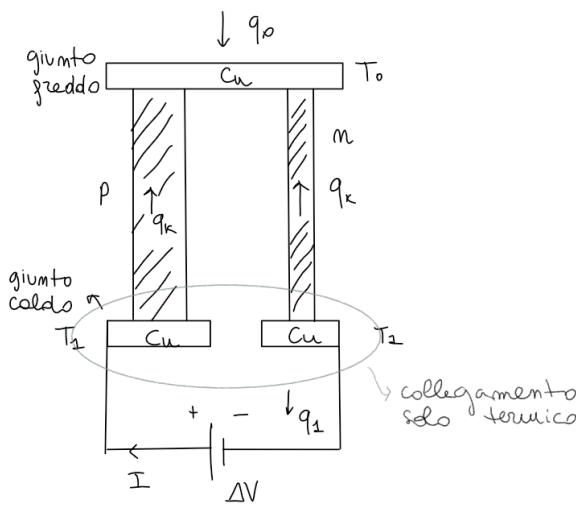
Il rendimento del ciclo frigorifero o meglio il coefficiente di effetto utile è pari a :

$$\eta_f = \frac{q_0}{L_{el}} = \frac{\alpha_{pn} T_0 I}{\alpha_{pn} (T_1 - T_0) I} = \frac{T_0}{T_1 - T_0}$$

Che corrisponde al rendimento limite di un ciclo inverso frigorifero che funziona in modo reversibile tra le due sorgenti T_0 e T_1 .

Siamo arrivati qui

Schema di funzionamento reale;



$$q_{OP} = \alpha_{pu} T_0 I$$

$$q_k = k(T_1 - T_0)$$

$$q_J = RI^2$$

$$\Rightarrow \alpha_{pu} T_0 I - R(T_1 - T_0) - \frac{1}{2} RI^2$$

La potenza spesa nel circuito è $L_{el} = \Delta V \cdot I$

La differenza di potenziale ai capi del generatore elettrico può essere espressa come somma del ΔE per effetto Seebeck e della caduta ohmica dovuta alla circolazione di corrente.

$$\Delta V = \Delta E + RI = \alpha_{pn}(T_1 - T_0) + RI$$

Allora $\Delta L_{el} = \alpha_{pn}(T_1 - T_0)I + RI^2$

Studiamo l'andamento della potenza frigorifera q_0 al variare dell'intensità della corrente I ;

$$q_0 = \alpha_{pn} T_0 I - k(T_1 - T_0) - \frac{RI^2}{2}$$

$$\frac{dq_0}{dI} = 0$$

Allora:

$$\alpha_{pn} \cdot T_0 - RI = 0$$

$$\Rightarrow I_{0\pi}|_{q_0^{MAX}} = \frac{\alpha_{pn} T_0}{R} \text{ (valore che massimizza } q_0 \text{)}$$

$$\frac{d^2 q_0}{dI^2} = -R < 0$$

A parità di q_0 questo stesso valore di I massimizza la differenza di temperatura tra i due giunti.

$$(T_1 - T_0) = \frac{\alpha_{pn} T_0 I - \frac{RI^2}{2} - q_0}{k}, \quad \frac{d}{dI}(T_1 - T_0) = \frac{\alpha_{pn} T_0}{k} - \frac{RI}{k} = 0 \Rightarrow I = \frac{\alpha_{pn} T_0}{k}$$

N.B.: la differenza di T massima si ha in realtà ad effetto frigorifero nullo ($q_0 = 0$)

$$q^{MAX} = \frac{\alpha_{pn}^2 T_0^2}{2R} - k(T_2 - T_0) \Rightarrow q_0^{MAX} = R \left[z \frac{T_0^2}{2} - (T_1 - T_0) \right]$$

$$\text{Definiamo FIGURA di MERITO: } z = \frac{\alpha_{pn}^2}{kR}$$

È un fattore che ha lo stesso significato del fattore di merito degli impianti motore termoelettrici;

Del calore si trasmette tra le due sorgenti per conduzione Fourierana.

R: resistenza interna del circuito $\neq 0$ allora del calore viene dissipato per effetto Joule. Supponiamo ancora che questo calore si ripartisca a metà tra giunto caldo e freddo.

Bilancio giunto freddo;

La sorgente a T_0 riceve dall'ambiente esterno una potenza termica per effetto Peltier P_0 , dal giunto caldo una potenza termica di conduzione q_k e metà della potenza dissipata per effetto Joule.

$$q_0 = q_{0P} - q_k - \frac{1}{2} q_J$$

Che corrisponde alla potenza netta sul giunto freddo.

$$(T_1 - T_0)^{max} = (T_1 - T_0)|_{I_{0\pi}} = \frac{1}{k} \left[\frac{\alpha_{pn}^2 T_0^2}{R} - \frac{\alpha_{pn}^2 T_0^2}{2R} - q_0 \right] = Z \cdot \frac{T_0^2}{2} - \frac{q_0}{R}$$

Dove $q_0 = q_0^{MAX}$

Studio del rendimento;

$$\eta_F = \frac{q_0}{L_e} = \frac{\alpha_{pn} T_0 I - k(T_1 - T_0) - \frac{RI^2}{2}}{\alpha_{pn}(T_1 - T_0)I + RI^2}, \quad \frac{d\eta_F}{dI} = 0 \rightarrow I_{0\pi}|_{\eta_F^{MAX}}$$

$$\frac{d\eta_F}{dI} = \frac{\sigma_{pn} T_0 - RI}{\alpha_{pn}(T_1 - T_0)I + RI^2} - \left(\alpha_{pn} T_0 I - k(T_1 \cdot T_0) - \frac{RI^2}{2} \right) \frac{\alpha_{pn}(T_1 - T_0) + 2RI}{(\alpha_{pn}(T_1 - T_0)I + RI^2)^2} = 0$$

$$(\alpha_{pn} T_0 - RI)[\alpha_{pn}(T_1 - T_0)I + RI^2] - \left[\alpha_{pn} T_0 I - k(T_1 - T_0) - \frac{RI^2}{2} \right] [\alpha_{pn}(T_1 - T_0) + 2RI] = 0$$

$$\begin{aligned} \alpha_{pn}^2 T_0 (T_1 - T_0)I + \alpha_{pn} T_0 RI^2 - \alpha_{pn} R(T_1 - T_0)I^2 - R^2 I^3 - \alpha_{pn}^2 T_0 (T_1 - T_0)I - 2\alpha_{pn} RT_0 I^2 \\ + k(T_1 - T_0)^2 \alpha_{pn} + 2kR(T_2 - T_0)I + \frac{R\alpha_{pn}}{2}(T_1 - T_0)I^2 + R^2 I^3 = 0 \end{aligned}$$

Raggruppiamo i termini in I^2

$$\begin{aligned} & \left[\alpha_{pn} T_0 R - \alpha_{pn}(T_1 - T_0)R - 2\alpha_{pn} RT_0 + \frac{R\alpha_{pn}}{2}(T_1 - T_0) \right] I^2 = \\ & \left[\alpha_{pn} T_0 R - \alpha_{pn} T_1 R + \alpha_{pn} T_0 R - 2\alpha_{pn} RT_0 + \frac{R\alpha_{pn}}{2} T_1 - \frac{R\alpha_{pn}}{2} T_0 \right] I^2 = \\ & \left[-\frac{\alpha_{pn} RT_1}{2} - \frac{\alpha_{pn} RT_0}{2} \right] I^2 = -\alpha_{pn} R \left(\frac{T_1 + T_0}{2} \right) I^2 = -R\alpha_{pn} T_m I^2 \end{aligned}$$

