

# Formulario fisica tecnica

Mastrofini Alessandro      Volpato Rebecca

October 2021

# Indice

<b>1 Termodinamica</b>	<b>5</b>
1.1 Introduzione . . . . .	5
1.2 Misure . . . . .	6
1.3 Frigoriferi ad effetto termoelettrico . . . . .	6
1.4 Princípio zero della termodinamica . . . . .	6
1.5 Primo principio della termodinamica . . . . .	6
1.6 Sistemi aperti . . . . .	7
Espansore . . . . .	7
Compressore . . . . .	8
Valvola di laminazione . . . . .	8
Tubo di efflusso . . . . .	9
Generalizzazione dei sistemi aperti . . . . .	9
1.7 Calore . . . . .	9
1.8 Secondo principio della termodinamica . . . . .	10
equivalenza dei principi . . . . .	11
1.9 Equazioni del secondo principio . . . . .	11
1.10 Entropia . . . . .	12
Energia interna in funzione dell'entropia . . . . .	12
Entalpia in funzione dell'entropia . . . . .	12
Teorema dell'aumento di Entropia . . . . .	12
Sorgenti di produzione entropica . . . . .	12
Lavoro meccanico in presenza di sorgenti entropiche (trasformazioni irreversibili) . . . . .	13
1.11 Ciclo motore o ciclo diretto . . . . .	13
Macchina di Carnot . . . . .	13
1.12 Ciclo inverso . . . . .	14
Ciclo frigorifero . . . . .	14
Pompa di calore . . . . .	14
1.13 Diagrammi termodinamici . . . . .	14
Isobare nel $Ts$ . . . . .	14
Isobare nel diagramma $hs$ . . . . .	15
Diagramma $pv$ . . . . .	16
Esperienza di Andrews . . . . .	16
Diagramma $pT$ delle sostanze . . . . .	17
Diagramma $pVT$ . . . . .	17
Diagramma $hs$ . . . . .	18
Diagramma $Ts$ delle sostanze . . . . .	19
1.14 Proprietà della sostanze . . . . .	19
Gas perfetti e coefficienti . . . . .	19
Conferma sperimentale $du = c_v(T)dT$ e $dh = c_p(T)dT$ . . . . .	20
Calore specifico . . . . .	21
Equazioni di Maxwell . . . . .	22
Relazioni tra calori specifici . . . . .	24
Dipendenza di $c_v$ da $v$ . . . . .	24
Dipendenza di $c_p$ da $p$ . . . . .	25
1.15 Gas reali . . . . .	25
Equazione del virale . . . . .	25
Equazioni di Van der Waals . . . . .	25
Equazione di Dieterici . . . . .	25
Equazione di Bethelot . . . . .	25
1.16 Teorema di Guoj-Stodola . . . . .	25
1.17 Exergia . . . . .	25
Diagramma exergia-entalpia . . . . .	27
1.18 Trasformazioni termodinamiche . . . . .	27
1.19 Miscele aria umida . . . . .	28
1.20 Impianti frigoriferi . . . . .	28
Ciclo frigorifero a compressione di vapore . . . . .	28
Progettazione . . . . .	29
Ciclo con camera di separazione (Flash) . . . . .	29
Frigorifero ad $H_2O$ con elettore . . . . .	30

Frigorifero ad aria . . . . .	30
Impianti di aria condizionata per aerei . . . . .	30
<b>2 Tesine</b>	<b>31</b>
<b>3 Indici</b>	<b>32</b>
Elenco delle figure . . . . .	32
Elenco delle tabelle . . . . .	33
Elenco delle equazioni . . . . .	34
Indice analitico . . . . .	35

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.

# 1 Termodinamica

## 1.1 Introduzione

parliamo delle termodinamica classica → Ottocentesca

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.

Consideriamo tre tipologie di scambi:

- Scambi di massa (sistemi aperti)
- Scambi di lavoro (attraverso il contorno)
- Scambi di calore (attraverso il contorno)

Individuiamo quindi lo stato termodinamico del sistema univocamente con:

- $M$ , composizione chimica
- $p, v, T$ , variabili interne
- $w, z$ , variabili esterne (velocità e quota)

Sono ipotesi lontane dalla realtà poiché la termodinamica classica studia solo stati di equilibrio.  
Definizione fisica del **lavoro**: si parte dal sistema cilindro-pistone

$$l_i = \int_1^2 p_i dv \quad (1.1)$$

Lo so definisce a partire dal sistema cilindro-pistone al quale applichiamo una forza  $F$ .

**Convenzione termodinamica**: lavoro positivo se fatto dal sistema verso l'esterno.

**Convenzione termodinamica**: calore positivo se assorbito dal sistema (convezione opposta al lavoro).

Ricordiamo che siamo in uno stato di equilibrio, ovvero il caso limite.

Nell'esempio del palloncino affinché possa aumentare il volume dovremo essere nelle condizioni in cui il lavoro di dilatazione è trascurabile,  $l_i = l_e + \cancel{J_d}$ . Questo è possibile quando:

- c'è equilibrio termodinamico interno
- $p_i = p_e$ , altrimenti la differenza di pressione dilata il materiale
- Assenza di attriti
- $T_i = T_e$

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.

**Temperatura**: a partire dal *termoscopio* scegliamo una funzione che dipende da una delle variabili del sistema  $\theta_A = f_0(x)$  e nel sistema internazionale scegliamo una funzione lineare:  $f'(x) = ax = T_A$ . Quindi si dimostra che la **temperatura empirica**  $\theta_A$  è uguale alla **temperatura termodinamica**  $T_A$ . Fissando il punto triplo dell'acqua  $T_T = 273.16\text{K}$  eliminiamo la costante incognita  $\cancel{T} = 273.16 \frac{x}{x_T}$ . Usando il punto fisso del ghiaccio e il punto fisso del vapore  $\cancel{T}_v - T_g = a(x_v - x_g) \Rightarrow \frac{T}{T_v - T_g} = \frac{x}{x_v - x_g}$ . Nel S.I.T ( ${}^\circ\text{C}$ ) =  $T(\text{K}) - 273,15$

## 1.2 Misure

Grande intensive  $\rightarrow$  minuscole Grandezze intensive  $\rightarrow$  maiuscole

Misura della pressione

Il barometro misura la pressione assoluta  $p_A = \rho gh$

Manometro differenziale: dislivello  $\rightarrow$  differenza di pressione. Bilancio delle forze :  $\rho S + \rho S \Delta z g = p_A S + \rho_m S \Delta z g$

Allora si ottiene che la pressione del fluido in esame rispetto la pressione atmosferica è  $\rho - \rho_A = \rho_m \Delta z g$

## 1.3 Frigoriferi ad effetto termoelettrico

Permettono di misurare la temperatura.

**Effetto Seebeck.** Presi due metalli saldati alle estremità. Mettendo le due saldature a  $T$  diverse misuriamo un forza elettromotrice  $\Delta E = f(T_A - T_B) = \alpha_{AB}(T_A - T_B)$  dove il coefficiente di Seebeck dipende dai materiali ed è definito come  $\alpha_{AB} := \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{dE}{dT}$ . Usato nei dispositivi di misura: termocoppie.

**Effetto Peltier.** Due metalli dove passa corrente. Alla giunzione si osserva una cassione di calore  $\dot{Q}$  proporzionale alla corrente per il coefficiente di Peltier:  $\dot{Q} = \pi_{AB} I$ . Legato anche al coefficiente di Seebeck:  $\pi_{AB} = \alpha_{AB} T$ .

**Effetto Thompson** Corrente in un conduttore metallico  $\Rightarrow$  differenza di temperatura. 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.

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

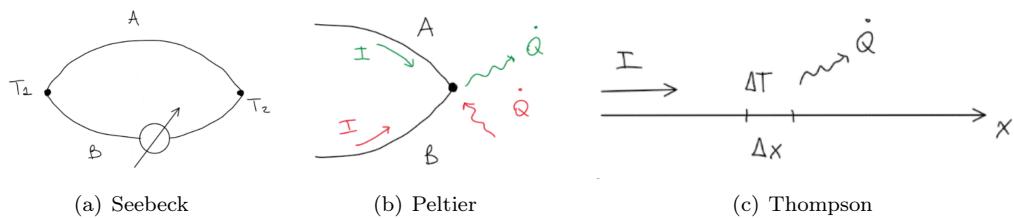


Figura 1: Frigoriferi a effetto termoelettrico

## 1.4 Principio zero della termodinamica

**Principio zero della termodinamica** o di Fowler. Presi due corpi A in equilibrio con C tramite una parete conduttrice. E il corpo B in equilibrio con lo stesso C. Allora, essendo entrambi in equilibrio con C, saranno A in equilibrio con B.  $\Rightarrow$  Possiamo usare C come termoscopio, per misurare se due corpi sono in equilibrio termico.

**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 definizione è generale, c'è anche quella operativa.

## 1.5 Primo principio della termodinamica

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

$$L = Q \quad (1.2)$$

Ricorda Esperienza di Joule e il fatto che lavoro e calore sono negativi (lavoro assorbito e calore ceduto)  $-|L| = -|Q|$

Generalizzando vale l'uguaglianza integrale e quindi  $dQ - dL = dE$  nota come **energia totale** e si tratta di una funzione di stato infatti  $\oint dE = 0$ .

L'energia totale dipende da variabili interne e variabili esterne.  $E = E_{interne} + E_{esterne}$  Tra le variabili esterne troviamo:

- velocità del baricentro
- quota del baricentro

Allora  $\Delta E_e = \Delta E_c + \Delta E_p$  (energia cinetica e potenziale).

