

Formulario fisica tecnica

Mastrofini Alessandro Volpato Rebecca

October 2021

Indice

1 Termodinamica	5
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	31
1.21 Impianti a liquefazione dei gas	32
Pictet	32
Linde	32
Claude	33
Impinto misto	33
1.22 Impianti inverso ad assorbimento	34
Electrolux	35
2 Tesine	36
3 Indici	37
Elenco delle figure	37
Elenco delle tabelle	38
Elenco delle equazioni	39
Indice analitico	40

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 si 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** θ_A è uguale alla **temperatura termodinamica** T_A . Fissando il punto triplo dell'acqua $T_T = 273,16\text{K}$ eliminiamo la costante incognita $\cancel{T} = 273,16_{\cancel{x_T}}$. 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 l 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: termocopie.

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.

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

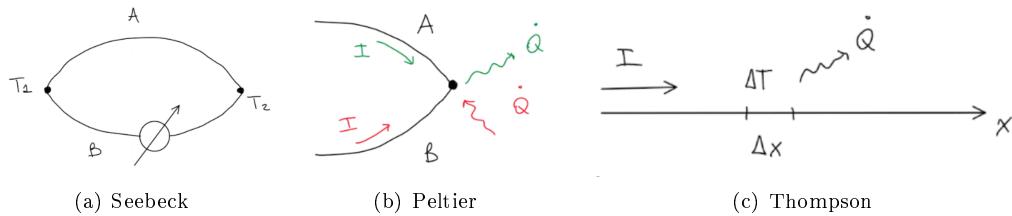


Figura 1: Frigoriferi a effetto termoelettrico

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:**

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

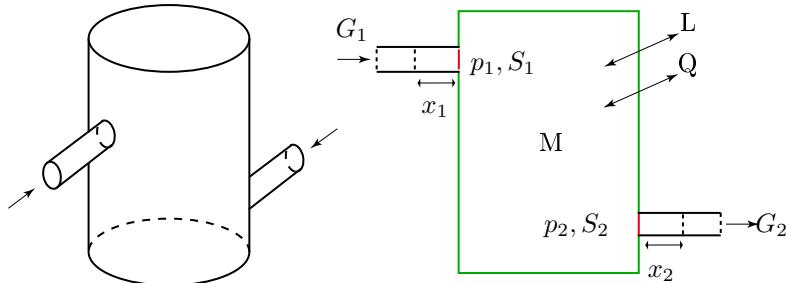
In termini differenziali:

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



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

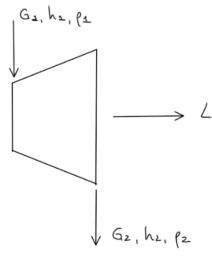
Dall'equazione del bilancio dell'energia entra in gioco una nuova grandezza funzione di stato: **Entalpia**: $h = u + pv$

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

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

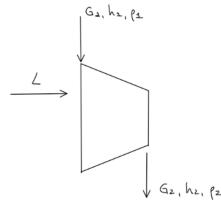
Il rendimento dell'espansore $\rho_e = \frac{l_{\text{reale}}}{l_{\text{ideale}}} = \frac{h_1 - h_2}{(h_1 - h_2)_s}$, ha come limite superiore 1 (reversibilità). Nel caso ideale ($q = 0$) consideriamo non ci siano cause di irreversibilità allora è una trasformazione adiabatica e reversibile \Rightarrow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

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

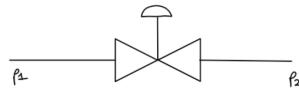


C'è un aumento di entalpia dovuto al fatto che viene fornito lavoro al fluido \Rightarrow aumento di pressione. $p_2 > p_1$.

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.



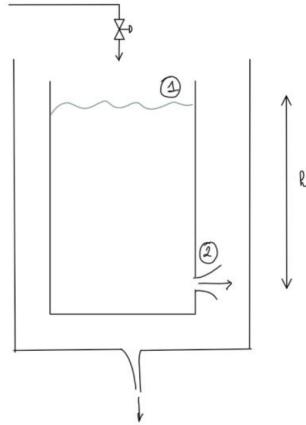
Allora dall'equazione del primo principio otteniamo

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

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

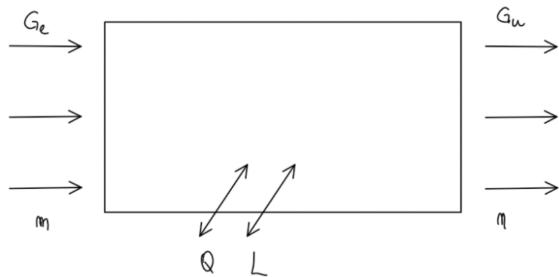
Riguarda la conversione dell'entalpia di un fluido in energia cinetica.



