

CORSO DI FISICA TECNICA II

Elementi di termodinamica

Parte prima

Michele Bottarelli - Dipartimento di Architettura di Ferrara

michele.bottarelli@unife.it

“Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to it, it doesn't bother you anymore.”

- *Arnold Sommerfeld (German theoretical physicist circa 1950)*



PROGRAMMA

- Concetti fondamentali della termodinamica (sistemi, grandezze, trasformazioni)
- Primo principio della termodinamica (energia interna, entalpia, calore specifico)
- Gas perfetti e gas reali
- Secondo principio della termodinamica (rendimento, entropia, exergia)
- Cicli termodinamici diretti (*Brayton, Rankine, ...*) e inversi (frigorifero)
- Miscele di aria e vapor d'acqua
- Cenni di fluidodinamica (moto laminare e turbolento, circuiti idraulici)

BIBLIOGRAFIA

- Cengel, Termodinamica e trasmissione del calore - McGraw-Hill
- Cengel, Meccanica dei fluidi - McGraw-Hill

UNITA' DI MISURA FONDAMENTALI

*misura = numero + incertezza + unità di misura
(UNI 4546 1984)*

Grandezza fondamentale unità di misura	definizione
Lunghezza metro [m]	Il <i>metro</i> è la lunghezza pari a 1650763,73 lunghezze d'onda nel vuoto della radiazione corrispondente alla transizione tra i livelli $2p_{10}$ e $5d_5$ dell'atomo di cripto 86. (11° CGPM, 1960, ris. 6) [1]. il <i>metro</i> corrisponde alla distanza percorsa nel vuoto dalla luce in $1/299792458$ secondi [2].
Massa kilogrammo [kg]	il <i>kilogrammo</i> è l'unità di massa, esso è pari alla massa del prototipo internazionale del kilogrammo (3° CGPM, 1901, pag. 70 del resoconto) [1]. il <i>kilogrammo</i> è la massa uguale a quella del campione primario N.1, cilindro di platino-iridio conservato a Sèvres presso il B.I.P.M. (Bureau Internationale Poids et measures) [2]
Intervallo di tempo secondo [s]	il <i>secondo</i> è l'intervallo di tempo che corrisponde a 9192631770 cicli della radiazione corrispondente alla transizione tra i due livelli iperfini dello stato fondamentale dell'isotopo 133 del cesio. [1-2]
Intensità di corrente elettrica Ampere [A]	L'Ampere è l'intensità di corrente costante che, se mantenuta in due conduttori paralleli, rettilinei, di lunghezza infinita, di sezione circolare trascurabile e posti alla distanza di un metro l'uno dall'altro nel vuoto, produce tra i conduttori una forza eguale a 2×10^{-7} N per metro di lunghezza (CGPM, 1946, ris. 2 approvata dalla 9° CGPM, 1948).
Intervallo di temperatura Kelvin [K]	il <i>Kelvin</i> , unità di temperatura termodinamica, è la frazione $1/273.16$ della temperatura del punto triplo dell'acqua. (13° CGPM, 1967, ris. 4) [1]
Intensità luminosa Candela [cd]	dopo il XVI CGPM del 1979 la definizione di <i>candela</i> è: l'intensità luminosa, in una data direzione, di una sorgente che emette una radiazione monocromatica di frequenza $540 \cdot 10^{12}$ Hz e la cui intensità energetica in tale direzione è di $1/683$ W/sr [1-2]
Quantità di materia (sostanza?) Mole [mol]	la <i>mole</i> , è la quantità di sostanza di un sistema che contiene tante unità elementari quanti sono gli atomi contenuti in 0.012 kg di carbonio 12. Quando si usa la mole le unità elementari debbono essere specificate, esse possono essere: atomi, molecole, ioni, elettroni o altre particelle oppure raggruppamenti specificati di tali particelle (14° CGPM, 1971, ris. 3) [1]

Fonti:

[1] Allegato al DPR 12.08.82 n. 802

[2] NIST Guide for the Use of the International System of Units (SI) – 1995

multipli e sottomultipli	prefissi	simboli
10^{18}	Exa	E
10^{15}	Peta	P
10^{12}	Tera	T
10^9	Giga	G
10^6	Mega	M
10^3	Kilo	k
10^2	Etto	h
10^1	Deca	da
10^{-1}	Deci	d
10^{-2}	Centi	c
10^{-3}	Milli	m
10^{-6}	Micro	μ
10^{-9}	Nano	n
10^{-12}	Pico	p
10^{-15}	Femto	f
10^{-18}	Atto	a