Raggruppando i termini in I :

$$[\alpha_{pn} T_0 (T_1 - T_0) - \alpha_{pn}^2 T_0 (T_1 - T_0) + 2kR(T_1 - T_0)]I = 2kR(T_1 - T_0)I$$

$$\frac{\eta_F}{dI} = 0 \rightarrow (R\alpha_{pn} T_m)I^2 - [2kR(T_1 - T_0)]I - k\alpha(T_1 - T_0)^2 = 0$$

$$\begin{aligned} I &= \frac{+2kR(T_1 - T_0) \pm \sqrt{(4K^2 R^2 (T_1 - T_0)^2 + 4kR\alpha_{pn} T_m (T_1 - T_0)^2)}}{2\alpha_{pn} T_m R} = \\ &= \frac{K}{\alpha_{pn}} \cdot \frac{(T_1 - T_0)}{T_m} \pm \frac{\sqrt{\left(4K^2 R^2 (T_1 - T_0)^2 \left(1 + \frac{\alpha_{pn}^2 T_m}{Rk} \right) \right)}}{2\alpha_{pn} T_m} \end{aligned}$$

$$I = \frac{k}{\alpha_{pn}} \frac{(T_1 - T_0)}{T_m} \pm \frac{2kR(T_1 - T_0)}{R^2 \alpha_{pn} T_m} \sqrt{1 + \frac{\alpha_{pn}^2 T_m}{kR}} = \frac{k}{\alpha_{pn}} \frac{(T_1 - T_0)}{T_m} (1 + \sqrt{1 + zT_m})$$

Dove $z = \frac{\alpha_{pn}^2}{kR}$

E abbiamo considerato la soluzione positiva.

$\frac{k}{\alpha_{pn}} = \frac{\alpha_{pn}}{zR}$ indichiamo con $m^* = \sqrt{(1 + zT_m)}$ \rightarrow funzione di irreversibilità

$$I_{0\pi} = \frac{\alpha_{pn}}{zR} \frac{(T_1 - T_0)}{T_m} (1 + m^*) = \frac{\alpha_{pn}}{zR} \frac{(T_1 - T_0)}{\frac{m^{*2} - 1}{z}} (1 + m^*) = \frac{\alpha_{pn}(T_1 - T_0)}{R} \frac{(m^* + 1)}{(m^* + 1)(m^* - 1)}$$

$$I_{0\pi}|_{\eta_{MAX}} = \frac{\alpha_{pn}}{R} \frac{(T_1 - T_0)}{m^* - 1}$$

Allora:

$$\eta_{MAX} = \frac{T_0}{T_1 - T_0} \frac{m^* - \frac{T_1}{T_0}}{m^* + 1}$$

Indicando con $\psi = f(m^*, s_s) = \frac{m^* - \frac{T_1}{T_0}}{m^* + 1}$ il FATTORE DI IRREVERSIBILITÀ, possiamo più convenientemente scrivere:

$$\eta_{MAX} = \eta_c \cdot \psi$$

Ridurre le irreversibilità vuol dire diminuire i valori della resistenza elettrica R e della conduttanza termica globale k.

Bisogna cioè, realizzare valori più elevati possibili della figura di merito z in rapporto alla capacità termoelettrica della coppia α_{pn} .

All'aumentare di z, migliorano tutte le prestazioni del ciclo. In particolare, al tendere ad ∞ di z, $m^* \rightarrow \infty$ e $\psi \rightarrow 1$, $\eta_f \rightarrow \eta_c$

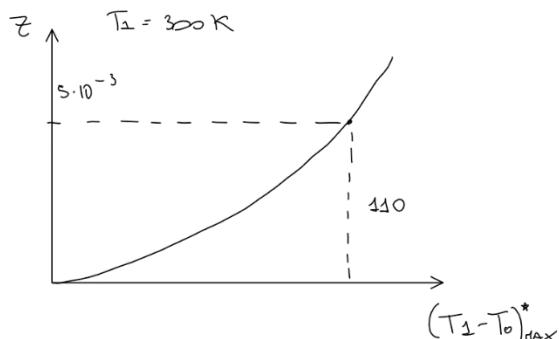
La differenza ΔT tra giunto caldo e giunto freddo era:

$$(T_1 - T_0) = \frac{\alpha_{pn} T_0 I - \frac{RI^2}{2} - q_0}{k}$$

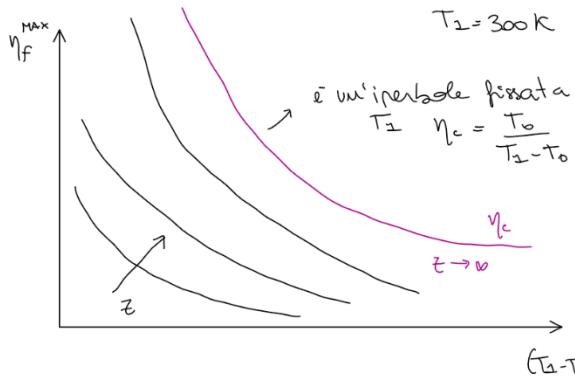
E a parità di altre condizioni, assume valore massimo per $q_0 = 0$ ossia in assenza di effetto frigorifero.

$$(T_1 - T_0)^* = \frac{\alpha_{pn} T_0 I - \frac{RI^2}{2}}{k} \rightarrow (T_1 - T_0)^*_{MAX} = (T_1 - T_0)^*|_{I_{0\pi}} = \frac{z T_0^2}{2}$$

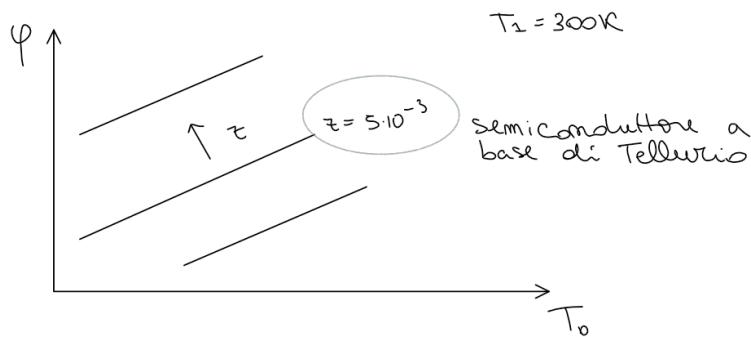
Si può diagrammare questo ΔT realizzabile con un termoelemento in funzione della figura di merito z, in base alla relazione su riportata:



Il diagramma del rendimento frigorifero massimo η_{MAX}^* in funzione di z invece è:



Infine si riporta il diagramma del fattore delle irreversibilità ψ in funzione della figura di merito, al variare della T_0 di giunto freddo.



Appare chiaro che realizzare valori elevati della figura di merito z e della coppia termoelettrica dipende non solo dall'utilizzare materiali con valori favorevoli alle proprietà intrinseche di condutività e resistività ((ρ, k)), ma anche ottimizzare la geometria del sistema.