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:

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

Allora, applichiamo il primo principio della termodinamica considerando l'intervallo di tempo d'interesse (Δt), 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

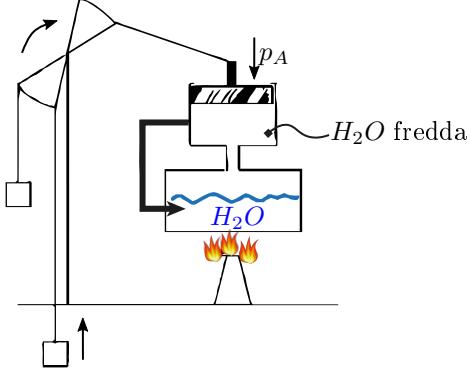
Definizione operativa: il calore si misura come il lavoro scambiato da un sistema in un'esperienza di Joule. Ovvero un sistema chiuso che compie una trasformazione ciclica.

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.

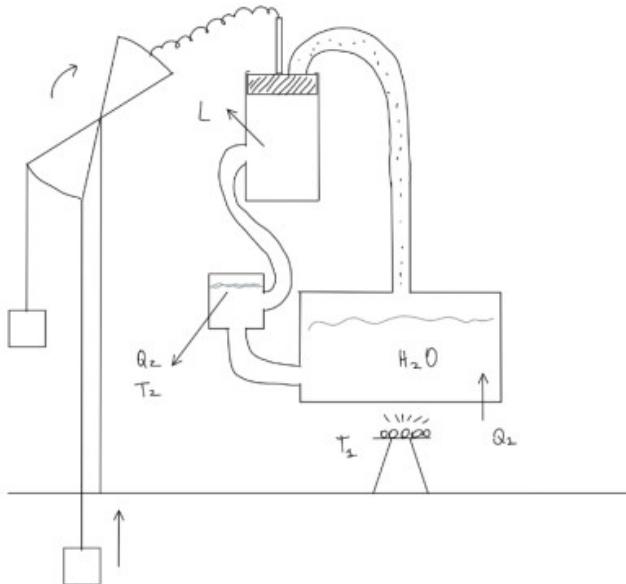
Formulazione di Clausius: E' impossibile che per un sistema chiuso che compie trasformazioni cicliche l'unico risultato sia la sottrazione di calore da una sorgente inferiore e la cessione di calore ad una sorgente superiore senza alcun effetto compensatorio.

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;

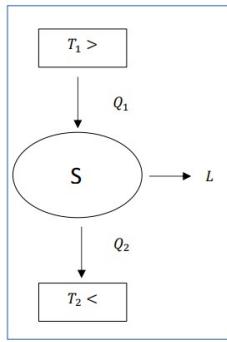
Figura 3: Macchina di Watt



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

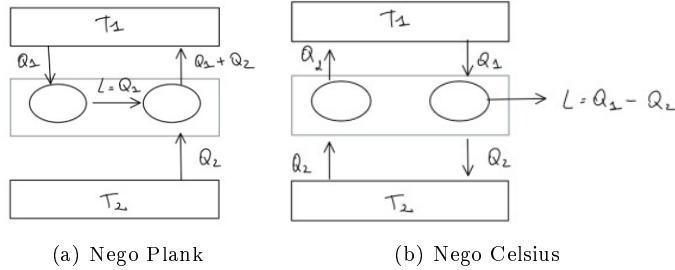


Figura 5: Uguaglianza delle formulazioni Planck, Clausius

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**

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

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 elettrochimici

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

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

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

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

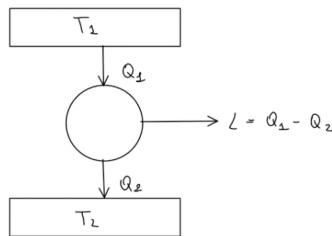


Figura 6: Ciclo motore

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).

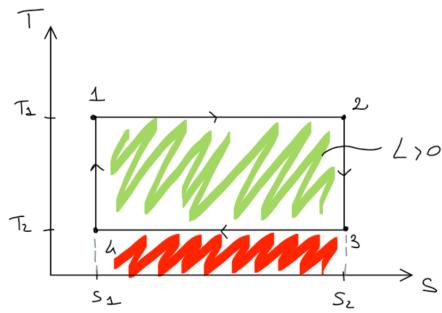


Figura 7: Ciclo motore

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

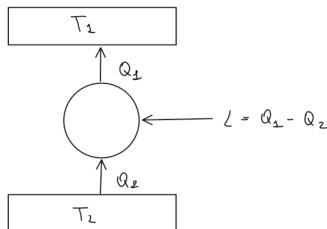


Figura 8: Ciclo inverso

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: $dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT = c_p dT = T ds$. Calore specifico isobaro:

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

Possiamo misurare le derivate parziali (sono quantità fisiche): $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p} > 0$
Oss: se $c_p \approx \text{cost} \implies$ la pendenza cresce con la temperatura T . Allora la curva isobara ha la concavità verso l'alto, \rightarrow curva crescente