Tra le variabili interne troviamo:

- variabili termodinamiche (pressione, volume specifico, temperatura)
- componenti elettrochimiche (reazioni chimiche, fenomeni elettrici o termoelettrici)

Allora  $\Delta E_i = \Delta u + \Delta u_x$  (energia interna termodinamica e energia interna di origine elettrochimica). **Primo principio della termodinamica per un sistema chiuso che compie trasformazioni aperte:**

$$Q - L = \Delta u + \Delta E_c + \Delta E_p \quad (1.3)$$

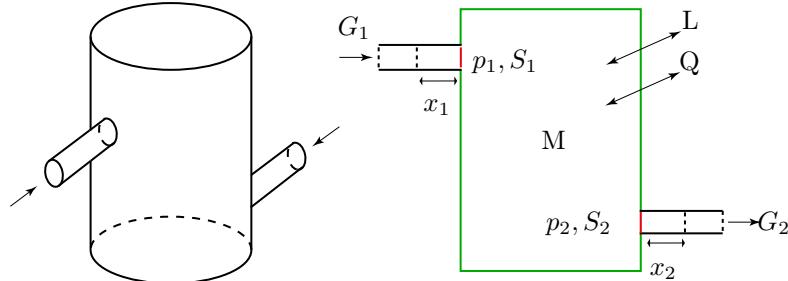
In termini differenziali:

$$dq - dl = du + du_x + \frac{dw^2}{2} + gdz \quad (1.4)$$



## 1.6 Sistemi aperti

Lavoriamo in ipotesi di regime stazionario, in cui vale il bilancio di massa.  $M_t = M_{t+\Delta t}$



**bilancio di energia**  $q - l_f - p_2 v_2 + p_1 v_1 = \Delta u + \frac{\Delta w^2}{2} + g \Delta z$

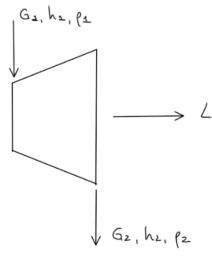
Dall'equazione del bilancio dell'energia entra in gioco una nuova grandezza funzione di stato: **Entalpia**:  $h = u + pv$

$$q - l_f = \Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p \quad (1.5)$$

Si definisce Entalpia come il calore scambiato in un sistema aperto dove non è presente lavoro e non ci sono variazioni di energia cinetica e di energia potenziale.  $dq = dh$

### Espansore

È un sistema aperto per produrre lavoro verso l'esterno. Il fluido si espanda, diminuisce la pressione → lavoro positivo (vedi (1.18)).



Applichiamo il principio di conservazione della massa in regime stazionario e il principio di conservazione dell'energia (1° principio) nel caso in cui  $q = 0$ . Allora abbiamo

$$l_f = h_1 - h_2 > 0 \quad (1.6)$$

Il fluido esce con un'entalpia minore.

La potenza meccanica  $P = l_f \cdot G_1 = G(h_2 - h_1) > 0$

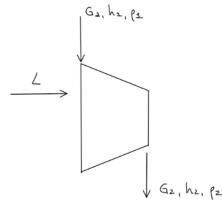
Il rendimento dell'espansore  $\rho_e = \frac{l_{\text{reale}}}{l_{\text{ideale}}} = \frac{h_1 - h_2}{(h_1 - h_2)_s}$ , ha come limite superiore 1 (reversibilità). Nel caso ideale ( $q = 0$ ) consideriamo non ci siano cause di irreversibilità allora è una trasformazione adiabatica e reversibile  $\Rightarrow$  isoentropica.

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

### Compressore

Con le stesse relazioni dell'espansore otteniamo un lavoro negativo (ceduto al sistema)

$$l_f = h_1 - h_2 < 0 \quad (1.7)$$

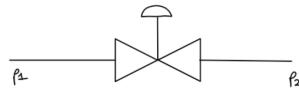


C'è un aumento di entalpia dovuto al fatto che viene fornito lavoro al fluido  $\Rightarrow$  aumento di pressione.  $p_2 > p_1$ .

Analogamente per la potenza e il rendimento del compressore è il reciproco del rendimento dell'espansore. Il limite superiore è sempre 1 e valgono le stesse considerazioni dell'espansore.

### Valvola di laminazione

Non abbiamo scambi di calore ( $q = 0$ ) e  $T_1 = T_2$  e non c'è lavoro in quanto non c'è nessun organo meccanico che scambia lavoro.



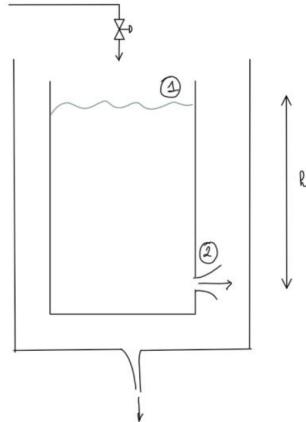
Allora dall'equazione del primo principio otteniamo

$$\Delta h = 0 \Rightarrow h_1 = h_2 \quad (1.8)$$

È una tipica trasformazione irreversibile poiché c'è un salto finito di pressione, cioè NON si parla di una trasformazione isoentalpica ma solo dell'uguglianza  $h_1 = h_2$ .

## Tubo di efflusso

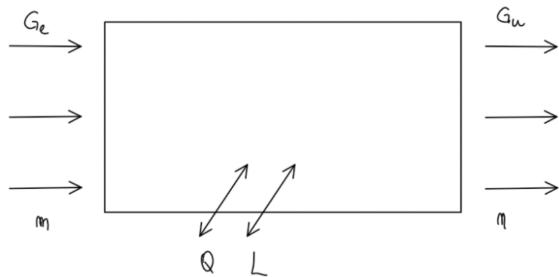
Riguarda la conversione dell'entalpia di un fluido in energia cinetica.



Esperienza di Torricelli  $\frac{w^2}{2g} = h \rightarrow w = \sqrt{2gh}$ .

Applicando il 1° principio (trascurando calore e lavoro) otteniamo  $w_2^2 = 2g(z_1 - z_2) = 2gh$  da cui si torna al teorema di Torricelli.

## Generalizzazione dei sistemi aperti



Siamo in regime stazionario. Vale il principio di conservazione della portata in massa  $\sum_{e=1}^m G_e = \sum_{u=1}^n G_u$ .

Vale il primo principio della termodinamica per i sistemi aperti e possiamo moltiplicarlo per le portate  $G = G_1 = G_2$ . Ovvero otteniamo:

$$\dot{Q} - P_f = \sum_{u=1}^n G_u (h_u + e_{cu} + e_{pu}) - \sum_{e=1}^m G_e (h_e + e_{ce} + e_{pe}) \quad (1.9)$$

Possiamo estenderla al regime **non** stazionario:

$$\Rightarrow \text{la portata non si conserva: } \sum_{\rho} G_e - \sum_u G_u = \frac{dM}{dt} = \frac{M_f - M_i}{\Delta t}$$

Allora, applichiamo il primo principio della termodinamica considerando l'intervallo di tempo d'interesse ( $\Delta t$ ), ovvero:

$$Q - L_f = \sum_u G_u \Delta t (h_u + e_{cu} + e_{pu}) - \sum_e G_e \Delta t (h_e + e_{ce} + e_{pe}) + M_f e_{tf} - M_i e_{ti} \quad (1.10)$$

Abbiamo aggiunto un termine che contiene l'energia totale (è variata sia l'energia potenziale che cinetica) e la quantità di massa che risulta variata.

## 1.7 Calore

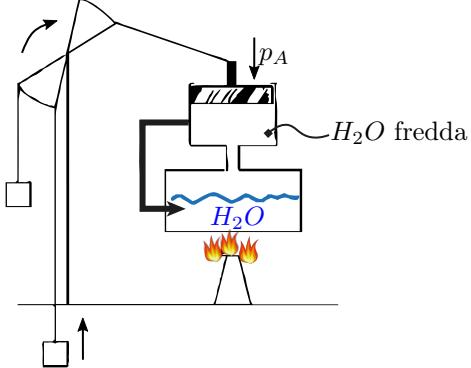
**Definizione operativa:** il calore si misura come il lavoro scambiato da un sistema in un'esperienza di Joule. Ovvero un sistema chiuso che compie una trasformazione ciclica.

## 1.8 Secondo principio della termodinamica

**Formulazione di Plank:** E' impossibile che l'unico risultato di una cessione di calore ad un sistema chiuso che compie trasformazioni cicliche sia la produzione di calore.

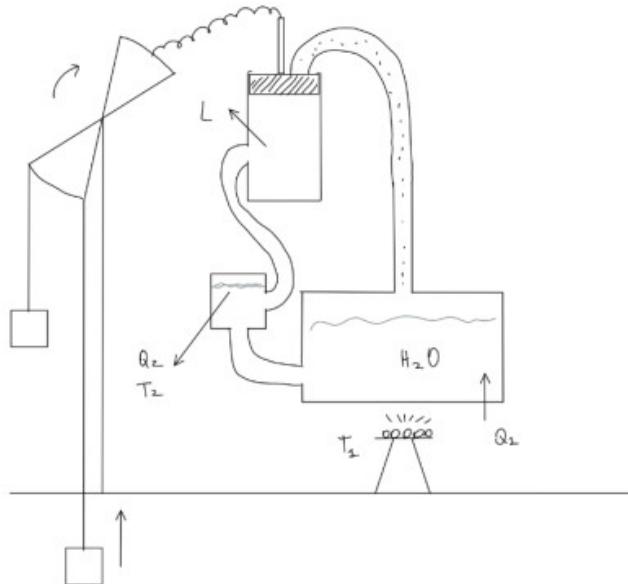
**Formulazione di Clausius:** E' impossibile che per un sistema chiuso che compie trasformazioni cicliche l'unico risultato sia la sottrazione di calore da una sorgente inferiore e la cessione di calore ad una sorgente superiore senza alcun effetto compensatorio.

Figura 2: Macchina di Newcomen



Definiamo il rendimento come il rapporto tra ciò che si ottiene e ciò che si spende. Questo meccanismo venne migliorato dalla macchina di Watt;

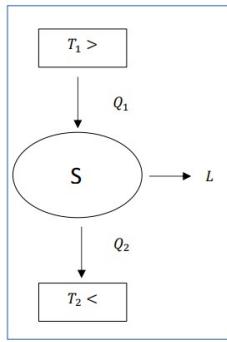
Figura 3: Macchina di Watt



Distinguiamo il calore  $Q_1$  che è il calore ceduto dal braciere al sistema termodinamico, il lavoro  $L$  come il lavoro positivo esercitato dal sistema verso l'esterno e il calore  $Q_2$  come il calore sottratto al sistema per ricondensare il vapore.