Supponiamo che i due termoelettrodi siano cilindri di sezione A_p e A_n e stessa altezza L (condizioni che facilitano l'assemblaggio).

$$R = \rho_p \frac{L}{A_p} + \rho_n \frac{L}{A_n}$$

$$k = k_p \frac{A_p}{L} + k_n \frac{A_n}{L}$$

N.B.: stiamo implicitamente ammettendo le seguenti ipotesi:

- scambio termico con l'esterno localizzato ai giunti
- resistenza termica ed elettrica di contatto tra elementi e piastre del giunto trascurabili
- resistenza elettrica trascurabile delle piastre di giunto in Cu

$$kR = \left(k_p \frac{A_p}{L} + k_n \frac{A_n}{L} \right) \left(\rho_p \frac{L}{A_p} + \rho_n \frac{L}{A_n} \right) = \frac{L}{A_n} \left(k_p \frac{A_p}{L} + k_n \frac{A_n}{L} \right) \cdot \frac{A_n}{L} \left(\rho_p \frac{L}{A_p} + \rho_n \frac{L}{A_n} \right)$$

$$kR = \left(k_p \frac{A_p}{A_n} + k_n \right) \left(\rho_p \frac{A_n}{A_p} + \rho_n \right)$$

Indichiamo $y = \frac{A_p}{A_n}$

$$kR = \left(k_p y + k_n \right) \left(\frac{\rho_p}{y} + \rho_n \right) = k_p \rho_p + k_p \rho_n y + \frac{k_n \rho_p}{y} + k_n \rho_n$$

Rispetto alla geometria della coppia termoelettrica, il valore massimo di z si ottiene al minimo di (kR) che si ha per $\frac{d(kR)}{dy} = 0$ qualora $\frac{d^2(kR)}{dy^2} > 0$ (concavità verso l'alto)

$$\frac{d(kR)}{dy} = k_p \rho_n - \frac{k_n \rho_p}{y^2} = 0 \rightarrow y = \sqrt{\frac{k_n \rho_p}{k_p \rho_n}}$$

$$y = y_{0\pi} = \sqrt{\frac{k_n \rho_p}{k_p \rho_n}}$$

È effettivamente un minimo per il prodotto delle sorgenti di irreversibilità e quindi un massimo per la figura di merito z:

$$(kR)^{min} = k_p \rho_p + k_p \rho_n \sqrt{\frac{k_n \rho_p}{k_p \rho_n}} + k_n \rho_p \sqrt{\frac{k_p \rho_n}{k_n \rho_p}} + \rho_n k_n = k_p \rho_p + 2\sqrt{k_n \rho_n} \sqrt{k_p \rho_p} + k_n \rho_n$$

$$(kR)^{min} = \left(\sqrt{k_n \rho_n} + \sqrt{k_p \rho_p} \right)^2$$

Allora

$$z^{max} = \frac{\alpha_{pn}^2}{(kR)^{min}} = \left[\frac{\alpha_{pn}}{(\sqrt{k_n \rho_n} + \sqrt{k_p \rho_p})} \right]^2$$

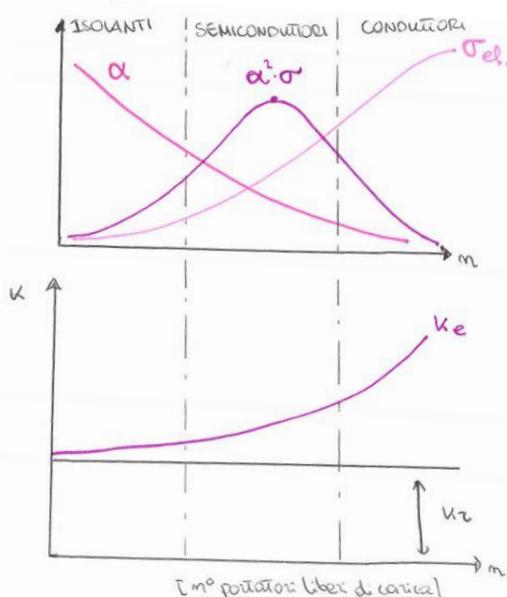
Per i metalli la quantità $k\rho = \frac{k}{\sigma}$ è vincolata strettamente alla temperatura dalla legge di Wiedmann-Franz:

$$k \cdot \rho = 2,4 \cdot 10^{-8} T [K]$$

Seppure nella migliore delle ipotesi il potere della coppia termoelettrica fosse alto a temperatura di scarico in ambiente, otteniamo $z^{max} = 2,22 \cdot 10^{-4}$ a cui corrisponde una differenza di temperatura di appena 10°C, per altro ad effetto frigorifero nullo.

È impensabile utilizzare metalli come termoelettrodi.

Si usano semiconduttori che presentano elevato potere termoelettrico di accoppiamento, correlato ad elevata conduttività elettrica e bassa conduttività termica.



α decresce al crescere di n

σ_{el} cresce al crescere di z .

$z \propto \alpha^2 \sigma$ il max di $\alpha^2 \sigma$ cade negli n intermedi ossia nel campo dei semiconduttori.

La conducibilità termica si compone di una parte di vibrazione reticolare indipendente da n e da una parte elettronica crescente con n .

$$z \propto \frac{1}{k} \propto \frac{1}{k_e}$$

Il max di $z = \frac{\alpha^2 \sigma}{k}$ si trova nel campo dei semiconduttori.

Attualmente i semiconduttori più utilizzati sono leghe (Bi-Te-Au) per p e leghe (Bi-Te-Se) per n

Con queste leghe si raggiunge $z \approx 0,003$

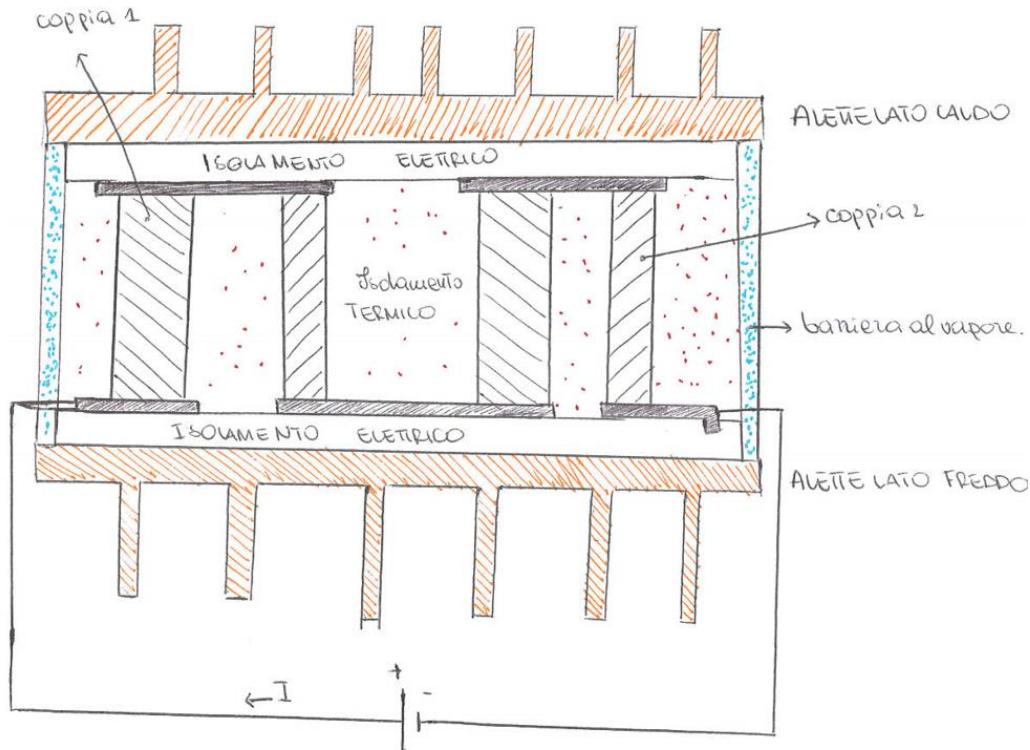
Considerazioni energetiche

Il rendimento ottenibile con un refrigeratore termoelettrico è molto inferiore a quello che si può realizzare con le medesime condizioni operative, in un sistema tradizionale a compressione di vapore.