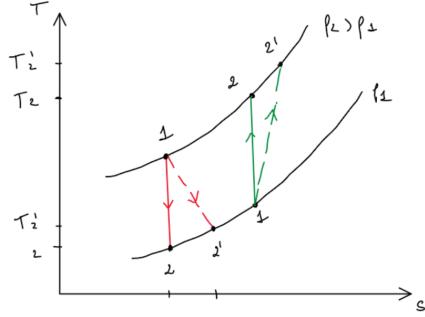


Figura 9: Isobara

- Espansore, in **rosso**, tratteggiata la trasformazione reale irreversibile in cui è presente Δs_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: $dh = (\frac{\partial h}{\partial s})_p ds = Tds \Rightarrow (\frac{\partial h}{\partial s})_p = T$. 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

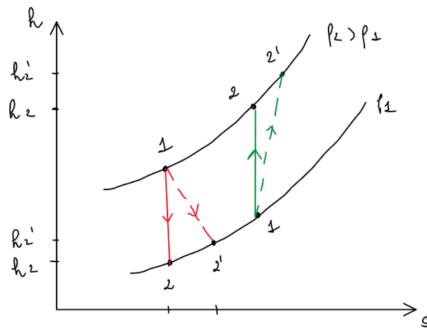


Figura 10: Isobara

- Espansore, in **rosso**, tratteggiata la trasformazione reale irreversibile in cui è presente Δs_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 $pv^n = \text{cost}$.

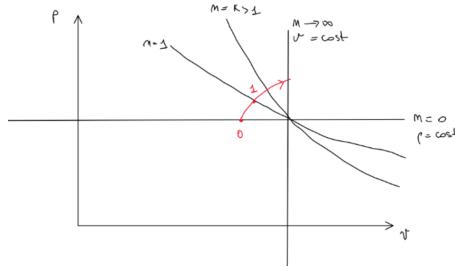


Figura 11: Diagramma pv

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

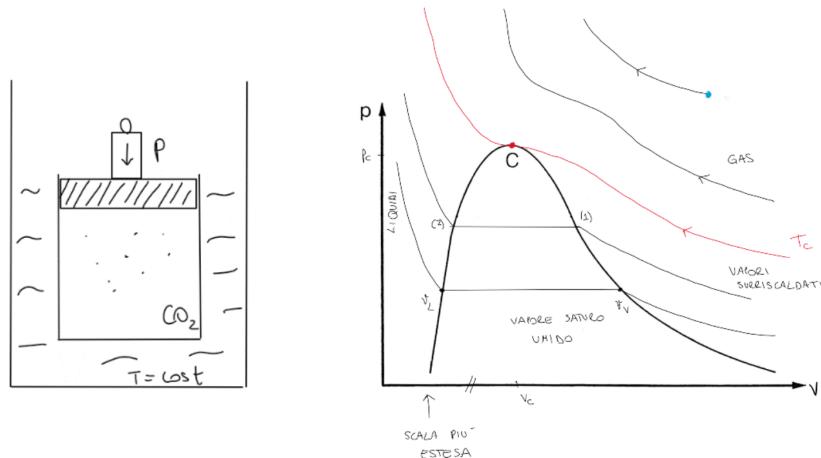


Figura 12: Diagramma pv delle sostanze

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

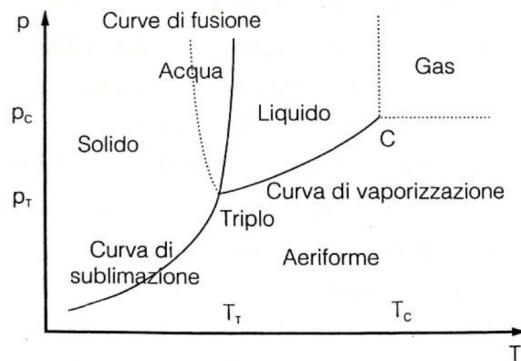


Figura 13: Diagramma pT delle sostanze

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.

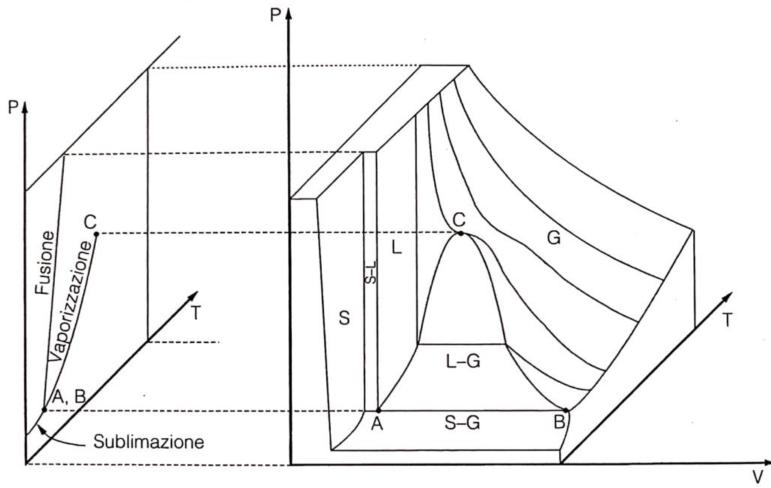


Figura 14: Diagramma pVT delle sostanze

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]