Per un sistema termodinamico chiuso che produce lavoro positivo grazie a scambi di calore il limite superiore del rendimento è il rendimento formulato da Carnot:  $\eta_{max} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Figura 4: Macchina motrice termica



Carnot fece una similitudine tra il mulino d'acqua e la macchina di Watt;

- il lavoro  $L$  è lo stesso che produce in entrambi i casi una rotazione
- la quota coincide con la temperaturalatex  $d$
- la portata coincide con il calore

il parallelismo errato era quello tra il calore e la portata perchè portava a scrivere  $L = Q_1 - Q_2 = 0$   
Ma sappiamo che per produrre lavoro positivo la macchina di Watt deve avere  $Q_1 > Q_2$   
Nei sistemi chiusi non si può invertire il segno del calore e del lavoro → fenomeni sono **irreversibili**

### equivalenza dei principi

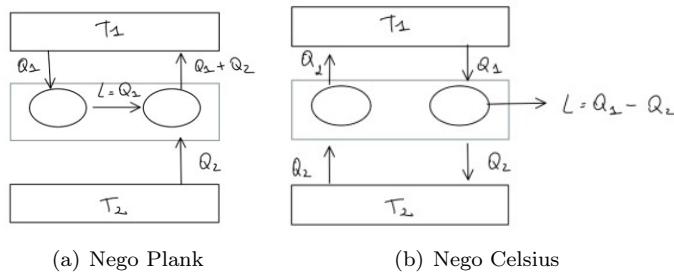


Figura 5: Uguaglianza delle formulazioni Planck, Clausius

### 1.9 Equazioni del secondo principio

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (1.11)$$

Questa viene chiamata **Disuguaglianza di Clausius**; dove  $T$  è la temperatura alla quale si scambia calore  $dQ$ . La disuguaglianza è:

- = 0 per trasformazioni reversibili
- < per trasformazioni irreversibili

La disuguaglianza di Clausius cambiata di segno è la **Traccia termodinamica**

$$\text{ciclo diretto } \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \rightarrow \frac{Q_{ass}}{T_{ass}} \leq \frac{Q_{ced}}{T_{[ced]}}$$

$$\text{ciclo inverso } -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \rightarrow \frac{Q_{ass}}{T_{ass}} \leq \frac{Q_{ced}}{T_{[ced]}}$$

Consideriamo la macchina negata della formulazione di Plank e verifichiamo che la disuguaglianza di Clausius sia negata; poichè il calore assorbito è positivo la disuguaglianza di Clausius risulta negata.

## 1.10 Entropia

per una trasformazione reversibile  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$  allora la grandezza  $\frac{dQ}{T} = ds$ : **Entropia**  
se la trasformazione è irreversibile  $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$  e quindi possiamo scrivere:  $\frac{dQ}{T} = ds - ds_s$

**definizione operativa di entropia**  $\Delta s = s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{dq}{T}$

Essendo una funzione di stato è uguale se calcolata lungo trasformazioni reversibili e irreversibili.

### Energia interna in funzione dell'entropia

$dq - dl = du + de_c + de_p$   $du = dq - dl - de_c - de_p$  sappiamo che  $dq = Tds$  e  $dl = pdv$

$$du = Tds - pdv \quad (1.12)$$

### Entalpia in funzione dell'entropia

abbiamo definito  $h = u + pv$ , il differenziale è:  $dh = du + pdv + vdp$  dove  $du = Tds - pdv$  quindi:

$$dh = Tds + vdp \quad (1.13)$$

### Teorema dell'aumento di Entropia

sistema termodinamico isolato con l'esterno,  $dq = 0$ , allora  $ds = ds_s$ , quindi quando abbiamo trasformazioni irreversibili il  $ds_s$  va ad aumentare l'entropia.  $ds_s \rightarrow$  termine di produzione entropica

### Sorgenti di produzione entropica

- sorgenti entropiche di prima specie: cause di irreversibilità di prima specie quali differenza di pressione, di temperatura e attriti.
- sorgenti entropiche di seconda specie: irreversibilità di prima specie dovute a fenomeni elettro-chimici

$$ds_s = ds_{sI}(\Delta p, \Delta T, attriti) + ds_{sII}(x_i, l_{el}) \quad (1.14)$$

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

$$ds_{sI} = (\Delta p) = -\frac{vdp}{T}$$

Per le cause di irreversibilità di seconda specie, consideriamo la variazione di energia interna elettro-chimica  $du_x = \left( \frac{\partial e_i}{\partial x} \right) dx = Xdx$  cioè  $du_x = -dl_{el} - Tds_{sII}$ . La  $x$  rappresenta il grado di avanzamento della reazioni chimica e  $dx$  la sua variazione.

Dissipata sotto forma di lavoro elettrico (il '-' per analogia con il 1° principio) o di irreversibilità ( $Tds_{sII}$ ), il '-' in analogia al calore, noto come calore dissipato non utilizzato a causa delle irreversibilità). Quindi la sorgente entropica di seconda specie è:

$$ds_{sII} = \frac{1}{T} (-du_x - dl_{el}) = -\frac{dl_{el}}{T} - \frac{Xdx}{T} \text{ (sist. chiusi)} \quad (1.15)$$

Ragionando per i sist. aperti consideriamo la variazione di entalpia:  $dh_t = dh + dh_x$  con un contributo termodinamico e uno della reazione elettrochimica.  $\Rightarrow dh_x = \left( \frac{\partial h_t}{\partial x} \right) dx X x' dx$ . Quindi consideriamo che la variazione può dar luogo a lavoro elettrodio o sorgente entropica di seconda specie  $dh_x = -dl_{el} - Tds_{sII}$ .

In conclusione, la sorgente entropica di seconda specie:

$$ds_{sII} = -\frac{dl_{el}}{T} - \frac{x' dx}{T} \text{ (sist. aperti)} \quad (1.16)$$

### Lavoro meccanico in presenza di sorgenti entropiche (trasformazioni irreversibili)

**Sistemi chiusi** Inseriamo le sorgenti entropiche nel 1° principio della termodinamica aggiungendo al lavoro il termine elettrico  $dl_t = dl_m + dl_{el}$ . Quindi dal 1° principio abbiamo che  $du_t = dq - dl_t$  ma  $du_t = du + du_x$  e per  $dq = Tds - Tds_s$ . Allora, sfruttando l'equazione  $du_x = -dl_{el} - Tds_{sII}$  e (1.12) otteniamo:

$$dl_m = pdv - Tds_{sI} \quad (1.17)$$

Il lavoro meccanico è diminuito a causa delle irreversibilità di prima specie.

**Sistemi aperti** Partendo dal primo principiamo consideriamo il lavoro con anche i fenomeni elettrici. Abbiamo  $dh_t = dq - dl_t$  e  $dh_t = dh + dh_x$  e che che  $dq = Tds - Tds_s$ . Sostituendo e ricordando che (1.13) e che  $dh_x = -dl_{el} - Tds_{sII}$  otteniamo:

$$dl_m = -vdp - Tds_{sI} \quad (1.18)$$

Il lavoro meccanico reale è diminuito a causa delle irreversibilità di prima specie.

In caso di sistema aperto con trasformazione reversibile per ottenere lavoro positivo il fluido si deve espandere e quindi la pressione deve diminuire  $dp > 0$ .

### 1.11 Ciclo motore o ciclo diretto

Si intende un ciclo che produce lavoro positivo verso l'esterno. La rappresentazione schematica è il ciclo di Watt.

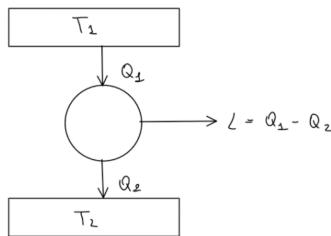


Figura 6: Ciclo motore

Ottieniamo lavoro  $L = Q_1 - Q_2$ .

Mettendo in relazione la traccia termodinamica (inverso della disegualanza di Clausius) ed il rendimento  $\eta = \frac{L}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$  otteniamo il rendimento del ciclo motore irreversibile

$$\eta = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) - \frac{\tau T_2}{Q_1} \quad (1.19)$$

Il primo termine corrisponde al rendimento massimo, ovvero quello di una macchina di Carnot (trasformazione reversibile,  $\tau = 0$ ).

#### Macchina di Carnot

È reversibile ( $p_1 = p_2, T_1 = T_2$ , no attriti).  
Isoterme tra 1-2 e 3-4 (calore è l'area sottesa).

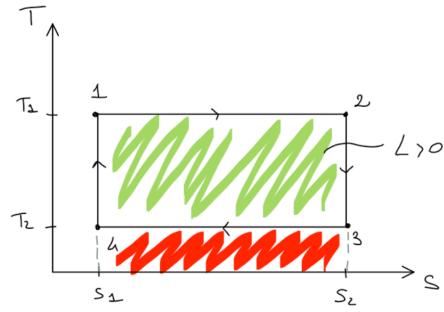


Figura 7: Ciclo motore

Quindi abbiamo  $ds = \frac{dq}{T} + ds_S \Rightarrow ds = 0$  allora tra 2 -3 e 4-1 sono **isoentropiche** (:=adiabatica reversibile).

È un ciclo motore particolare, infatti vale che il rendimento  $\eta = \eta_c - f(\tau)$  N.B. Il rendimento di un ciclo termomeccanico massimo **non** è 1 ma  $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

### 1.12 Ciclo inverso

- ciclo frigorifero, se lo scopo è sottrarre  $Q_2$  alla sorgente inferiore
- pompa di calore, se lo scopo è cedere  $Q_1$  alla sorgente superiore

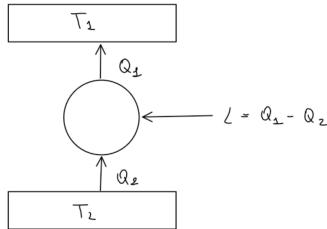


Figura 8: Ciclo inverso

#### Ciclo frigorifero

Il rendimento del ciclo frigorifero  $\eta_F = \frac{Q_2}{L} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} - \frac{\tau}{L} \cdot \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}$ . Il secondo termine contiene le irreversibilità. Il diagramma nel piano Ts è un rettangolo.

#### Pompa di calore

Il rendimento della pompa di calore  $\eta_{PC} = \frac{Q_1}{L} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} - \frac{\tau}{L} \cdot \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}$ . Il secondo termine contiene le irreversibilità, se la trasformazione è reversibile  $\tau = 0$ . Il diagramma Ts è lo stesso rettangolo del ciclo frigorifero.