Si utilizza un refrigeratore termoelettrico quando sono primari i seguenti requisiti:

- semplicità di regolazione della potenza frigorifera e possibilità di passare alla funzione di riscaldamento, invertendo la polarità della tensione esterna da applicare.
- Mancanza di parti in movimento → no usura, silenziosità
- Possibilità di operare a gravità nulla o in condizioni di accelerazione intensa (veicoli spaziali)

Schema di modulo per refrigerazione termoelettrica



Le singole coppie termoelettriche vengono solidamente disposte in serie.

Le giunzioni calde e fredde sono saldate alle rispettive superfici di scambio termico con un materiale che sia un buon conduttore termico ma idealmente elettrico.

Le superfici di scambio termico sono spesso adottate per favorire lo scambio, in modo che il ΔT tra i giunti termoelettrici sia quanto più vicino possibile al ΔT tra gli ambienti esterni.

Termofluidodinamica

Consideriamo un fluido che scorre in un condotto.

Indichiamo con **PARTICELLA ELEMENTARE DI FLUIDO** un insieme di particelle, grande rispetto alle dimensioni molecolari del fluido, ma piccola rispetto alle dimensioni del condotto.

(ad esempio se il fluido è H_2O , la particella di fluido è grande rispetto alla dimensione della molecola ma piccola rispetto al tubo).

Questa è una definizione utile per le misurazioni.



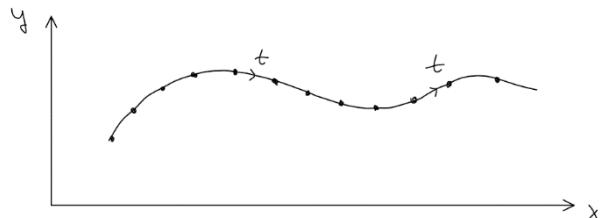
Tre linee di flusso

- **Traiettoria della particella di fluido, o linea di percorso (path-line)**

È l'insieme dei punti dello spazio occupati dal baricentro della particella nello spazio (analogo alla dinamica del punto materiale)

Possiamo definire le velocità della particella nelle tre dimensioni:

$$u = \frac{dx}{dt}, v = \frac{dy}{dt}, w = \frac{dz}{dt}$$

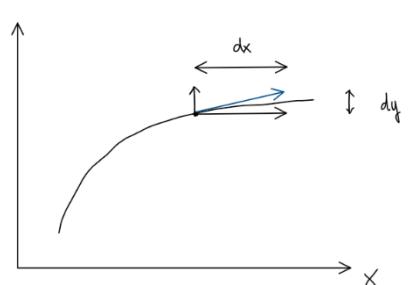


- **Linea di corrente (stream line)**

È la curva che ha come tangente in ogni suo punto il vettore velocità; così ci soffermiamo sulla direzione della particella.

Per definire le linee di corrente, scomponiamo la velocità di un punto nelle sue componenti e scriviamo:

$$\frac{v}{u} = \frac{dy}{dx} \Rightarrow \frac{v}{u} = \frac{dy}{dx} = \frac{w}{dz}$$



- **Linea di fumo o di colore (streak-line)**

Rappresenta la traiettoria dei punti che sono passati per un punto fisso dello spazio in tempi precedenti. Le linee di fumo si calcolano a partire dalle traiettorie invertendo il senso del tempo (dall'istante t all'istante t_0), perché all'istante iniziale t_0 le traiettorie devono essere passate per un punto fisso x_0, y_0 .

N.B.: A regime stazionario le tre linee coincidono!

Invece se il moto è funzione del tempo, sono 3 linee distinte.

Esempio:

supponiamo che il moto sia bidimensionale, $w = 0$; si svolge tutto sul piano xy .

Supponiamo che $v = y$ e che $u = \frac{x}{1+t}$

- **Linee di corrente;**

$$\frac{v}{u} = \frac{y}{x} \rightarrow \frac{y}{x} = \frac{1}{1+t} \cdot \frac{1}{dx}$$

$$\frac{dx}{x} (1+t) = \frac{dy}{y}$$

Integriamo in un certo istante di tempo $t = \text{cost}$:

$$(1+t) \ln\left(\frac{x}{x_0}\right) = \ln\left(\frac{y}{y_0}\right) \rightarrow \ln\left(\frac{x}{x_0}\right)^{(1+t)} = \ln\left(\frac{y}{y_0}\right)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{x}{x_0}\right)^{1+t} = \left(\frac{y}{y_0}\right)$$

Abbiamo trovato una funzione solo dello spazio (perché $t = \text{cost}$) allora la relazione tra x ed y ad ogni istante di tempo t è fissato.

Le linee si corrente all'istante $t = 0$ sono date da:

$$\frac{x}{x_0} = \frac{y}{y_0} \rightarrow \text{rette (le rette sono a } 45^\circ \text{ se } x_0 = y_0)$$

Se $t = 1$ le linee di corrente sono date da:

$$\left(\frac{x}{x_0}\right)^2 = \frac{y}{y_0}$$

\Rightarrow andamento quadratico del tipo $y = x^2$

Se $t = 2$ chiaramente l'andamento sarà cubico.

\Rightarrow le linee di corrente cambiano ad ogni istante di tempo, quindi non coincidono con la traiettoria, perché il moto è funzione del tempo.

- Traiettorie

$$u = \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{x}{1+t} = \frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{x} = \frac{dt}{1+t} \rightarrow \ln\left(\frac{x}{x_0}\right) = \ln\left(\frac{1+t}{1+\vartheta_0}\right)$$

$$v = \frac{dy}{dt} \rightarrow y = \frac{dy}{dt} \rightarrow dt = \frac{dy}{y} \rightarrow t - \vartheta_0 = \ln\left(\frac{y}{y_0}\right)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{y}{y_0} = e^{(t-\vartheta_0)} \\ \frac{x}{x_0} = \frac{1+t}{1+\vartheta_0} \end{cases} : \text{leggi che legano } x \text{ ed } y \text{ al tempo } t \text{ che è variabile.}$$

Eliminiamo il tempo tra le due relazioni per ottenere la relazione tra x ed y :

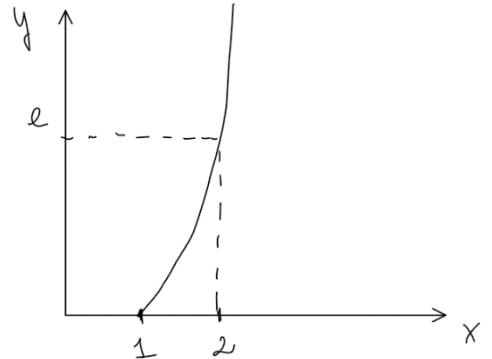
$$\frac{x}{x_0}(1 + \vartheta_0) = 1 + t \rightarrow t = \frac{x}{x_0}(1 + \vartheta_0) - 1$$

$$\frac{y}{y_0} = \exp\left[\frac{x}{x_0} + \frac{x}{x_0}\vartheta_0 - 1 - \vartheta_0\right] = \exp\left[\frac{x}{x_0}(1 + \vartheta_0) - (1 + \vartheta_0)\right]$$

$$\Rightarrow \frac{y}{y_0} = \exp\left[\left(\frac{x}{x_0} - 1\right)(1 + \vartheta_0)\right]$$

Per semplicità ipotizziamo $\vartheta_0 = 0$ e $x_0 = y_0 = 1$

$$\Rightarrow y = \exp(x - 1) = e^{x-1}$$



- Linee di fumo

Per trovare le linee di fumo ripartiamo dalle equazioni delle traiettorie appena ricavate ed immaginiamo che il punto fisso di partenza della linea di fumo è stato il punto $x_0 y_0$ ad istanti di tempo τ precedenti:

$$x_0 = \xi_x, y_0 = \xi_y, \vartheta_0 = \tau \leq t$$

$$\Rightarrow \begin{cases} y = \xi_y e^{t-\tau} \\ x = \xi_x \left(\frac{1+t}{1+\tau}\right) \end{cases}$$

Per ottenere la relazione tra x ed y eliminiamo τ o t :

$$y = \xi_y \exp\left[\frac{x-\xi_x}{\xi_x}(t+1)\right] \text{ o } y = \xi_y \cdot \exp\left[\frac{x-\xi_x}{\xi_x}(1+\tau)\right]$$

Facciamo un diagramma di y in funzione di x al variare di τ fissato.