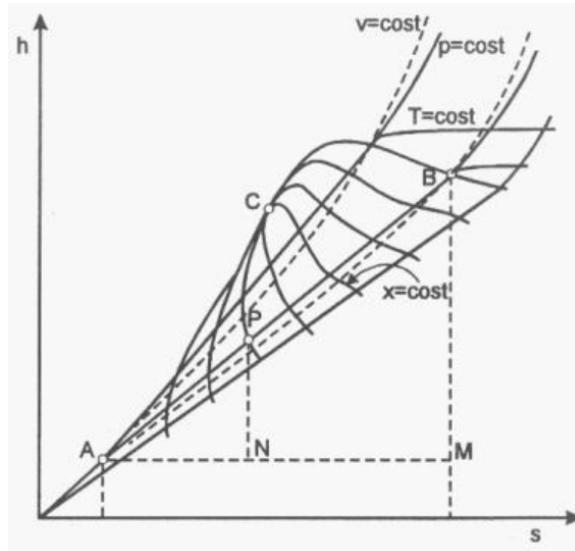


Figura 15: Diagramma hs delle sostanze

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

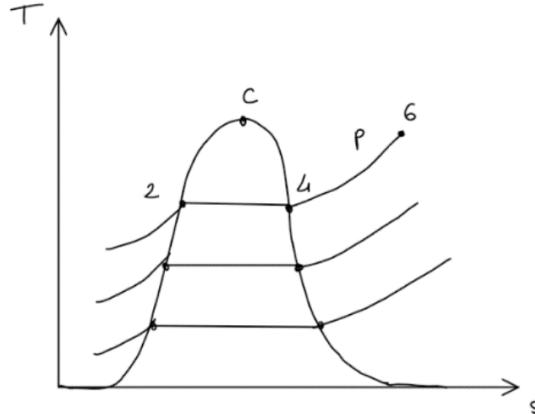


Figura 16: Diagramma Ts delle sostanze

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

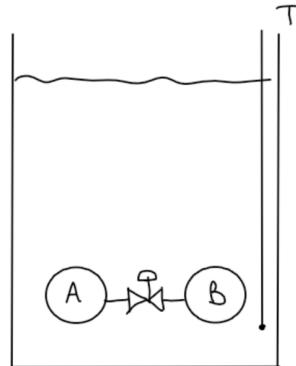
$$\begin{aligned} du &= c_v(T) dT \\ dh &= c_p(T) dT \end{aligned} \quad (1.29)$$

E possiamo trovare il **coefficiente di dilatazione isobara** β per i gas perfetti

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

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.

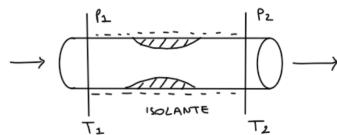


Quindi applichiamo il primo principio della termodinamica per sistemi chiusi:

- 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**:

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

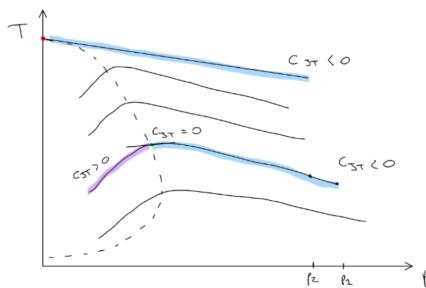


Figura 17: Esperienza Joule-Thompson sul pT

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 ∂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

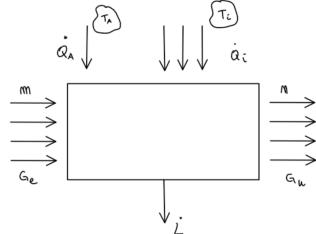
Equazione di Dieterici

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).

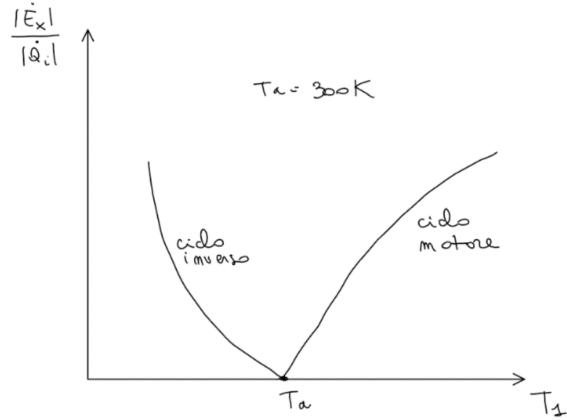


Figura 18: Diagramma dell'exergia per unità di calore

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

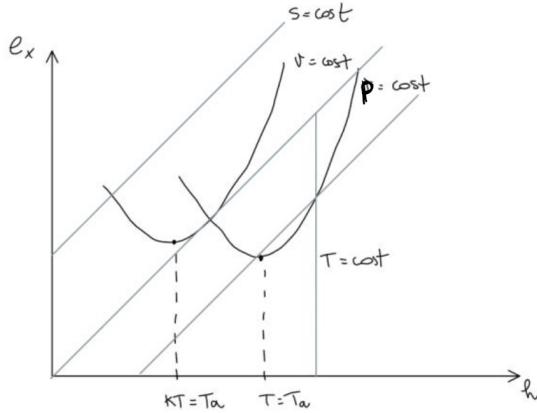


Figura 19: Diagramma exergia-entalpia

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

$$1. \quad pv^k = \text{cost}$$

$$2. \quad \frac{T}{p^{\frac{k-1}{k}}} = \text{cost}$$

$$3. \quad Tv^{k-1} = \text{cost}$$

(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 .