### 1.13 Diagrammi termodinamici

#### Isobare nel Ts

Partendo dal differenziale esatto dell'entalpia e dalla (1.13) e considerando che per un'isobara  $dp = 0$ , abbiamo che:  $dh = (\frac{\partial h}{\partial T})_p dT = c_p dT = T ds$ . Calore specifico isobaro:

$$\left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = c_p \quad (1.20)$$

Possiamo misurare le derivate parziali (sono quantità fisiche):  $(\frac{\partial T}{\partial s})_p = \frac{T}{c_p} > 0$

Oss: se  $c_p \approx \text{cost}$   $\Rightarrow$  la pendenza cresce con la temperatura  $T$ . Allora la curva isobara ha la concavità verso l'alto,  $\rightarrow$  curva crescente

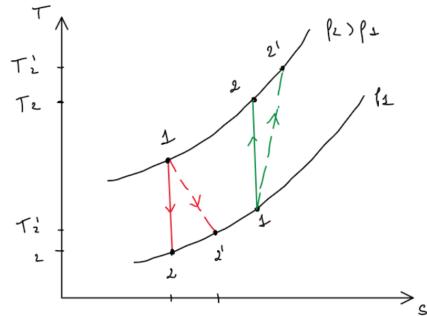


Figura 9: Isobara

- Espansore, in **rosso**, tratteggiata la trasformazione reale irreversibile in cui è presente  $\Delta s_s$ .
- Compressore, in **verde**, discorso analogo

In entrambi i casi la temperatura del caso irreversibile è più alta del caso reversibile. Nel caso irreversibile si ottiene meno lavoro che viene dissipato sotto forma di calore per le irreversibilità.

Nel diagramma  $Ts$  l'isobara a pressione maggiore si trova sopra.

Considerando (1.49) se la trasformazione è isoentropica e sfruttando (1.25) abbiamo:

$$\frac{c_p}{T} dT = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \Rightarrow \frac{dT}{dp} = \frac{v\beta T}{c_p} > 0 \quad (1.21)$$

Quindi, muovendosi lungo un'isoentropica, ad un aumento di temperatura corrisponde un aumento di pressione.

Abbiamo anche la pendenza dell'isocora è maggiore di quella dell'isobara. Vedi pg. 24.

#### Isobare nel diagramma $hs$

Prendiamo il differenziale dell'entalpia e ricordiamo (1.13) e per un'isobara  $dp = 0$ , abbiamo che:  $dh = \left( \frac{\partial h}{\partial s} \right)_p ds = Tds \Rightarrow \left( \frac{\partial h}{\partial s} \right)_p = T$ . La pendenza dell'isobara nel piano  $hs$  è  $T$ . Oss: se  $cp \approx \text{cost} \Rightarrow$  la pendenza cresce con la temperatura  $T$ . Allora la curva isobara ha la concavità verso l'alto,  $\rightarrow$  curva crescente

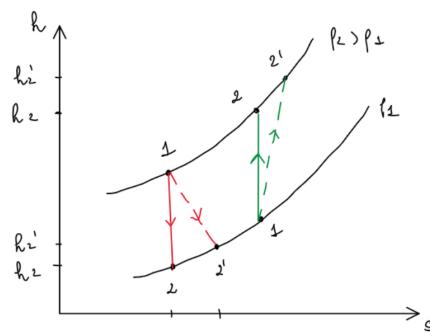


Figura 10: Isobara

- Espansore, in **rosso**, tratteggiata la trasformazione reale irreversibile in cui è presente  $\Delta s_s$ .
- Compressore, in **verde**, discorso analogo
- Valvola di laminazione, l'entalpia di ingresso è uguale a quella di uscita (orizzontale). È irreversibile e arriva ad una pressione di uscita inferiore.

In entrambi i casi l'entalpia del caso irreversibile è più alta del caso reversibile.

### Diagramma $pv$

In generale la legge politropica  $pv^n = \text{cost}$ .

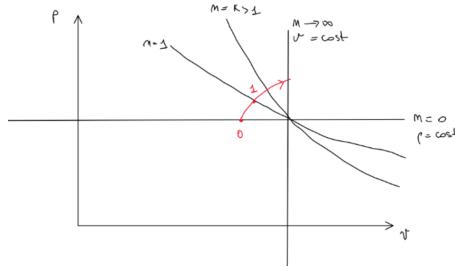


Figura 11: Diagramma  $pv$

In particolare:

- *Isobara*:  $n = 0$  allora  $p = \text{cost}$   $\Rightarrow$  retta orizzontale
- *Isocora*:  $n \rightarrow \infty$  allora  $v = \text{cost}$   $\Rightarrow$  retta verticale
- *Isoterma*:  $n = 1$ , iperbole equilatera
- *Isoentropica*  $n = k$ , pendenza maggiore dell'isoterma

Tra il minimo e massimo valore di  $n$  possiamo considerare tutte le trasformazioni termodinamiche.

### Esperienza di Andrews

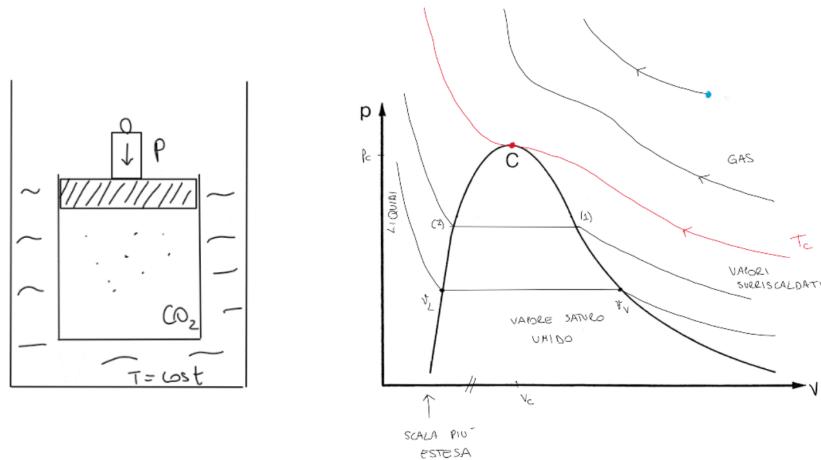


Figura 12: Diagramma  $pv$  delle sostanze

A partire dall'esperienza del pistone andiamo a comprimere con delle isoterme con temperature via via decrescenti.

Ad alte temperature l'isoterma è un'iperbole equilatera.

Diminuendo la temperatura la curva presenta due flessi.

A temperature ancora minori la pendenza dei due flessi diventa orizzontale.

Il **punto critico C** è il punto nell'intorno del quale l'isoterma ha una pendenza orizzontale  $\rightarrow$  punto fisso della sostanza. Individua l'isoterma critica da cui si possono determinare pressione e volume critico.

Per le isoterme al di sopra della  $T$  critica abbiamo la zona dei gas.

Più ci si allontana dal punto critico più i gas si comportano come gas perfetti.

Gas  $\rightarrow$  sostanza che rimane nello stato aeriforme in una compressione isoterma.

Per temperature minori della  $T_C$  aumenta la pressione e il volume diminuisce.

In corrispondenza della *curva limite superiore* inizia il passaggio di stato aeriforme → liquido (inizio condensazione). Continuando a comprimere la curva rimane a pressione costante (interno della campana). Si forma sempre più liquido, è una *condensazione isotermica*. Sempre più aeriforme si trasforma in liquido che rimane in equilibrio con il suo vapore → trasformazione isotermobarica. In corrispondenza della curva limite inferiore tutto l'aeriforme è diventato liquido. Continuando a comprimere la pressione cresce e poiché abbiamo un liquido il volume si mantiene praticamente costante (curva quasi verticale).

Nel diagramma le scale del volume sono diverse tra  $dx$  e  $sx$ .

A  $T$  inferiori la condensazione inizia a volumi specifici maggiori e il punto limite superiore che chiamiamo  $v_v$  (**vapor saturo**) si trova a destra e si ottiene il liquido per volumi specifici minori e il punto limite inferiore si sposta a sinistra.

Unendo tutti i punti limite si ottengono le curve limiti, inferiore e superiore, che delimitano la **campana dei vapori**.

Vapore surriscaldato → aeriforme compreso tra la curva limite superiore e l'isoterma critica.

All'interno della campana → vapore saturo umido

Tra la curva limite inferiore e l'isoterma critica → liquido sottoraffreddato.

Per distinguere qualsiasi punto è sufficiente conoscere  $p$  e  $v$  ma all'interno della campana servono tre parametri:

- $T$
- $p$
- Titolo del vapore:  $x = \frac{M_V}{M_V + M_L}$

Possiamo definire il volume specifico all'interno delle curve limite in funzione del titolo:

$$v = v_L + x(v_V - v_L) \quad (1.22)$$

### Diagramma $pT$ delle sostanze

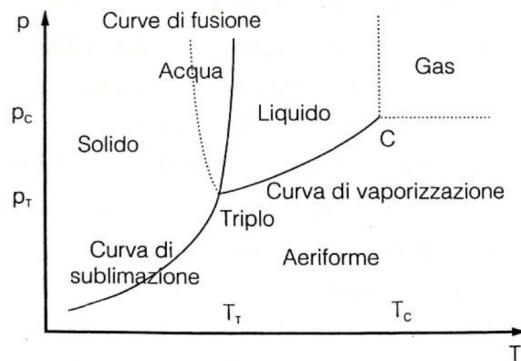


Figura 13: Diagramma  $pT$  delle sostanze

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 con  $p = 221$  Bar e  $T = 374$ .

### Diagramma $pvT$

Vale per tutte le sostanze esclusa l'acqua.

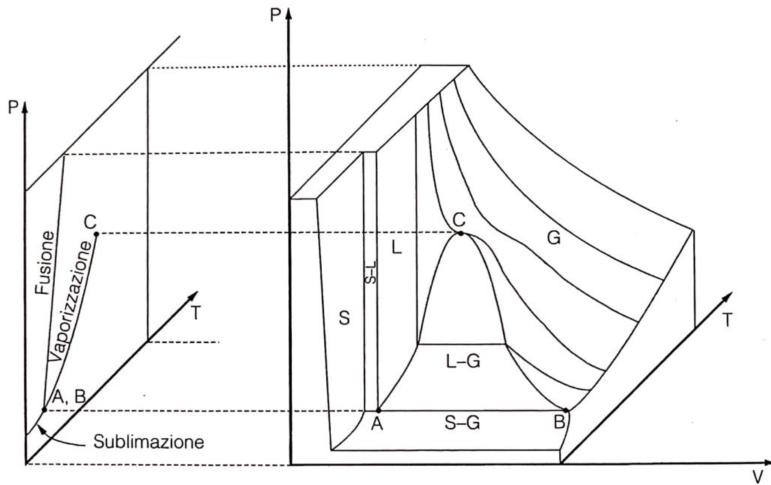


Figura 14: Diagramma  $pVT$  delle sostanze

Dalla definizione di  $c_d$  otteniamo:

$$c_d = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{q}{\Delta v} \Big|_T \quad (1.23)$$

Nota come equazione di Clapeyron. In un cambiamento di stato a  $T$  costante abbiamo che  $q = \Delta v \cdot T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ . L'equazione di Clapeyron mette in relazione il calore latente del passaggio di stato con l'equazione di equilibrio di  $p_e$  e  $T_e$ .