UNITA' DI MISURA DERIVATE

Grandezza fisica	unità di misura	simbolo	Equivalenza
Superficie	metro quadrato	m ²	
Volume	metro cubo	m ³	
Frequenza	Hertz	Hz	1/s
Numero d'onde	1 per metro	m ⁻¹	
Velocità	metro per secondo	m/s	
Accelerazione	metro per secondo quadrato	m/ s ²	
Velocità angolare	radiante per secondo	r/s	
Accelerazione angolare	radiante per secondo quadrato	r/ s ²	
Massa volumica	kilogrammo per metro cubo	kg/ m ³	
Forza	Newton	N	kg m / s ²
Pressione	Pascal	Pa	kg /(m s ²)
Viscosità dinamica	Newton secondo per metro quadrato	N s/ m ²	kg /(m s)
Viscosità cinematica	metro quadrato per secondo	m ² /s	
Energia, lavoro	Joule	J	kg m ² / s ²
Potenza	Watt	W	kg m ² / s ³
Entropia	Joule per Kelvin	J/K	kg m ² /(s ² K)
calore specifico	Joule per kilogrammo Kelvin	J/(kg K)	m ² /(s ² K)
Conduttività termica	Watt per metro Kelvin	W/(m K)	kg m/(s ³ K)
carica elettrica	Coulomb	C	
Tensione elettrica	Volt	V	
Campo elettrico	Volt per metro	V/m	
Capacità elettrica	Farad	F	
Permittività	Farad per metro	F/m	
Resistenza elettrica	Ohm	Ω	
Induzione magnetica	Tesla	T	
flusso induzione magnet.	Weber	Wb	
Campo magnetico	Ampere per metro	A/m	
forza magnetomotrice	Ampere	A	
Induttanza	Henry	H	
Permeabilità	Henry per metro	H/m	
flusso luminoso	lumen	lm	
Luminanza	candela per metro quadro	cd/m ²	
Illuminamento	lux	lx	
Intensità energetica	Watt per steradiante	W/sr	

$$1kg_f = 9,80665N$$

$$1Pa = \frac{1N}{1m^2} \cdot \frac{m}{m} = \frac{1J}{1m^3}$$

$$1bar = 10^5 Pa$$

$$1atm = 101325Pa = 101,325kPa$$

$$1J = 1N \cdot 1m$$

$$1kW = \frac{1kJ}{1s}$$

$$1kWh = \frac{1kJ}{1s} \cdot 3600s = 3600kJ$$

APPROCCI TERMODINAMICI

La TERMODINAMICA è la scienza che studia le trasformazioni di un sistema termodinamico conseguenti a scambi di energia, sotto forma di Calore e Lavoro.

La TERMODINAMICA CLASSICA adotta un approccio macroscopico

La TERMODINAMICA STATISTICA adotta un approccio microscopico

La termodinamica classica si basa su alcuni *PRINCIPI* indimostrabili e innegabili “*ad oggi*”. Laddove una macchina negasse ad esempio il principio della conservazione dell’energia, si avrebbe un moto perpetuo di 1^a specie.

UNIVERSO = SISTEMA + AMBIENTE

SISTEMA TERMODINAMICO

E' una regione dello spazio delimitata da una superficie reale o virtuale.

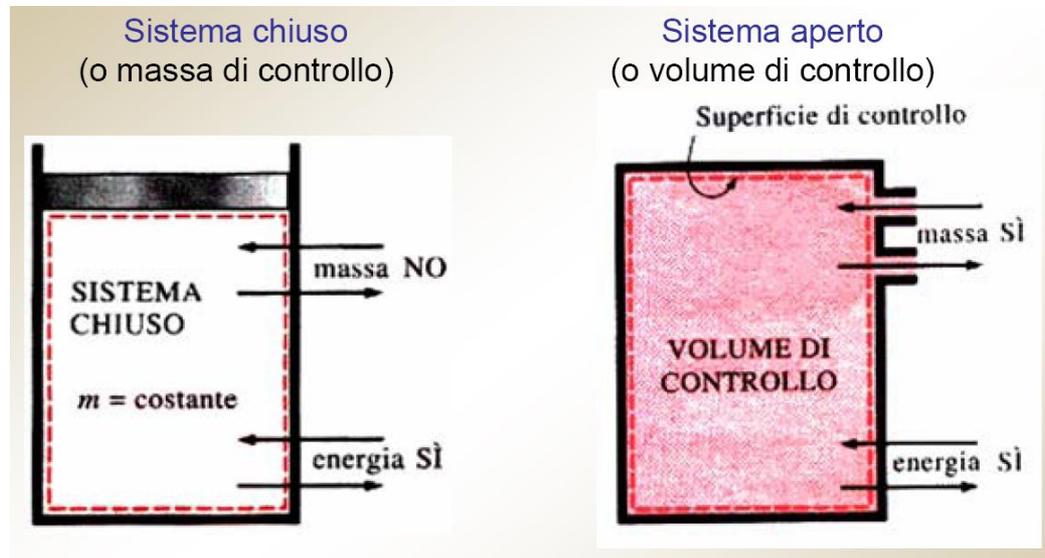
Un sistema si dice:

CHIUSO, se non c'è scambio di materia attraverso il contorno (*sistema a massa di controllo*)

APERTO, se c'è scambio di materia attraverso il contorno (*sistema a volume di controllo*)

ADIABATICO, se non c'è scambio di calore attraverso il contorno

ISOLATO, se non c'è scambio di energia e di massa attraverso il contorno



Un sistema ISOLATO non ha interazioni con l'ambiente

PROPRIETA' DI UN SISTEMA TERMODINAMICO

Sono le grandezze che ne definiscono le caratteristiche in termini fisici, energetici, ...

<i>T - temperatura</i>	<i>E_c - energia cinetica</i>	<i>L - lavoro</i>
<i>p - pressione</i>	<i>E_p - energia potenziale</i>	<i>Q - quantità di calore</i>
<i>V - volume</i>	<i>U - energia interna</i>	<i>λ - conduttività termica</i>
<i>m - massa</i>	<i>H - entalpia</i>	<i>M - massa molare</i>
<i>ρ - densità</i>	<i>S - entropia</i>	<i>...</i>

Proprietà intensive: non dipendono dalla dimensione del sistema (T, p, ...)

Proprietà estensive: dipendono dalla dimensione del sistema (m, E, V, ...)

Proprietà specifiche: sono le proprietà estensive “rese” intensive (E/m, V/m, ρ, ...)

EQUILIBRIO DI UN SISTEMA TERMODINAMICO

Un sistema termodinamico è in equilibrio quando sono verificati tutti gli equilibri:

meccanico

termico

chimico

elettrico

...

Un sistema *semplicemente comprimibile* è univocamente definito attraverso due proprietà intensive indipendenti:

Regola di GIBBS o delle fasi $\rightarrow N = C + 2 - F$

dove:

N = numero di proprietà necessarie alla definizione dello stato termodinamico

C = numero di componenti del sistema (1 = sostanza pura, >1 = miscela)

F = numero delle fasi

Per una sostanza pura (C=1) e omogenea (F=1), lo stato termodinamico è univocamente individuato da due sole proprietà intensive indipendenti (N=2).

Si parla di COORDINATE TERMODINAMICHE

TRASFORMAZIONI DI UN SISTEMA TERMODINAMICO

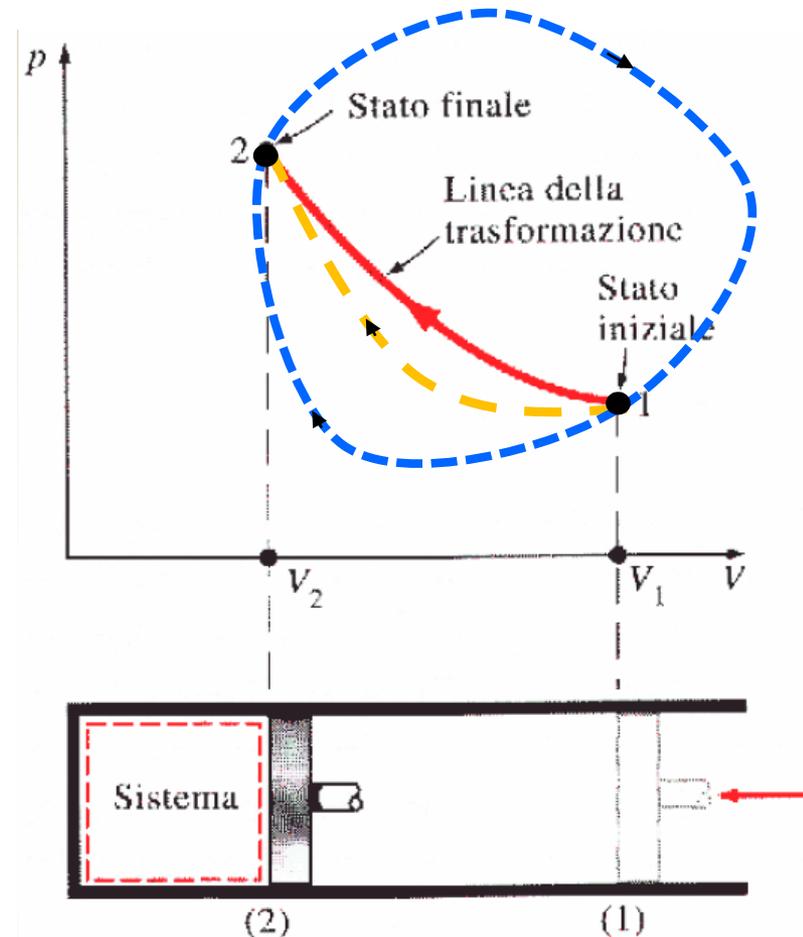
Sono le sequenze di stati termodinamici assunti da un sistema, per passare da uno stato iniziale ad uno finale.