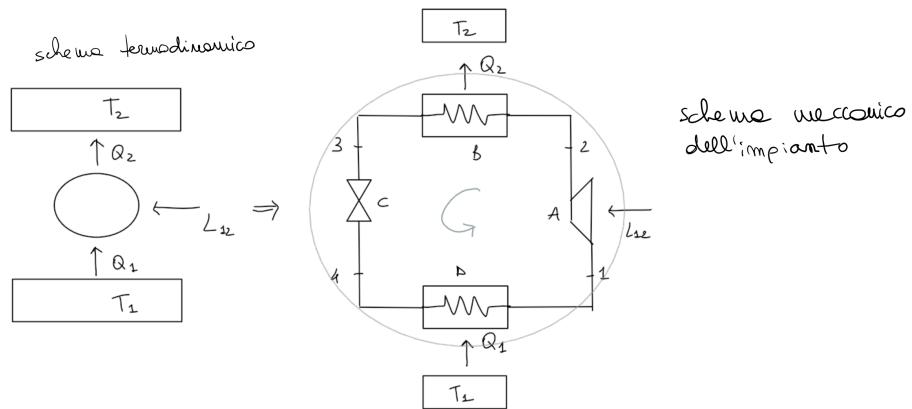


Figura 20: Ciclo frigorifero a compressione di vapore

- Compressione isoentropica
- L'inizio di 23 è solo raffreddamento, poi condensa
- Valvola di laminazione → irreversibile

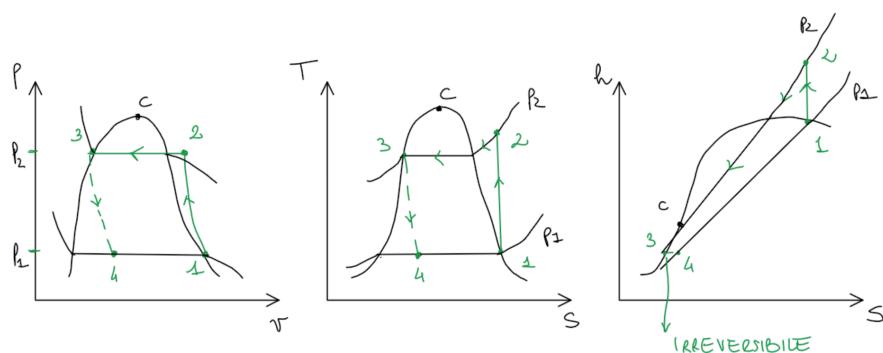


Figura 21: Ciclo frigorifero a compressione di vapore sui diagrammi

Possiamo vederla anche sul piano ph .

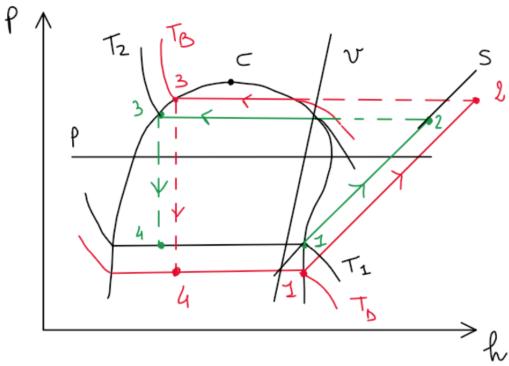


Figura 22: Ciclo frigorifero a compressione di vapore sui diagrammi

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).

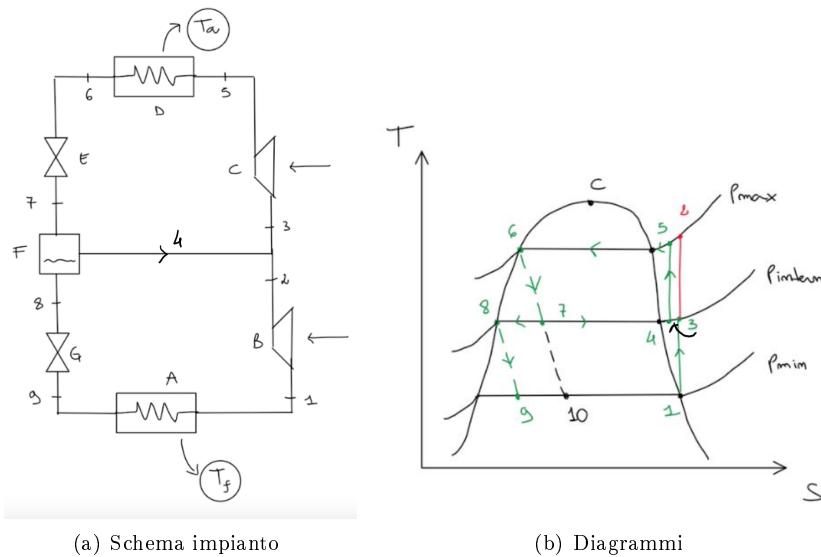


Figura 23: Ciclo frigorifero con camera di separazione

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 eiettore

Si parla di ciclo di raffrescamento.