[VEDI APPUNTI]

### Diagramma $hs$

[VEDI APPUNTI PER COME PASSARE DAL DIAGRAMMA  $pV$  AL DIAGRAMMA  $hs$ ]

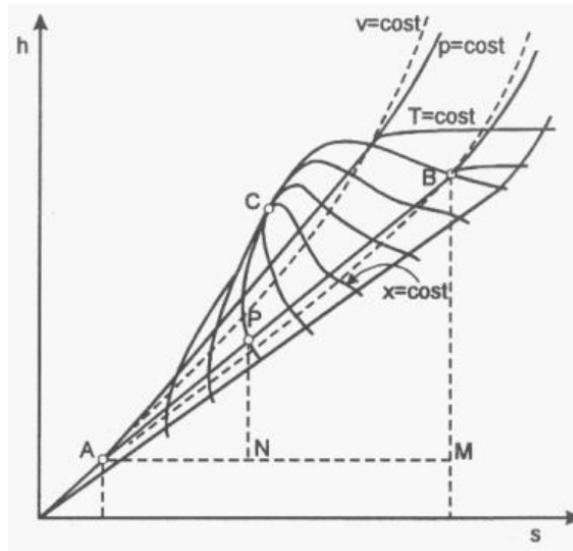


Figura 15: Diagramma  $hs$  delle sostanze

Nel diagramma  $hs$  la pendenza dell'isobara è pari alla temperatura e ha una concavità verso l'alto:  $\left( \frac{\partial h}{\partial s} \right)_p = T$ .

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.

Le curve limite nel diagramma  $hs$  hanno un flesso e il punto di flesso è il punto critico  $C$ .

Le isoterme all'interno sono delle rette e all'esterno della curva limite superiore sono subito quasi orizzontali poiché il gas tende ad essere un gas perfetto.

La curva limite inferiore è sempre un esponenziale cresce fino al punto critico (flesso). Anche la curva limite superiore: ha la concavità verso il basso, esponenziale crescente.

**Diagramma  $Ts$  delle sostanze**

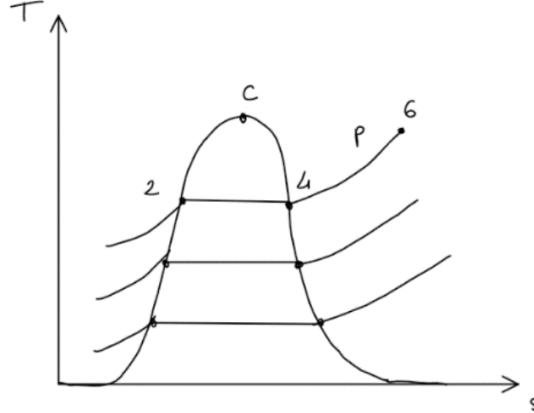


Figura 16: Diagramma  $Ts$  delle sostanze

Abbiamo visto che nel diagramma  $Ts$  la pendenza dell'isobara è pari a  $(\frac{\partial T}{\partial s})_p = \frac{T}{c_p}$  con concavità verso l'alto.

Le isobare all'esterno delle curve limite hanno sempre concavità verso l'alto. La pendenza dell'isobara, prima e dopo le curve limite, è la stessa.

Tra 4 e 2 l'isobara deve essere anche isoterma (cambiamento di stato).

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.

## 1.14 Proprietà della sostanze

### Gas perfetti e coefficienti

Obbediscono all'equazione di stato dei gas perfetti

$$pv = RT \quad (1.24)$$

La costante specifica di gas  $R = \frac{R_u}{p.m.}$

Note le funzioni termodinamiche generiche, possiamo procedere come se fossero espressioni matematiche, tutto quello che otteniamo ha un significato fisico ed è rappresentato da grandezze misurabili. Sostanza che scambia calore e subisce una variazione di temperatura ha una corrispondente variazione del suo volume specifico:  $dv = (\frac{\partial v}{\partial T})_p dT + (\frac{\partial v}{\partial p})_T dp$ . Da cui la quantità misurabile, il **coefficiente di dilatazione isobara**:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{1}{v} = \beta \quad (1.25)$$

E il **coefficiente di compressione isoterma**:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(-\frac{1}{v}\right) = \gamma \quad (1.26)$$

Se le variazioni di volume specifico avvengono a sezione costante, possiamo dividere per la sezione e ottenere il **coefficiente di dilatazione lineare**:

$$\frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p = \alpha \quad (1.27)$$

Quindi l'equazione differenziale del volume specifico:

$$dv = \beta v dT - \gamma v dp \quad (1.28)$$

Abbiamo visto le relazioni tra  $c_v$  e  $c_p$ , cioè (1.53) e (1.55), e (1.54) (1.58) e che questi, per i gas perfetti, dipendono solo da  $T$ . Inoltre vale che

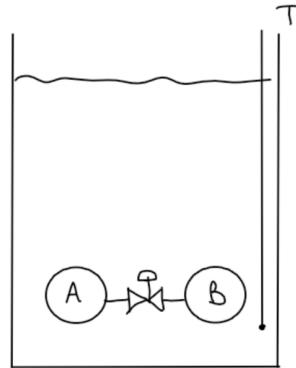
$$\begin{aligned} du &= c_v(T) dT \\ dh &= c_p(T) dT \end{aligned} \quad (1.29)$$

E possiamo trovare il **coefficiente di dilatazione isobara**  $\beta$  per i gas perfetti

$$\beta = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \cdot \frac{R}{P} = \frac{R}{RT} = \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{1}{T} \quad (1.30)$$

**Conferma sperimentale**  $du = c_v(T) dT$  e  $dh = c_p(T) dT$

Nell'esperienza di Joule c'è un gas che compie una trasformazione in cui varia il suo volume e la temperatura rimane costante.

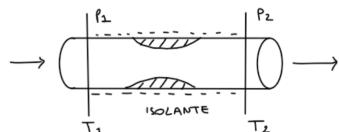


Quindi applichiamo il primo principio della termodinamica per sistemi chiusi:

- non scambia lavoro
- $q = 0$  temperatura costante
- velocità nulla
- non cambia la quota del baricentro

$\Rightarrow du = 0$  e il suo differenziale esatto  $u(v, T) \rightarrow du = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT$  in cui c'è una variazione di volume ( $dv \neq 0$ ) otteniamo che  $\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0$ . Ovvero abbiamo confermato che u è funzione solo della temperatura e non del volume specifico.

Considerando l'esperienza di Joule-Thompson



Applichiamo il primo principio della termodinamica per sistemi aperti e con considerazioni analoghe alle precedenti  $\Rightarrow dh = 0$ . Ne facciamo il differenziale:  $h(p, T) \rightarrow dh = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp$

e, considerando che c'è un  $dp \neq 0$ , troviamo che  $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = 0$ . Ovvero abbiamo confermato che  $h$  è funzione solo della temperatura e non della pressione.

In condizioni reali però  $dT \neq 0$  e se un gas espande si ottiene una variazione della temperatura (diminuzione) e quindi  $h = h(p, T)$ .

Possiamo rappresentare l'esperienza in un diagramma  $pT$  rappresentando esperienze successive con pressioni sempre più basse otteniamo un andamento inizialmente crescente e poi decrescente. Unendo i massimi troviamo la curva dove  $c_{JT} = 0$ .

In particolare, il **coefficiente di Joule-Thompson**:

$$C_{JT} = \left( \frac{\Delta T}{\Delta p} \right) \Big|_h = - \frac{\left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T}{c_p} \quad (1.31)$$

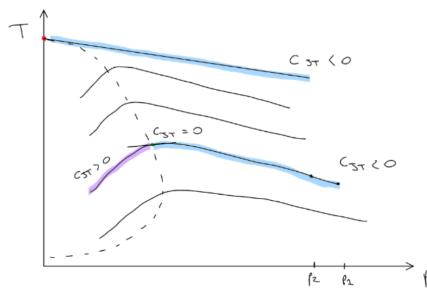


Figura 17: Esperienza Joule-Thompson sul  $pT$

Conviene leggerle dal dx verso sx (nell'esperienza andiamo da  $p$  maggiori a  $p$  minori).

Di solito, un gas che si espande si raffredda, ma questo vale nel tratto a sx del massimo. Esiste una temperatura in cui  $c_{JT} = 0$ , nota come **temperatura limite** o di inversione. A partire da questa il gas che si espande si riscalda sempre.

Sperimentalmente si misura un  $\Delta T / \Delta p$  e si ottiene un proporzionalità a  $\Delta p / T^2$  come:  $c_{JT} = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{\Delta p}{T^2} \cdot k \rightarrow \begin{cases} \text{se } k > 0, \Delta T > 0 \\ \text{se } k < 0, \Delta T < 0 \end{cases}$  (legge empirica).

### Calore specifico

$$c = \frac{dq}{dT} \quad (1.32)$$

Dipende dalla trasformazione in quanto  $dq$  non è differenziale esatto.

- Se è adiabatica  $dq = 0 \Rightarrow c = 0$
- Se è isoterma  $dT = 0$  ma  $dq = 0 \Rightarrow c = \pm\infty$

**Sistemi chiusi** Partendo dal primo principio della termodinamica e considerando una trasformazione reversibile (per cui  $dl = pdv$ ), otteniamo:  $dq = du + pdv$ . Sostituendo nel calore specifico otteniamo  $c = \frac{dq}{dT} = \frac{du}{dT} + p \frac{dv}{dT}$ . Quindi il differenziale esatto di  $u = u(T, v)$  e possiamo dividere per  $dT$  e sostituire nell'espressione del calore specifico, poi moltiplichiamo il tutto per  $dT$ :

$$dq = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[ p + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv \quad (1.33)$$

Se la trasformazione è isocora allora otteniamo il **calore specifico a volume costante**

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (1.34)$$

In queste condizioni vale che  $dq = c_v dT$  e quindi possiamo misurarlo come  $c_v = \frac{dq}{dT} \Big|_v = \frac{q}{\Delta T} \Big|_v$

Se la trasformazione è isoterma allora otteniamo il **calore specifico di dilatazione isoterma**

$$c_d = \left[ p + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \quad (1.35)$$

In queste condizioni vale che  $dq = c_d dv$  e allora possiamo misurarlo:  $c_d = \frac{dq}{dv} \Big|_T$ . Possibile solo nei passaggi di stato.