Allora queste sono le traiettorie del fluido così come le abbiamo studiate prima. Invece, le linee di fumo di ottengono con t istanti precedenti.

Supponiamo che il fumo dia bianco tra l'istante 0 e 1 poi rosso tra l'istante 1 e 2, e poi giallo tra 2 e 3.

Però la testa della particella partita al tempo 0 è sempre bianca.

Allora la traiettoria $\tau = 0$ è bianca perché sopra ci scorre una linea di fumo che ha in testa una particella bianca.

Analogamente la traiettoria $\tau = 1$ è rossa perché all'istante 1 in testa alla linea di fumo c'è una particella rossa.

Idem per la traiettoria $\tau = 2$ che sarà gialla.

Allora tra il tempo 0 e 1 le linee di fumo sono tutte bianche; poi tra il tempo 1 e 2 l'inizio delle linee di fumo sarà un po' più rosso e poi ancora bianco; tra il tempo 2 e 3 l'inizio delle linee di fumo sarà un po' più giallo, poi rosso e poi bianco.

Per comodità abbiamo posto $\xi_x = 1$, $\xi_y = 1$ ed otteniamo:

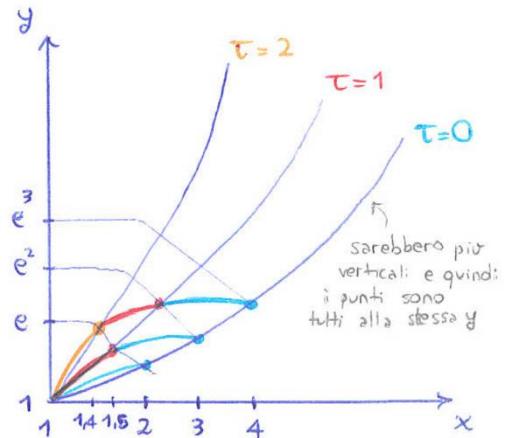
$$y = \exp \left[\left(\frac{x-1}{x} \right) (t+1) \right] \quad \text{e} \quad y = \exp [(x-1)(\tau+1)]$$

Studiamo le traiettorie:

- $\tau = 0 \rightarrow y = e^{x-1}$
- $\tau = 1 \rightarrow y = e^{2(x-1)}$
- $\tau = 2 \rightarrow y = e^{3(x-1)}$

Studiamo le linee di fumo:

- $t = 1 \rightarrow$ se $x = 1 \rightarrow y = 1$
se $x = 2 \rightarrow y = e$
- $t = 2 \rightarrow$ se $x = 1 \rightarrow y = 1$
se $x = 1,5 \rightarrow y \approx e$
se $x = 2 \rightarrow y \approx e^2$
- $t = 3 \rightarrow$ se $x = 1 \rightarrow y = 1$
se $x = 1,4 \rightarrow y \approx e$
se $x = 2 \rightarrow y \approx e^2$
se $x = 4 \rightarrow y = e^3$



parte da pag 9

LINEE DI FLUSSO

particella di fluido o filetto di fluido: $dV_0 \gg l^3$

l. VELOCAMMINO MEDIO delle molecole

dV_0 è un insieme di particelle, tale che il volume infinitesimo sia quello rispetto alle "dimensioni geometriche" dell'efflusso ma molto maggiore delle dimensioni molecolari del fluido.

$dV_0 \rightarrow$ punto materiale

A regime stazionario le tre tipologie di linee di flusso che studiamo si descrivono così:

• TRAIETTORIA o LINEA di PERCORSO, o LINEA di TRACCA \rightarrow PATH LINE

Luogo dei punti occupati dalla particella di fluido in intervalli di tempo successivi.

Sperimentalmente si osserva fotografando il fluido con un LUNGO TEMPO di esposizione, avendo introducendo dei tracciati.

L'espressione matematica della traiettoria è:

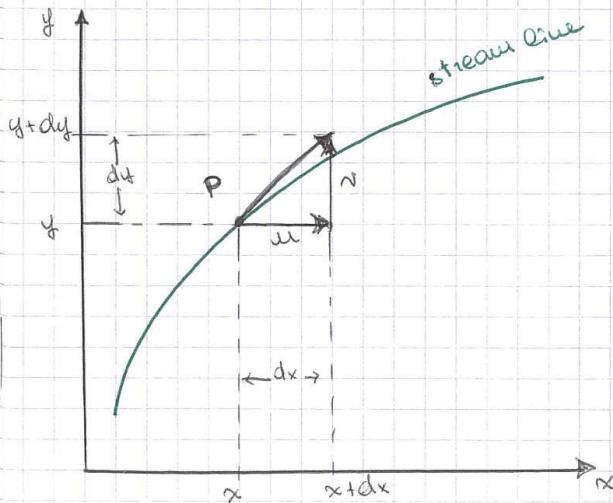
$$\begin{cases} u = \frac{dx}{dt} \\ v = \frac{dy}{dt} \\ w = \frac{dz}{dt} \end{cases}$$

• LINEA di CORRENTE \rightarrow STREAMLINE

Linea che è tangente in ogni punto al vettore velocità.

In regime stazionario, ossia con velocità INDIPENDENTE dal TEMPO, la linea di corrente corrisponde alla traiettoria.

Per ricavare l'espressione analitica, consideriamo la stream line in un piano $x-y$.



In un generico punto $P(x, y)$, per definizione, c'è una tangente che è il vettore velocità di componenti (u, v) sul piano $\{x, y\}$.

Dunque, quindi, le relazioni:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{v}{u} \rightarrow \frac{dx}{u} = \frac{dy}{v}$$

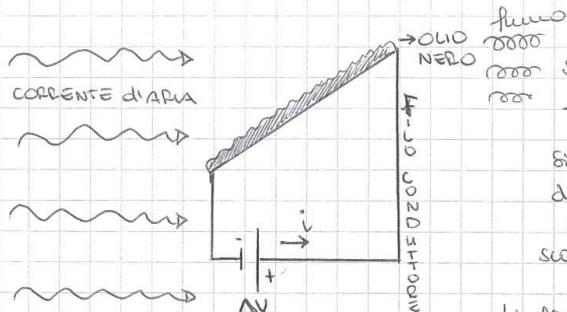
Generalizzando:

$$\left\{ \frac{dx}{u} = \frac{dy}{v} = \frac{dz}{w} \right.$$

● LINEA di FUMO → STREAM LINE

luogo dei punti occupati dalle particelle di fluido, che sono passate attraverso uno stesso punto dello spazio.

La linea di fumo è la più facile da visualizzare sperimentalmente. → SISTEMA delle LINEE di FUMO.



Supponiamo di voler visualizzare la linea di fumo di una corrente d'aria.

Si posa su un filo conduttore, opportunamente dimensionato, uno strato d'olio e si collega un ΔV , in modo tale che esso si scaldi per effetto Joule.

L'olio bruciato emette un fumo bianco, aperto dalla corrente d'aria verso destra.