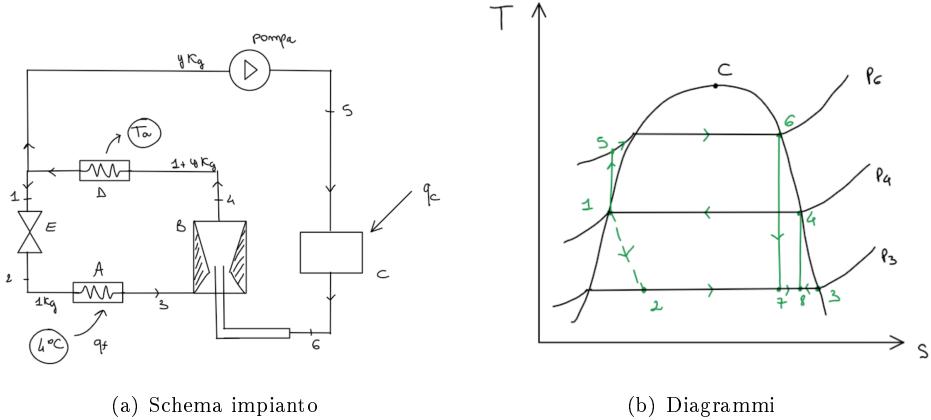


Figura 24: Ciclo frigorifero ad H_2O

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'eiettore 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'eiettore 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,

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

Frigorifero ad aria

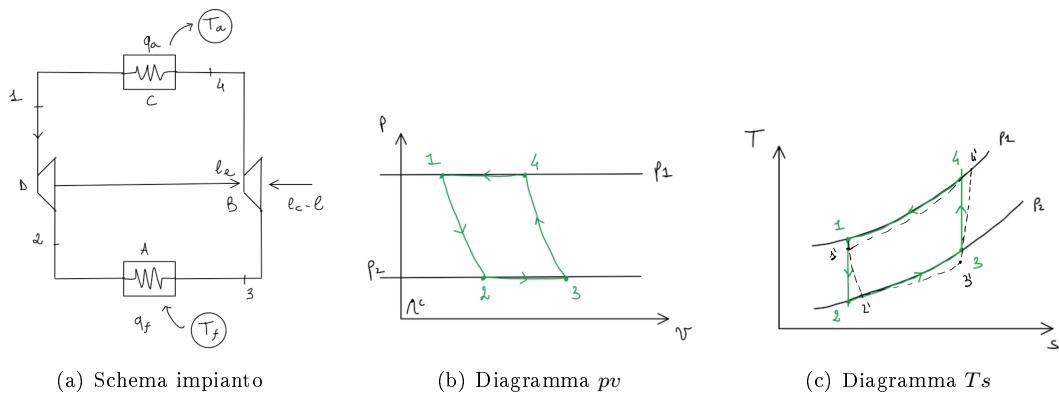


Figura 25: Ciclo frigorifero ad aria

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 pv 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

Prendiamo l'aria compressa dal compressore del motore (2) e comprimiamo ancora ma più finemente (altro compressore) quindi raffreddamento isobaro e poi espansione fino alla temperatura desiderata (espansore molto piccolo che permette di controllare finemente la pressione e scaricarla poi nella cabina dell'aereo con pressione e temperatura pari a quella interna alla cabina).