Quindi per i **sistemi chiusi** vale che:

$$dq = c_v dT + c_d dv \quad (1.36)$$

E il calore specifico possiamo esprimere come:

$$c = c_v + c_d \frac{dv}{dT} \quad (1.37)$$

**Sistemi aperti** Partiamo dal primo principio della termodinamica per sistemi aperti e supponendo la trasformazione reversibile ( $dl_f = -vdp$ ). Otteniamo che  $dq = dh - vdp$ . Allora sostituendo nella relazione del calore specifico otteniamo  $c = \frac{dq}{dT} = \frac{dh}{dT} - v \frac{dp}{dT}$ . Quindi possiamo fare il differenziale esatto di  $h = h(p, T)$  e dividere per  $dT$ . Poi sostituiamo nell'espressione del calore specifico e moltiplichiamo per  $dT$ , quindi otteniamo:

$$dq = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left[ \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] dp \quad (1.38)$$

Se la trasformazione è isobara allora otteniamo il **calore specifico a pressione costante**

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (1.39)$$

In queste condizioni vale che  $dq = c_p dT$  e quindi possiamo misurarlo come  $c_p = \frac{dq}{dT} \Big|_p = \frac{q}{\Delta T} \Big|_p$

Se la trasformazione è isoterma allora otteniamo il **calore specifico di comprimibilità isoterma**

$$c_c = \left[ \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - v \right] \quad (1.40)$$

In queste condizioni vale che  $dq = c_c dp$  e allora possiamo misurarlo:  $c_c = \frac{dq}{dp} \Big|_T$ . Possibile solo nei passaggi di stato.

Quindi per i **sistemi aperti** vale che:

$$dq = c_p dT + c_c dp \quad (1.41)$$

E il calore specifico possiamo esprimere come:

$$c = c_p + c_c \frac{dp}{dT} \quad (1.42)$$

### Equazioni di Maxwell

Introduciamo due nuove grandezze funzioni di stato:

- Energia libera di Gibbs  $e_u = u - Ts$
- Entalpia libera di Helmotz  $e_h = h - Ts$

Possiamo farne i differenziali esatti (considerando anche (1.12) e (1.13)) otteniamo:

- $de_u = -pdv - sdT$
- $de_h = vdp - sdT$

Nei passaggi di tasto (isotermobariche) abbiamo  $de_h = 0$ .

Per un'isotermaabbiamo  $pdv = -de_u \rightarrow \int_1^2 pdv = l_{21} = e_{u1} - e_{u2}$  quindi riconduciamo il calcolo del lavoro ad una variazione di una funzioni di stato.

Applicando il teorema di Swartz all'energia libera, entalpia libera, energia interna e entalpia otteniamo le quattro **equazioni di Maxwell**

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v &= -\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \\ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p &= -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \\ \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s &= -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s &= \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \end{aligned} \quad (1.43)$$

Cerchiamo delle espressioni analitiche per  $c_d$  e  $c_c$ . Dalla definizione di entropia  $ds = dq/T$  sostituiamo la definizione di calore (1.36). Poi possiamo farne il differenziale esatto  $ds = ds(T, v)$  e otteniamo:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \quad (1.44)$$

- Trasformazioni isocore  $c_v = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v T$
- Trasformazioni isoterme  $c_d = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T T$

Quindi dalla prima equazione di Maxwell:

$$c_d = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (1.45)$$

Nota l'equazione di stato possiamo calcolarlo analiticamente.

Dalla definizione di entropia  $ds = dq/T$  sostituiamo la definizione di calore (1.41). Poi possiamo farne il differenziale esatto  $ds = ds(T, p)$  e otteniamo:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \quad (1.46)$$

- Trasformazioni isobare  $c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$
- Trasformazioni isoterme  $c_c = T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$

Quindi dalla seconda equazione di Maxwell:

$$c_c = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (1.47)$$

Nota l'equazione di stato possiamo calcolarlo analiticamente.

In conclusione:

Sistemi chiusi	Sistemi aperti
$dq = c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$	$dq = c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$
$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv \quad (1.48)$	$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp \quad (1.49)$
$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$	$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$

### Relazioni tra calori specifici

Consideriamo l'ultima da (1.48) se la trasformazione è isocora abbiamo la pendenza dell'isocora sul piano  $Ts$ :

$$ds = \frac{c_v}{T} dT \Rightarrow \left. \frac{dT}{ds} \right|_v = \left. \frac{T}{c_v} \right|_v \quad (1.50)$$

Considerando l'ultima da (1.49) se la trasformazione è isobara otteniamo la pendenza dell'isobara sul piano  $Ts$ :

$$ds = \frac{c_p}{T} dT \Rightarrow \left. \frac{dT}{ds} \right|_p = \left. \frac{T}{c_p} \right|_p \quad (1.51)$$

Poiché  $c_p > c_v$  (lo dimostreremo) la pendenza dell'isobara è minore dell'isocora.

Considerando l'ultima da (1.49) esplicitiamo  $c_p$  e dall'ultima da (1.48) esplicitiamo  $c_v$ . Dalla loro differenza otteniamo:

$$c_p - c_v = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p T \frac{dp}{dT} + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v T \frac{dv}{dT} \quad (1.52)$$

Consideriamo il differenziale esatto di  $p = p(T, v)$  e dividiamo per  $dT$  allora sostituiamo in  $c_p - c_v$  e otteniamo:

$$c_p - c_v = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (1.53)$$

Avendo semplificato grazie al teorema dei differenziali esatti.

Oss: per i gas perfetti otteniamo  $pv = RT \rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v}$  e  $\left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2}$ . Quindi otteniamo

$$c_p - c_v = T \frac{R^2}{v^2} \cdot \frac{RT}{p^2} = R \Rightarrow c_p - c_v = R \quad (1.54)$$

Se è isoentropica dalle ultime di (1.49) e (1.48) possiamo esplicitare  $c_p$  e  $c_v$  e considerarne il rapporto:

$$\frac{c_p}{c_v} = - \frac{\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v} \cdot \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_s}{\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_s} = \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \quad (1.55)$$

Dove ho semplificato il  $\partial T$

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 (il prodotto dei 3 è  $-1$ ) .

Oss: nei gas perfetti:  $pv = RT \rightarrow \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2}$  e quindi per le trasformazioni **isoentropiche**

$$pv^k = \text{cost} \quad (1.56)$$

Facendone la derivata possiamo ricavare

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = -kp \frac{v^{k-1}}{v^k} = -k \frac{p}{v} \quad (1.57)$$

E allora:

$$\frac{c_p}{c_v} = + \frac{RT}{p^2} \cdot k \frac{p}{v} = \frac{RT}{pv} k = k \Rightarrow \frac{c_p}{c_v} = k \quad (1.58)$$

### Dipendenza di $c_v$ da $v$

Considerando la definizione di  $c_v$  (1.34) deriviamolo rispetto  $v$  a  $T$  costante e invertiamo l'ordine di integrazione. Quindi ricordando l'espressione di  $du$  per i sistemi chiusi (1.48) calcoliamo il  $\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$ , sostituiamo e otteniamo:

$$\left( \frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \quad (1.59)$$

### Dipendenza di $c_p$ da $p$

Considerando la definizione di  $c_p$  (1.39) deriviamolo rispetto  $p$  a  $T$  costante e invertiamo l'ordine di integrazione. Quindi ricordando l'espressione di  $dh$  per i sistemi chiusi (1.49) calcoliamo il  $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T$ , sostituiamo e otteniamo:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad (1.60)$$

## 1.15 Gas reali

DA COMPLETARE

### Equazione del virale

DA COMPLETARE

### Equazioni di Van der Waals

DA COMPLETARE

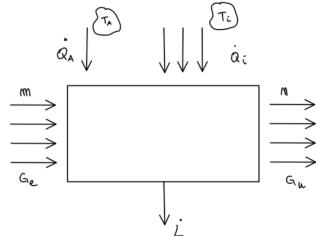
### Equazione di Dieterici

DA COMPLETARE

### Equazione di Bethelot

DA COMPLETARE

## 1.16 Teorema di Guoj-Stodola



Applicando il primo principio e considerando che  $\dot{Q} = \dot{Q}_A + \sum_{i=1}^m \dot{Q}_i$  possiamo applicare il secondo principio tenendo conto delle irreversibilità  $\frac{\dot{Q}}{T} = \Delta S - \Delta s_{ss}$ , otteniamo:

$$\dot{L} = \underbrace{\sum_i \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_A}{T_i}\right)}_{\dot{L}_{max}} + \sum G_e (h_e - T_A s_e + e_{ce} + e_{pe}) - \sum G_u (h_u - T_A s_u + e_{cu} + e_{pu}) - T_A \Delta s_s \quad (1.61)$$

Si osservi che il lavoro ottenibile per un sistema aperto è massimo quando non ci sono irreversibilità. Questo lavoro dipende dai calori scambiati con le sorgenti, dall'entalpia e dal termine  $T_A s$ .

## 1.17 Exergia

Nel caso di **sistemi chiusi** si torna alla macchina motrice di Watt (e Carnot se reversibili) e spariscono i termini legati alle correnti entranti/uscenti.  $\dot{L} = \sum_i \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_A}{T_i}\right)$ . In particolare, con una sola sorgente, abbiamo l'**exergia** del sistema chiuso

$$\dot{L}_{max} = \dot{Q}_l \left(1 - \frac{T_A}{T_i}\right) = \dot{E}_x \quad (1.62)$$

È il lavoro massimo ottenuto dal sistema chiuso che scambia calore con una sola sorgente Facciamo il diagramma dell'exergia per unità di calore scambiato in modulo, in funzione della temperatura  $T_1$  della sorgente, fissata la temperatura ambiente  $T_a$  in cui identifichiamo il ciclo diretto ( $\frac{|\dot{E}_x|}{|\dot{Q}_1|}$  aumenta verso la saturazione) e ciclo inverso ( $\frac{|\dot{E}_x|}{|\dot{Q}_1|}$  aumenta in maniera inversa).