Le trasformazioni possono essere:

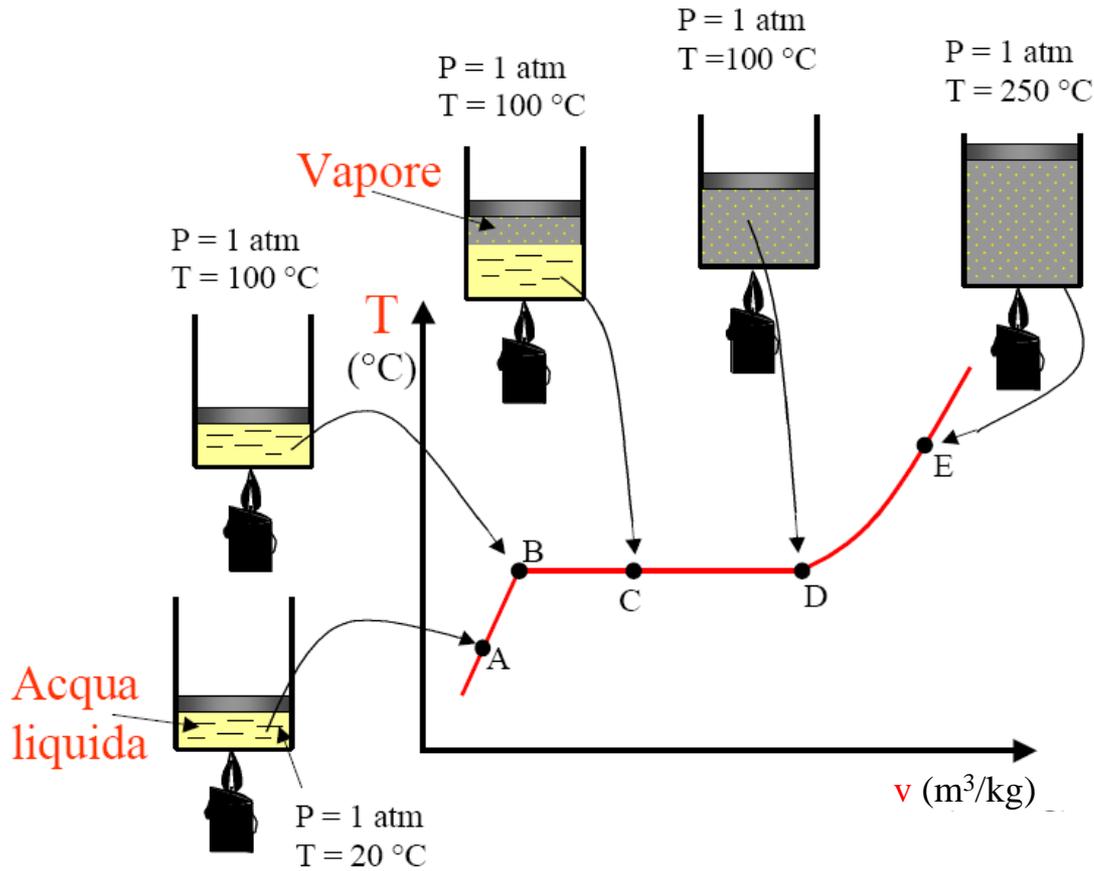
- reversibili
- irreversibili
- cicliche