Il fumo dell'olio rappresenta proprio la streak line, in quanto rappresenta il
percorso cumulativo di particelle di aria.
(è generata dall')
per un medesimo punto dello spazio, che è
un punto del filo.

La streak line è una linea "inversa" alla traiettoria. Nella traiettoria si vedono le posizioni dello spazio in funzione del tempo. Nelle linee di fumo si vede invece nel tempo fumo all'istante iniziale, da cui è stata generata questa linea.

Su realtà le linee di fumo → LINEA TEMPORALE, se le particelle sono passate per lo stesso punto allo stesso istante.
sono di due tipologie → LINEA di COLORAZIONE
se le particelle sono passate per lo stesso punto, ma in istanti di tempo precedenti di istanti.

Riassumendo:

| Linea di flusso | PATH LINE | STREAM LINE | STREAK LINE |
|-----------------------------|--|--|-----------------------------|
| Definizione Analitica | <ul style="list-style-type: none"> • $u = \frac{dx}{dt}$ • $n = \frac{du}{dt}$ • $u n = \frac{dx}{dt}$ | $\frac{dx}{dt} = \frac{du}{dt} = \frac{dt}{n}$ | |
| Metodologie di Orientazione | tracciati | PIV | SISTEMA delle LINEE di FUMO |

> Esempio numerico.

Assumiamo un moto bidimensionale:

$$\left\{ \begin{array}{l} u = \frac{x}{1+t} \\ v = y \\ w = 0 \end{array} \right.$$

LINNEE di CORRENTE

- Lo schema è:
- ① ricavare le coordinate spaziali (x, y) della partecipa di fluido in funzione del tempo;
 - ② eliminare il tempo;
 - ③ ricavare una relazione tra x ed y , che sia rappresentabile nel piano del moto.

Per poter integrare introduciamo " θ " parametrizzazione della coordinate temporale variabile, mentre t è un tempo fisico.

[θ è un parametro che varia tra un valore iniziale θ_0 e uno finale θ_f , entro questo c'è il generico t].

Per la definizione di velocità: $u = \frac{dx}{d\theta} = \frac{x}{1+t}$

integrandi
↓

$$v = \frac{dy}{d\theta} = y \rightarrow \frac{dy}{y} = d\theta$$

integrandi
↓

$$\frac{dx}{x} = \frac{d\theta}{1+t}, \quad \frac{dx}{x}(1+t) = d\theta$$

↓

$$(1+t) \ln \frac{x}{x_0} = \theta - \theta_0 \Rightarrow \left(\frac{x}{x_0} \right)^{1+t} = e^{\theta - \theta_0}$$

$$\ln \frac{y}{y_0} = \theta - \theta_0$$

↓

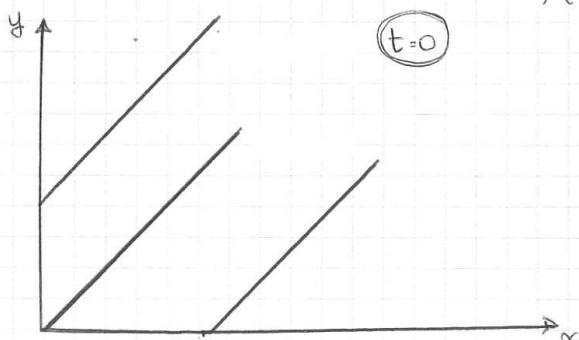
$$\frac{y}{y_0} = e^{\theta - \theta_0}$$

y ed x sono entrambe funzioni esponenziali della coordinate temporale.

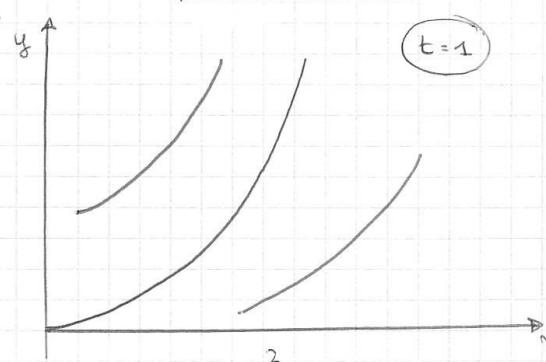
Queste funzioni mi permettono di disegnare, per un punto t , x in funzione di θ ed y funz. di θ .

N.B. non pensare al moto stationario! Al variare di t , cambia la tipologia di relazione rispetto al tempo (legge di moto). Proprio perché non risulta in stationario!

Il termine a secondo membro è uguale in entrambe le relazioni $\rightarrow \frac{y}{y_0} = \left(\frac{x}{x_0} \right)^{1+t}$
 È l'equazione della LINEA di CORRENTE, parametrizzata int!



$$\frac{y}{y_0} = \frac{x}{x_0}$$



$$\frac{y}{y_0} = \left(\frac{x}{x_0} \right)^2$$

Le linee di corrente cambiano nel tempo per la non stazionarietà del moto.

TRAIETTORIE

In tal caso, il tempo non è fisso ma è la variabile. Sia θ_0 l'istante iniziale.

$$* M = \frac{dx}{dt} = \frac{x}{1+t} \rightarrow \frac{dx}{x} = \frac{dt}{1+t} \rightarrow \ln \frac{x}{x_0} = \ln \frac{1+t}{1+\theta_0} \rightarrow \frac{x}{x_0} = \frac{1+t}{1+\theta_0}$$

$$\frac{x}{x_0} (1+\theta_0) = (1+t) = (1+t) - \theta_0 + \theta_0 \rightarrow (t - \theta_0) = -\theta_0 + \frac{x}{x_0} (1+\theta_0)$$

$$\rightarrow (t - \theta_0) = (1+\theta_0) \left(\frac{x}{x_0} - 1 \right) \quad (1)$$

$$* N = \frac{dy}{dt} = y \rightarrow \frac{dy}{y} = dt \rightarrow \ln \frac{y}{y_0} = (t - \theta_0) \rightarrow \frac{y}{y_0} = e^{t-\theta_0}$$

Sostituisco la (1) all'esponente di $(t - \theta_0)$:

$$\frac{y}{y_0} = \exp \left[\left(\frac{x-x_0}{x_0} \right) \cdot (1+\theta_0) \right] \quad \begin{array}{l} \text{EQUAZIONE della TRAIETTORIA.} \\ (\text{vd. Fig. 1.6 pag. 16}) \end{array}$$

LINEE di FUMO

Ragioniamo al contrario. Partiamo dall'eq. della traiettoria in x funzione di t :

$$\frac{x}{x_0} = \frac{1+t}{1+\theta_0} \quad \begin{array}{l} \text{immaginiamo che } x_0 \text{ sia il punto dello spazio da cui è stato emesso il} \\ \text{fumo all'istante } \theta_0. \text{ Per generalità d'esposizione:} \\ x_0 \rightarrow \vec{e}_x \quad \theta_0 \rightarrow \tau \end{array}$$

$$\Rightarrow \frac{x}{\vec{e}_x} = \frac{1+t}{1+\tau} \quad \tau \text{ è ovviamente precedente a } t.$$

$$\Rightarrow \frac{y}{\vec{e}_y} = e^{\tau - \theta_0} \quad (\vec{e}_x, \vec{e}_y) \text{ è il punto di passaggio che definisce la linea di fumo.}$$

$$\text{Da (2) ricavo } \tau: \quad \tau = \frac{(1+t)}{x} \cdot \vec{e}_x - 1$$

$$\text{Sostituisco a } \theta_0 \rightarrow \tau \text{ e a } x_0 \rightarrow \vec{e}_x \text{ in (1):} \quad t - \tau = (1+\tau) \left(\frac{x - \vec{e}_x}{\vec{e}_x} \right)$$

Sostituisco $(t - \tau)$ in (3):

$$\frac{y}{\vec{e}_y} = \exp \left[\left(\frac{x - \vec{e}_x}{\vec{e}_x} \right) (1+\tau) \right] \quad \text{LINEA di FUMO}$$

Nota che sia il punto di emissione (\vec{e}_x, \vec{e}_y) , ha una relazione tra x e y per ogni τ .