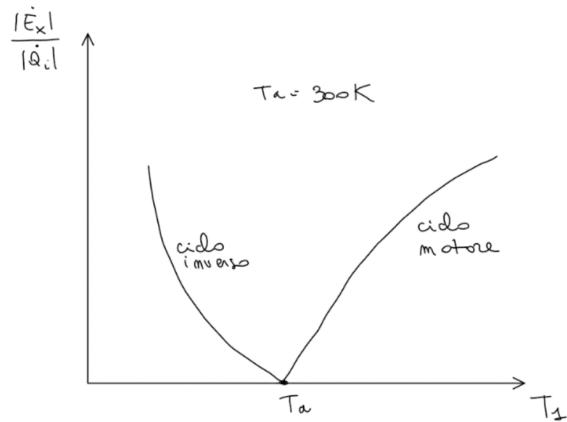


Figura 18: Diagramma dell'exergia per unità di calore

Per un **sistema aperto** che scambia calore con l'ambiente il termine  $\sum_i \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_A}{T_i}\right) = 0$  è nullo. Considerando una sola corrente entrante e una uscente e il regime stazionario ( $G_e = G_u = G$ ) otteniamo un certo  $\dot{L}_{\max}$  e possiamo dividere per la portata ottenendo la grandezza intensiva:

$$l_{\max} = (h_e - T_a s_e) - (h_u - T_a s_u) \quad (1.63)$$

Dove identifichiamo l'**exergia del sistema aperto**:

$$e_x = h - T_a s \quad (1.64)$$

Quindi il lavoro massimo che si può ottenere da un sistema aperto con portata di ingresso e di uscita e che scambia lavoro solo con l'ambiente è la differenza tra l'exergia di ingresso e quella di uscita  $l_{\max} = e_{xe} - e_{xu}$ .

**Oss:** l'exergia è un caso particolare dell'entalpia libera dove la temperatura è solo la temperatura ambiente  $T_A$ .

È una funzione di stato, definita a meno di una costante. Scegliamo come stato di riferimento l'ambiente, dove l'exergia è nulla: stato morto (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 solo con l'ambiente).

## Diagramma exergia-entalpia

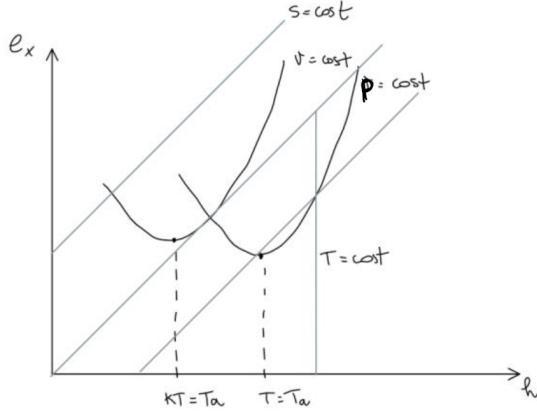


Figura 19: Diagramma exergia-entalpia

- *Isoentropiche*: sono rette a  $45^\circ$ ,  $(\frac{\partial e_x}{\partial h})_S = 1$
- *Isobare*:  $(\frac{\partial e_x}{\partial h})_p = 1 - T_a (\frac{\partial s}{\partial h})_p = 1 - \frac{T_a}{T}$ , quindi i due casi a seconda che  $T > T_A$  (pendenza positiva) e  $T < T_A$  (pendenza negativa)
- *Isoterme*: per tutti i gas perfetti sono isoentalpiche  $\Rightarrow$  rette verticali
- *Isocore*:  $(\frac{\partial e_x}{\partial h})_v = 1 \frac{T_a}{kT}$ . Se  $kT > T_a$  allora pendenza positiva, se  $kT = T_a$  allora pendenza zero, se  $kT < T_a$  allora pendenza negativa.

## 1.18 Trasformazioni termodinamiche

Per i gas perfetti le trasformazioni termodinamiche sono:

1.  $pv^k = \text{cost}$
  2.  $\frac{T}{p^{\frac{k-1}{k}}} = \text{cost}$
  3.  $Tv^{k-1} = \text{cost}$
- (3.)

Partiamo dall'espressione generale del  $ds$  per i sistemi chiusi :

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_v dv = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad (1.65)$$

Consideriamo una trasformazione isoentropica e supponiamo anche  $c_v = \text{cost} \rightarrow$  ipotesi di politropica, integriamo la relazione ed eliminiamo i logaritmi e ( $k = \frac{c_p}{c_v}$ ) otteniamo:

$$Tv^{\frac{c_p - c_v}{c_v}} = Tv^{k-1} = \text{cost} \quad (1.66)$$

(2.)

Partiamo dall'espressione generale del  $ds$  per i sistemi aperti :

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p dp = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \quad (1.67)$$

Consideriamo una trasformazione isoentropica e supponiamo anche  $c_p = \text{cost} \rightarrow$  ipotesi di politropica, integriamo la relazione ed eliminiamo i logaritmi e ( $k = \frac{c_p}{c_v}$ ) otteniamo:

$$\frac{T^{c_p}}{p^R} = \text{cost} \rightarrow \frac{T}{p^{\frac{R}{c_p}}} = \text{cost} \rightarrow \frac{T}{p^{\frac{c_p - c_v}{c_p}}} = \text{cost} \Rightarrow \frac{T}{p^{\frac{k-1}{k}}} = \text{cost} \quad (1.68)$$

(1.)

Consideriamo l'equazione dei gas perfetti e ne facciamo la derivata esplicitando  $dT = \frac{p}{R}dv + \frac{v}{R}dp$  allora lo sostituiamo in  $ds$  per i sistemi chiusi. Se la trasformazione è isoentropica, integriamo ed eliminiamo i logaritmi, allora otteniamo:

$$v^{c_p} \cdot p^{c_v} = \text{cost} \longrightarrow v^{\frac{c_p}{c_v}} \cdot p = \text{cost} \Rightarrow pv^k = \text{cost} \quad (1.69)$$

## 1.19 Miscele aria umida

## 1.20 Impianti frigoriferi

### Ciclo frigorifero a compressione di vapore

Consideriamo ammoniaca  $NH_3$ .

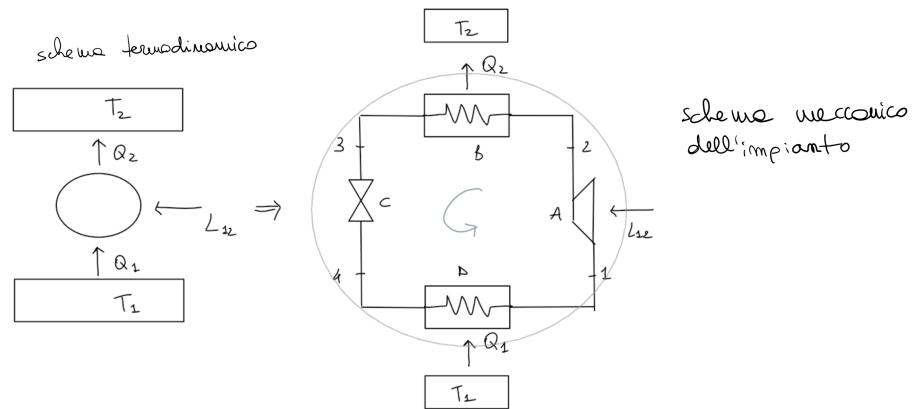


Figura 20: Ciclo frigorifero a compressione di vapore

- Compressione isoentropica
- L'inizio di 3-4 è solo raffreddamento, poi condensa
- Valvola di laminazione → irreversibile

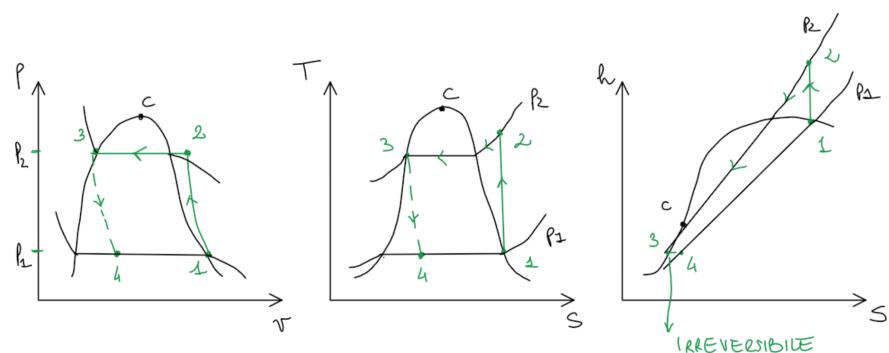


Figura 21: Ciclo frigorifero a compressione di vapore sui diagrammi

Possiamo vederla anche sul piano  $ph$ .

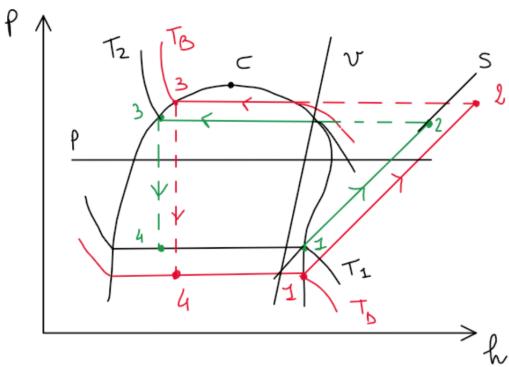


Figura 22: Ciclo frigorifero a compressione di vapore sui diagrammi

### Progettazione

Vogliamo la cella frigorifera a  $T_1 = -20^\circ$  con  $T_2 = T_a = 20^\circ$ . Dovremo avere la cella con fluido a temperature più basse (vaporizzatore) e il condensatore a temperature più alte dell'ambiente (cede calore). Quindi avremo il ciclo in **rosso**.

- $q_{14} = h_1 - h_4$ , calore sottratto durante la vaporizzazione a temperatura inferiore
- $l_{12} = h_2 - h_1$  lavoro speso ad ogni ciclo (compressore)
- $q_{23} = h_2 - h_3$  calore ceduto dal condensatore
- $\eta_f = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} = \frac{q_1}{l_{12}}$

### Ciclo con camera di separazione (Flash)

Spezziamo in due la fase di compressione ottenendo 3 livelli di pressione, sono necessarie due valvole di laminazione e due compressori. Si aggiunge una camera di separazione che prende il vapore saturo in testa ed esce con liquido saturo (va al vaporizzatore) e con il vapore vado a miscelarlo con il vapore compresso dal primo compressore (livello intermedio di pressione).