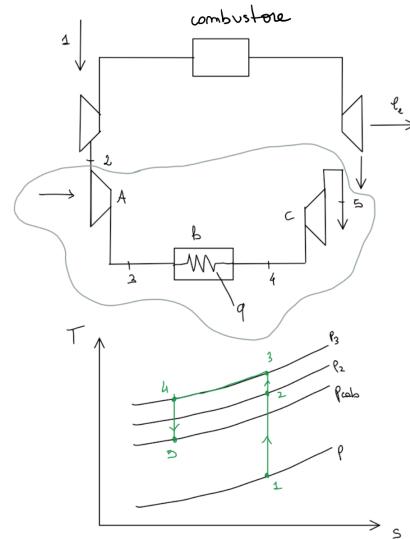


Figura 26: Impianto frigorifero per aerei

1.21 Impianti a liquefazione dei gas

Pictet

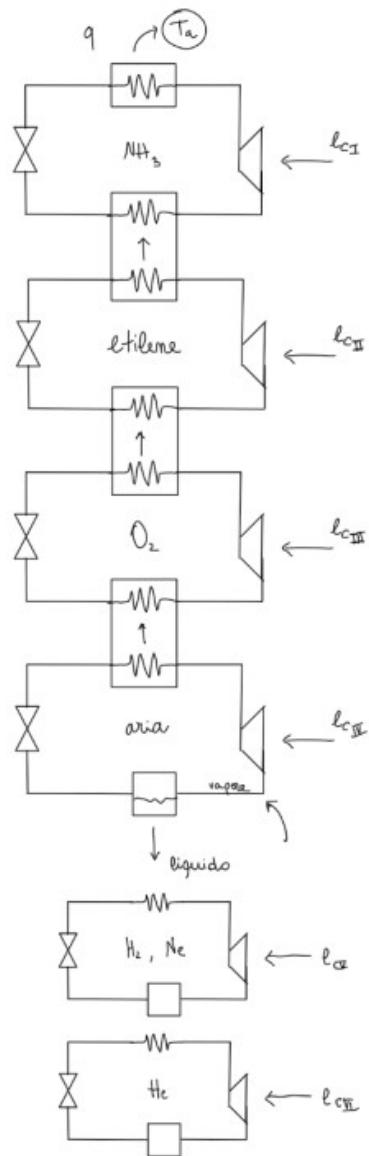


Figura 27: Cicli frigoriferi a compressione di vapore in serie

con questi quattro impianti in serie si riuscì ad ottenere l'aria liquida;

Linde

L'impianto di liquefazione di Linde viene utilizzato per la liquefazione dell'aria;

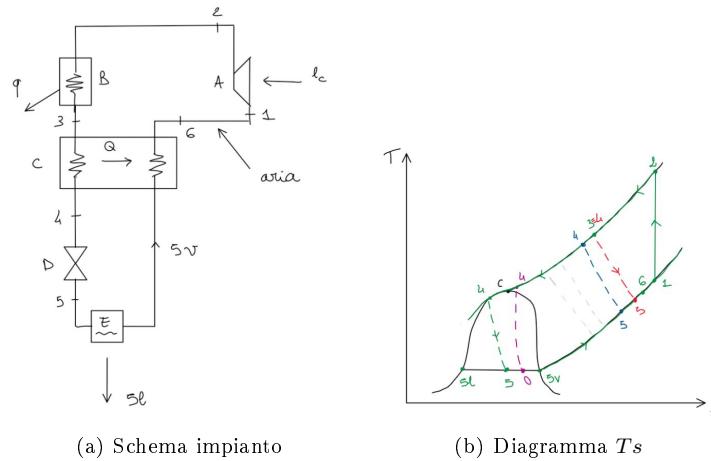


Figura 28: Impianto Liquefazione dell'aria

il punto 1 non è alla stessa temperatura del punto critico C, perché $T_C = -140C$ mentre il punto 1 lo consideriamo a temperatura ambiente $T_1 = 20C$. Nel transitorio (in rosso), cioè durante il primo giro, non c'è raffreddamento tra 3 e 4, quindi questi coincidono e l'espansione è fuori la curva. nei cicli successivi 4 si sposta sempre più in basso fino a che l'espansione in 5 entri dentro la curva. Il **regime stazionario** è rappresentato dalla curva in verde.

Claude

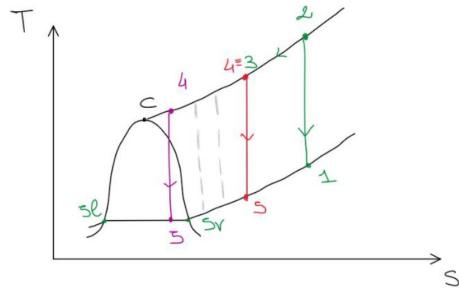


Figura 29: ciclo Claude

Si tratta di una modifica del ciclo Linde. La modifica consiste nel sostituire la valvola di laminazione con un espansore, quindi essendo la curva di raffreddamento più verticale, entra prima nelle curve limiti e il raffreddamento risulta più efficiente.

Impianto misto

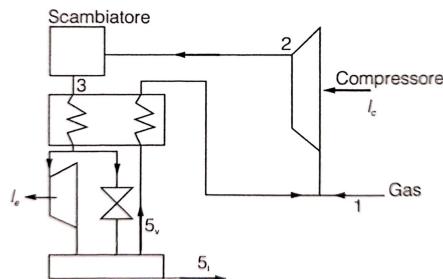


Figura 30: Impianto di liquefazione misto Linde-Claude

1.22 Impianti inverso ad assorbimento

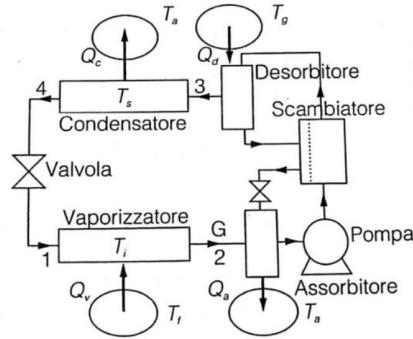


Figura 31: Impianto inverso ad assorbimento

La parte di sinistra dell'impianto è identica al ciclo frigorifero a compressione di vapore. La parte destra dell'impianto invece, sostituisce il compressore.