Partendo da:

$$x = \frac{1+t}{1+\tau} \quad \text{e} \quad y = \frac{1}{1+\tau} \cdot \exp(t-\tau)$$

$$\text{Sia } \mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_y = \mathfrak{E}_z = 1 \rightarrow x = \frac{1+t}{1+\tau} \quad y = e^{t-\tau}$$

Possiamo fissare un tempo $t=3$ e "disegnare" la posizione di tutte le particelle passate per $(1,1,1)$ in instanti di tempo τ : $0 \leq \tau \leq t$.

Si ottiene una linea di fumo di colorazione.

Altre linee di colorazione si ottengono per $t=2$ e $t=1$.

$$t=3$$

$$\begin{cases} x = \frac{4}{1+\tau} \\ y = e^{3-\tau} \end{cases}$$

$$\downarrow \text{I}$$

$$\begin{cases} \tau=0 \\ x=4 \\ y=e^3=20 \end{cases}$$

$$\tau=1 \quad \begin{cases} x=2 \\ y=7,39 \end{cases}$$

$$\tau=2 \quad \begin{cases} x=1,33 \\ y=2,72 \end{cases}$$

$$\tau=3 \quad \begin{cases} x=1 \\ y=1 \end{cases}$$

$$t=2$$

$$\begin{cases} x = \frac{3}{1+\tau} \\ y = e^{2-\tau} \end{cases}$$

$$\downarrow \text{II}$$

$$\begin{cases} \tau=0 \\ x=3 \\ y=7,39 \end{cases}$$

$$\tau=1 \quad \begin{cases} x=1,5 \\ y=2,72 \end{cases}$$

$$\tau=2 \quad \begin{cases} x=1 \\ y=1 \end{cases}$$

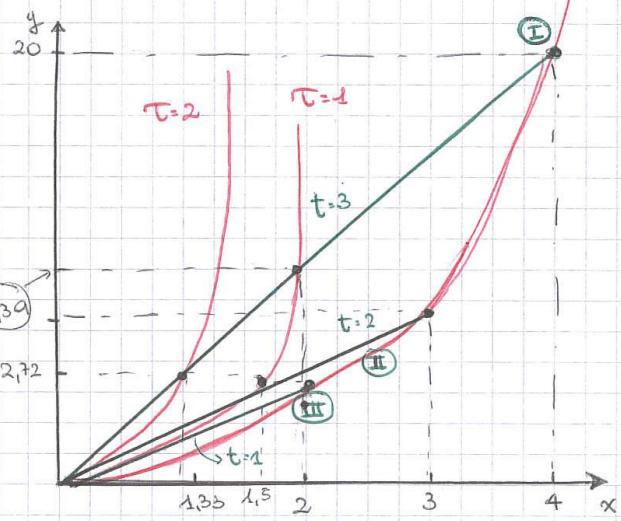
$$t=1$$

$$\begin{cases} x = \frac{2}{1+\tau} \\ y = e^{1-\tau} \end{cases}$$

$$\downarrow \text{III}$$

$$\begin{cases} \tau=0 \\ x=2 \\ y=2,72 \end{cases}$$

$$\tau=1 \quad \begin{cases} x=1 \\ y=1 \end{cases}$$



Fissando un tempo τ di passaggio per il punto $(1,1,1)$ e facendo ricorrere il parametro t si ottiene la traiettoria della particella trascorsa in $(1,1,1)$ al tempo τ .

$$\tau=0$$

$$\begin{cases} x = 1+t \\ y = e^t \end{cases}$$

$$t=0 \rightarrow \begin{cases} x=1 \\ y=1 \end{cases}$$

$$t=1 \rightarrow \begin{cases} x=2 \\ y=2,72 \end{cases}$$

$$t=2 \rightarrow \begin{cases} x=3 \\ y=7,39 \end{cases}$$

$$t=3 \rightarrow \begin{cases} x=4 \\ y=20 \end{cases}$$

$$\tau=1$$

$$\begin{cases} x = \frac{1+t}{2} \\ y = e^{t-1} \end{cases}$$

$$t=1 \rightarrow \begin{cases} x=1 \\ y=1 \end{cases}$$

$$t=2 \rightarrow \begin{cases} x=1,5 \\ y=2,72 \end{cases}$$

$$t=3 \rightarrow \begin{cases} x=2 \\ y=7,39 \end{cases}$$

$$\tau=2$$

$$\begin{cases} x = \frac{1+t}{3} \\ y = e^{t-2} \end{cases}$$

$$t=2 \rightarrow \begin{cases} 1 \\ 1 \end{cases}$$

$$t=3 \rightarrow \begin{cases} x=1,33 \\ y=2,72 \end{cases}$$

Principio di conservazione della massa di Leonardo da Vinci

il principio di conservazione della massa fu scoperto da Lavoisier ma prima ancora Leonardo scoprì il principio di conservazione della massa applicato ai fluidi che scorrono in un condotto.

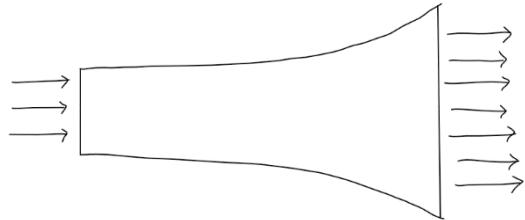
Consideriamo un fluido che scorre in un condotto in cui la sezione aumenta.

La portata è data dalla velocità media w del fluido nel condotto per la sezione S diviso il volume specifico ν (= l'inverso della densità ρ):

$$G = \frac{ws}{\nu} = wS\rho$$

Se il regime è stazionario cioè se non ci sono aggiunte o perdite di fluido, $G = \text{cost}$

$$w_1 S_1 \rho_1 = w_2 S_2 \rho_2$$



Osservazione;

con w indichiamo la **velocità media** del fluido nel condotto, quindi è come se immaginassimo un profilo di velocità costante sulla sezione.

Moto incomprimibile;

si può avere sia se il fluido è incomprimibile che se il fluido è compressibile ma n variazioni di pressioni piccole;

$$\rho_1 = \rho_2 \rightarrow w_1 S_1 = w_2 S_2 \Rightarrow \begin{cases} \text{se } S \uparrow, w \downarrow \\ \text{se } S \downarrow, w \uparrow \end{cases}$$

N.B.: questo è vero finchè la velocità è minore della velocità del suono.

Oltre la velocità del suono viene falsificata questa legge, allora conferma che è vera entro un certo limite (concetto filosofico di Carl Popper).

Moto comprimibile;

$$\rho_1 \neq \rho_2$$

$$\text{Se } S_1 = S_2 \rightarrow w_1 \rho_1 = w_2 \rho_2 \Rightarrow \frac{w_1}{w_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

Se il fluido si dilata, $\nu_2 > \nu_1 \rightarrow$ la velocità aumenta: $w_2 < w_1$

Se il fluido si comprime, $\nu_2 < \nu_1 \rightarrow$ la velocità diminuisce: $w_2 > w_1 \rightarrow$ **compressione dinamica**

Compressione dinamica: se la velocità in uscita è minore della velocità in ingresso, il fluido si comprime $\nu_2 < \nu_1$ semplicemente per differenza di velocità.

$$\text{Se } w_1 = w_2 \rightarrow S_1 w_2 = S_2 w_1 \Rightarrow \frac{S_1}{S_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

La compressione dinamica si può avere anche a causa di una variazione di sezione:

se $S_2 < S_1$ cioè se diminuisce la sezione, il fluido si comprime.