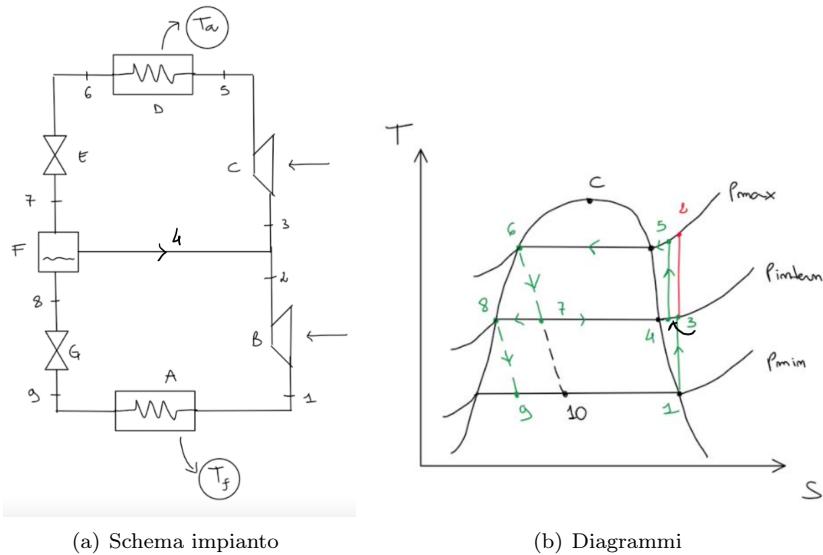


Figura 23: Ciclo frigorifero con camera di separazione

Oss. Con un solo compressore il ciclo sarebbe stato  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 6 \rightarrow 10$  si riduce il salto di temperatura e pressione (divergenza delle isobare a dx) nonché di entalpia e quindi il calore sottratto dal vaporizzatore è più piccolo. Allora aumenta il rendimento avendo ridotto l'effetto svantaggioso della vaporizzazione nella valvola.

### Frigorifero ad $H_2O$ con elettore

Si parla di ciclo di raffrescamento.

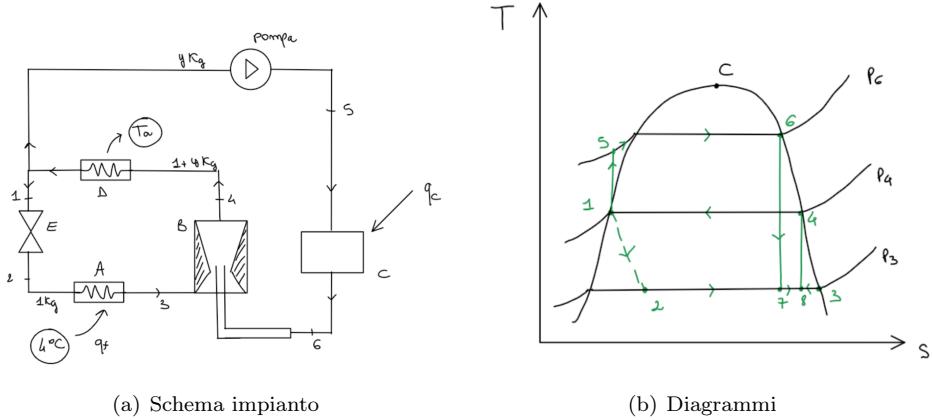


Figura 24: Ciclo frigorifero ad  $H_2O$

Il vapore in uscita dalla caldaia si espande isoentropicamente fino alla pressione inferiore (stato 7) poi si mescola con il vapore saturo 3 per dare lo stato 8 che viene compresso isoentropicamente nell'elettore fino allo stato 4 di vapore saturo secco.

Nella trasformazione 5 → 6 il fluido viene scaldato nella caldaia tramite il calore  $q_c$  proveniente dall'esterno e in 6 si ottiene vapore saturo secco alla pressione superiore,  $p_{\max}$ .

L'elettore non è un compressore ma è un tubo in cui facciamo entrare due fluidi a pressione diversa e per meccanismi termofluidodinamici aumenta la pressione.

Consuma meno potenza quindi il rendimento è elevato,

$$\eta = \frac{\dot{Q}_f}{\dot{Q}_c} = \frac{(h_3 - h_2)}{(h_6 - h_5)} \frac{1 \text{ kg}}{y \text{ kg}}$$

### Frigorifero ad aria

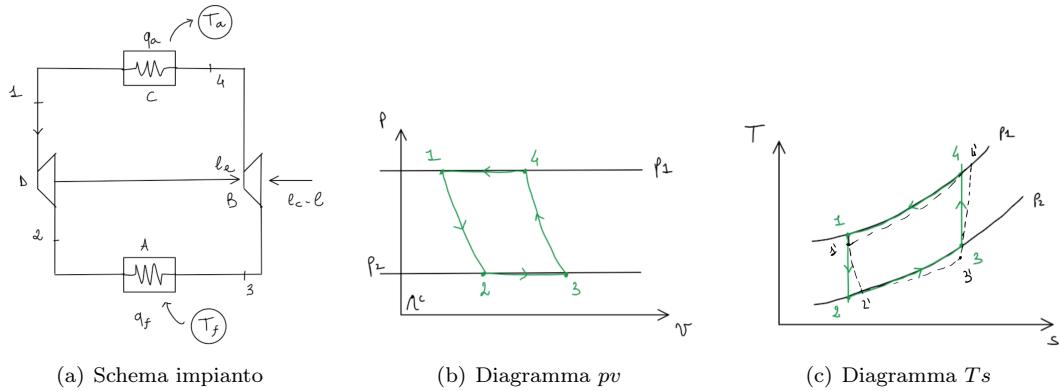


Figura 25: Ciclo frigorifero ad aria

È richiesto meno lavoro  $l_c - l_e$  dove  $l_e$  viene recuperato dall'espansore che va a sostituire la valvola di laminazione per sfruttare la pressione superiore dell'aria.

Su  $p_v$  1 → 2 e 3 → 4 sono adiabatiche reversibili (isoentropiche). Rendimento:

$$\eta = \frac{q_f}{l_c - l_e} = \frac{h_3 - h_2}{(h_4 - h_3) - (h_1 - h_2)} = \dots = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1} = \frac{1}{r_p^\alpha - 1} \quad (1.70)$$

## Impianti di aria condizionata per aerei

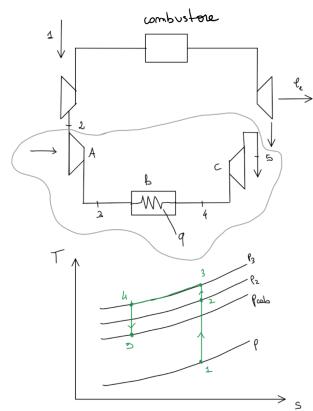


Figura 26: Impianto frigorifero per aerei

## **2 Tesine**

### 3 Indici

#### Elenco delle figure

1	Frigoriferi a effetto termoelettrico . . . . .	6
2	Macchina di Newcomen . . . . .	10
3	Macchina di Watt . . . . .	10
4	Macchina motrice termica . . . . .	11
5	Uguaglianza delle formulazioni Planck, Clausius . . . . .	11
6	Ciclo motore . . . . .	13
7	Ciclo motore . . . . .	14
8	Ciclo inverso . . . . .	14
9	Isobara . . . . .	15
10	Isobara . . . . .	15
11	Diagramma $pv$ . . . . .	16
12	Diagramma $pv$ delle sostanze . . . . .	16
13	Diagramma $pT$ delle sostanze . . . . .	17
14	Diagramma $pvT$ delle sostanze . . . . .	18
15	Diagramma $hs$ delle sostanze . . . . .	18
16	Diagramma $Ts$ delle sostanze . . . . .	19
17	Esperienza Joule-Thompson sul $pT$ . . . . .	21
18	Diagramma dell'exergia per unità di calore . . . . .	26
19	Diagramma exergia-entalpia . . . . .	27
20	Ciclo frigorifero a compressione di vapore . . . . .	28
21	Ciclo frigorifero a compressione di vapore sui diagrammi . . . . .	28
22	Ciclo frigorifero a compressione di vapore sui diagrammi . . . . .	29
23	Ciclo frigorifero con camera di separazione . . . . .	29
24	Ciclo frigorifero ad $H_2O$ . . . . .	30
25	Ciclo frigorifero ad aria . . . . .	30

## **Elenco delle tabelle**

# Elenco delle equazioni

1.1	Lavoro . . . . .	5
1.2	Primo principio della termodinamica . . . . .	6
1.3	Primo principio . . . . .	7
1.4	Primo principio in termini differenziali . . . . .	7
1.5	Primo principio per sistemi aperti . . . . .	7
1.6	Lavoro dell'espansore . . . . .	8
1.7	Lavoro del compressore . . . . .	8
1.8	Valvola di laminazione . . . . .	8
1.9	generalizzazione del 1° principio per i sistemi aperti . . . . .	9
1.11	Disuguaglianza di Clausius . . . . .	11
1.12	Energia interna in funzione dell'entropia . . . . .	12
1.13	Entalpia in funzione dell'entropia . . . . .	12
1.14	Sorgenti entropichei . . . . .	12
1.15	Sorgenti entropiche di seconda specie per i sistemi chiusi . . . . .	12
1.16	Sorgenti entropiche di seconda specie per i sistemi aperti . . . . .	12
1.17	Lavoro per sistemi aperti . . . . .	13
1.18	Lavoro per sistemi chiusi . . . . .	13
1.20	Calore specifico isobaro . . . . .	14
1.22	Volume specifico all'interno delle curve limite in funzione del titolo . . . . .	17
1.23	Equazione di Clapeyron . . . . .	18
1.24	Legge di stato dei gas perfetti . . . . .	19
1.28	Equazione differenziale del volume specifico . . . . .	20
1.34	Calore specifico a volume costante . . . . .	21
1.35	Calore specifico di dilatazione isotermica . . . . .	22
1.36	Calore per sistemi chiusi . . . . .	22
1.37	Calore specifico per sistemi chiusi . . . . .	22
1.39	Calore specifico a pressione costante . . . . .	22
1.40	Calore specifico di comprimibilità isotermica . . . . .	22
1.41	Calore per sistemi aperti . . . . .	22
1.42	Calore specifico per sistemi aperti . . . . .	22
1.43	Equazioni di Maxwell . . . . .	23
1.59	Relazione tra $c_v$ e $v$ . . . . .	24
1.60	Relazione tra $c_p$ e $p$ . . . . .	25
1.61	Teorema di Guoi-Stodola . . . . .	25
1.62	Exergia del sistema chiuso . . . . .	26
1.64	Exergia del sisitema aperto . . . . .	26
1.70	Rendimento frigorifero ad aria . . . . .	30

## **Indice analitico**

- Calore, 7
- Ciclo inverso, 11
  - frigorifero, 12
  - pompa di calore, 12
- Ciclo motore, 10
  - macchina di Carnot, 11
- Entropia, 9
  - sorgenti entropiche, 10
  - teorema dell'aumento di entropia, 9
- Lavoro, 4
- Primo principio, 4
  - trasf aperte in un sistema chiuso, 5
- Secondo principio, 7
  - equazioni, 9
  - equivALENZA, 8
- Termodinamica, 4