Nel lato sinistro dell'impianto si trova l'ammoniaca vapore che ha una grande capacità di essere assorbita dall'acqua. La valvola di laminazione nella parte destra dell'impianto è importante altrimenti il circuito non funziona, perché sopra è presente una pressione alta e sotto una pressione più bassa. la pompa comprime il liquido, va nel desorbitore dove viene scaldato e poi viene separato e l'acqua povera di ammoniaca passa nello scambiatore controcorrente.

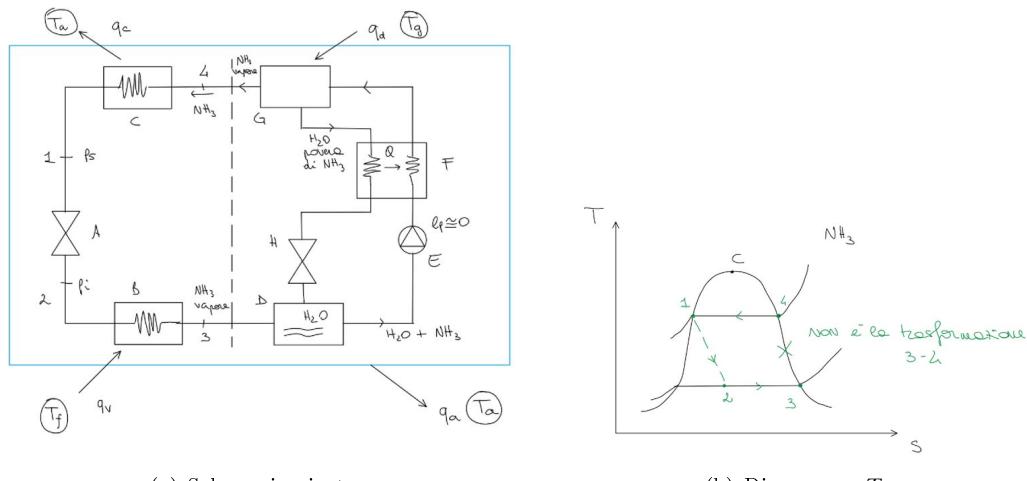


Figura 32: Impianto inverso

Nel *Ts* viene riportata solo la parte di sinistra in cui circola solo ammoniaca. la trasformazione 3-4 **NON** si può disegnare nel diagramma dell'*NH₃*.

Rendimento limite del ciclo frigorifero ad assorbimento:

$$\eta_{fa} = \frac{T_g - T_a}{T_g} \cdot \frac{T_f}{T_a - T_f} \quad (1.71)$$

Rendimento limite della pompa di calore ad assorbimento:

$$\eta_{pca} = 1 + \frac{T_g - T_a}{T_g} \cdot \frac{T_f}{T_a - T_f} \quad (1.72)$$

Electrolux

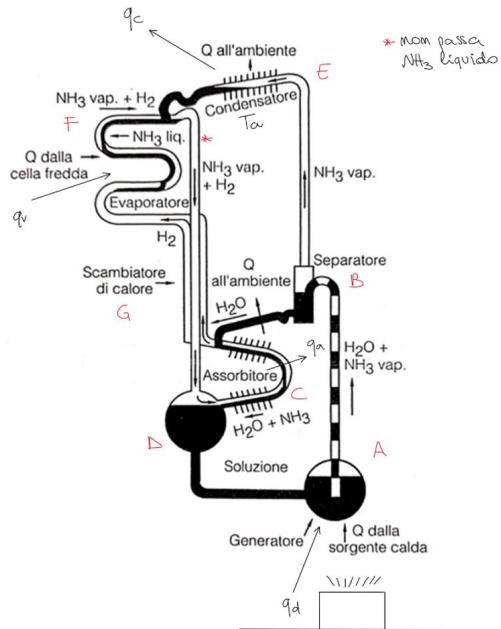


Figura 33: Frigorifero Electrolux

La camera di separazione in basso raccoglie l'acqua liquida e in alto si prende l'ammoniaca. sono presenti tre fluidi che danno origine a tre circuiti:

- Circuito dell'acqua: tra generatore, separatore e assorbitore
- Circuito dell'idrogeno: tra assorbitore ed evaporatore
- Circuito dell'ammoniaca: è presente ovunque, il suo movimento è dovuto alla differenza della sua pressione di vapore.

Dopo il condensatore l' NH_3 vapore scende nell'assorbitore spinto dall'idrogeno;

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
26	Impianto frigorifero per aerei	31
27	Cicli frigoriferi a compressione di vapore in serie	32
28	Impianto Liquefazione dell'aria	33
29	ciclo Claude	33
30	Impianto di liquefazione misto Linde-Claude	33
31	Impianto inverso ad assorbimento	34
32	Impianto inverso	34
33	Frigorifero Electrolux	35

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 isoterma	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 isoterma	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
1.71	Rendimento limite del ciclo frigorifero ad assorbimento	34
1.72	Rendimento limite della pompa di calore ad assorbimento	34

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