Facciamo il differenziale dell'espressione della portata G e dividiamo per G :

$$G = wS\rho \rightarrow \frac{dG}{G} = 0 = \frac{dwS\rho + w dS\rho + wS d\rho}{G}$$

$0 = \frac{dw}{w} + \frac{dS}{S} + \frac{d\rho}{\rho}$: equazione differenziale della conservazione della massa (della portata) (ogni termine è relativo ad una variabile).

Principio di conservazione dell'energia: equazione di Bernoulli generalizzata

Ricaviamo l'equazione di Bernoulli partendo dall'equazione di conservazione dell'energia per sistemi aperti per ottenerela versione generalizzata che coinvolge anche l'attrito, che non si ottiene invece partendo dalla conservazione della quantità di moto.

Equazione di conservazione dell'energia per sistemi aperti:

$$dq - dl_f = dh + \frac{dw^2}{2} + g dz$$

ricordiamo le equazioni costitutive di dh e di dq in base alla termodinamica:

$$dh = T ds - v dp$$

$$\frac{dq}{T} = ds - ds_s \rightarrow dq = T ds - T ds_s$$

Sostituiamo:

$$T \cancel{ds} - T ds_s - dl_f = T \cancel{ds} + v dp + \frac{dw^2}{2} + g dz$$

$$T ds_s + dl_f + v dp + \frac{dw^2}{2} + g dz = 0$$

N.B.: tutti i termini dell'equazione ottenuta hanno un significato fisico:

- $de_p = gdz$: carico effettivo;
- $de_c = \frac{dw^2}{2}$: carico cinetico;
- vdp : carico piezometrico
- Definiamo dz_f tale che moltiplicato per g dia dz_f :
 $dl_f = g dz_f$: lavoro scambiato;
- Tds_s sono le sorgenti entropiche dovute alle irreversibilità che prevalentemente sono rappresentate dall'attrito; allora si definisce dz_a tale che moltiplicata per g dia Tds_s :
 $Tds_s = g dz_a$

$$\Rightarrow g dz_a + g dz_f + \frac{dp}{\rho} + \frac{dw^2}{\rho} + g dz = 0$$

Dividiamo per g ed otteniamo l'equazione di Bernoulli generalizzata:

$$dz_a + dz_f + \frac{dp}{\gamma} + \frac{dw^2}{2g} + dz = 0, \text{ con } \gamma = \rho g \text{ (differenziale)}$$

$$z_a + z_f + \int_1^2 \frac{dp}{\sigma} + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g} + (z_2 - z_1) = 0 \text{ (integrale)}$$

Se il moto è incompressibile, $\gamma = \text{cost}$:

$$\int_1^2 \frac{dp}{\gamma} = \frac{p_2 - p_1}{\gamma}$$

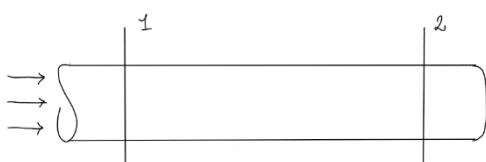
$$z_a + z_f + \frac{p_2}{\gamma} + \frac{w_2^2}{2g} + z_2 = \frac{p_1}{\gamma} + \frac{w_1^2}{2g} + z_1$$

In definitiva, la somma dei tre carichi effettivo, cinetico e piezometrico è costante, però se c'è un organo motore e se ci sono attriti, si devono aggiungere i termini z_a e z_f ai termini in uscita.

Definizione operativa dell'attrito z_a

Consideriamo un flusso che scorre in un condotto tra la sezione iniziale 1 e 2.

- Se il condotto è orizzontale $\rightarrow z_1 = z_2$
- Se tra 1 e 2 non ci sono organi motori $\rightarrow z_f = 0$
- Facciamo in modo che $w_1 = w_2 \rightarrow$ se il moto è incompressibile basta impostare che $S_1 = S_2$; invece se il moto è compressibile prendiamo S_1 ed S_2 .



In modo che $w_1 = w_2$ nelle due sezioni.

Allora sotto queste condizioni dall'equazione di Bernoulli generalizzata otteniamo:

$$z_a = \frac{p_1 - p_2}{\gamma};$$

cioè il carico perso per attrito si misura tramite una differenza di pressione.

Equazione di Eulero

È il caso più generale dell'equazione di Bernoulli, che vale se il moto NON è stazionario (compare la variabile tempo).

Consideriamo un cilindro di fluido in direzione s , di lunghezza ds , di sezione dA e massa $dm = \rho V = \rho ds dA$

Indichiamo l'accelerazione di gravità che agisce nel baricentro verticalmente in verso opposto rispetto a z e che forma un angolo φ con l'asse s .

La forza che agisce sulla faccia superiore è $p dA$ e la forza che agisce sulla faccia inferiore è $\left(p + \frac{\partial p}{\partial s} ds\right) dA$

Applichiamo il secondo principio della dinamica secondo cui la somma delle forze in direzione s è pari alla derivata nel tempo della quantità di moto:

$$\Sigma F|_s = \frac{d}{dt} (mw)$$

$$dm \frac{dw}{dt} + w \frac{d\cancel{m}}{dt} = p dA - \left(p + \frac{\partial p}{\partial s} ds\right) dA + g dm \cos \varphi$$

$$\rho ds dA \cdot \frac{dw}{dt} = -\frac{\partial p}{\partial s} ds dA + g \rho ds dA \cos \varphi$$

$$\rho \frac{dw}{dt} = -\frac{\partial p}{\partial s} + \rho g \cos \varphi$$

$$\frac{dw}{dt} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial s} + g \cos \varphi$$

Supponiamo che la velocità dipenda dalla "quota" e dal tempo e facciamone il differenziale:

$$w(s, t) \rightarrow dw(s, t) = \frac{\partial w}{\partial s} ds + \frac{\partial w}{\partial t} dt$$

Deriviamo rispetto al tempo:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\partial w}{\partial s} \frac{ds}{dt} + \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial w}{\partial s} \cdot w + \frac{\partial w}{\partial t}$$

Imponiamo l'uguaglianza;

$$\frac{\partial w}{\partial t} + w \frac{\partial w}{\partial s} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial s} + g \cos \varphi = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial s} - g \frac{\partial z}{\partial s}$$

Dove $dz = -ds \cos \varphi$

$$\Rightarrow \frac{\partial w}{\partial t} + w \frac{\partial w}{\partial s} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial s} + g \frac{\partial z}{\partial s} = 0$$

Moltiplichiamo per ds e otteniamo l'Equazione di Eulero:

$$\frac{\partial w}{\partial t} ds + w \partial w + \frac{\partial p}{\rho} + g \partial z = 0 \text{ (differenziale)}$$

$$\int_1^2 \frac{\partial w}{\partial t} ds + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + \frac{p_2 - p_1}{\rho} + g(z_2 - z_1) = 0$$

$$\int_1^2 \frac{\partial w}{\partial t} dS + \frac{w_2^2}{2} + \frac{p_2}{\rho} + gz_2 = \frac{w_1^2}{2} + \frac{p_1}{\rho} + gz_1 \text{ (integrale)}$$

Osservazione:

è l'analogo dell'equazione di Bernoulli in cui però compare il tempo.

non compare l'attrito poiché si è ricavato dal secondo principio della dinamica