Alcune sono di riferimento:

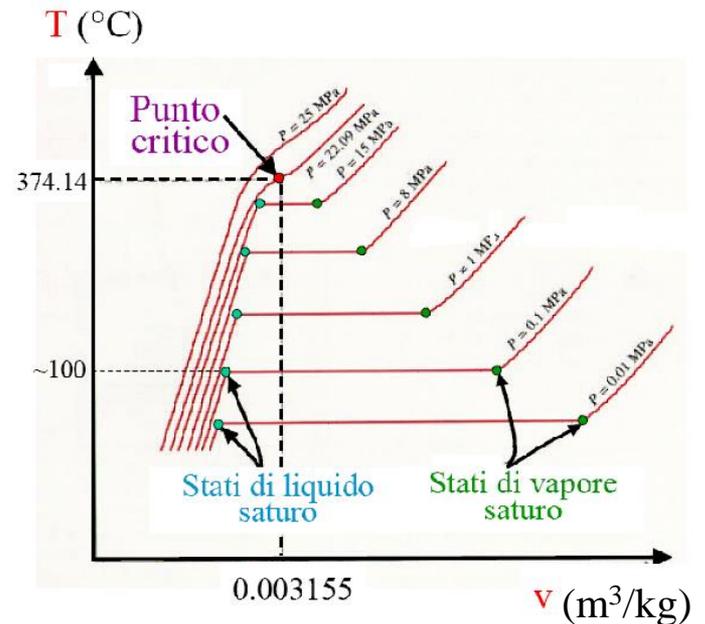
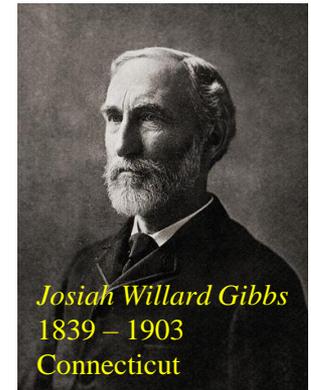
- isobara, $p = \text{cost}$
- isoterma, $T = \text{cost}$
- isocora, $v = \text{cost}$
- adiabatica, $q = 0$
- isoentalpica, $\Delta h = 0$
- isoentropica, $\Delta s = 0$



CAMBIAMENTI DI FASE

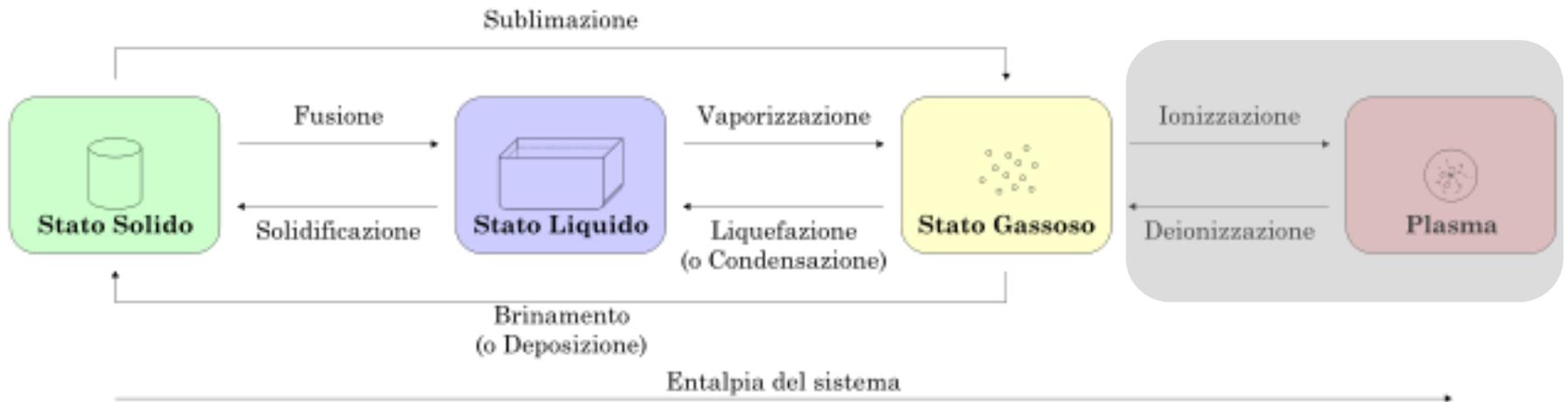
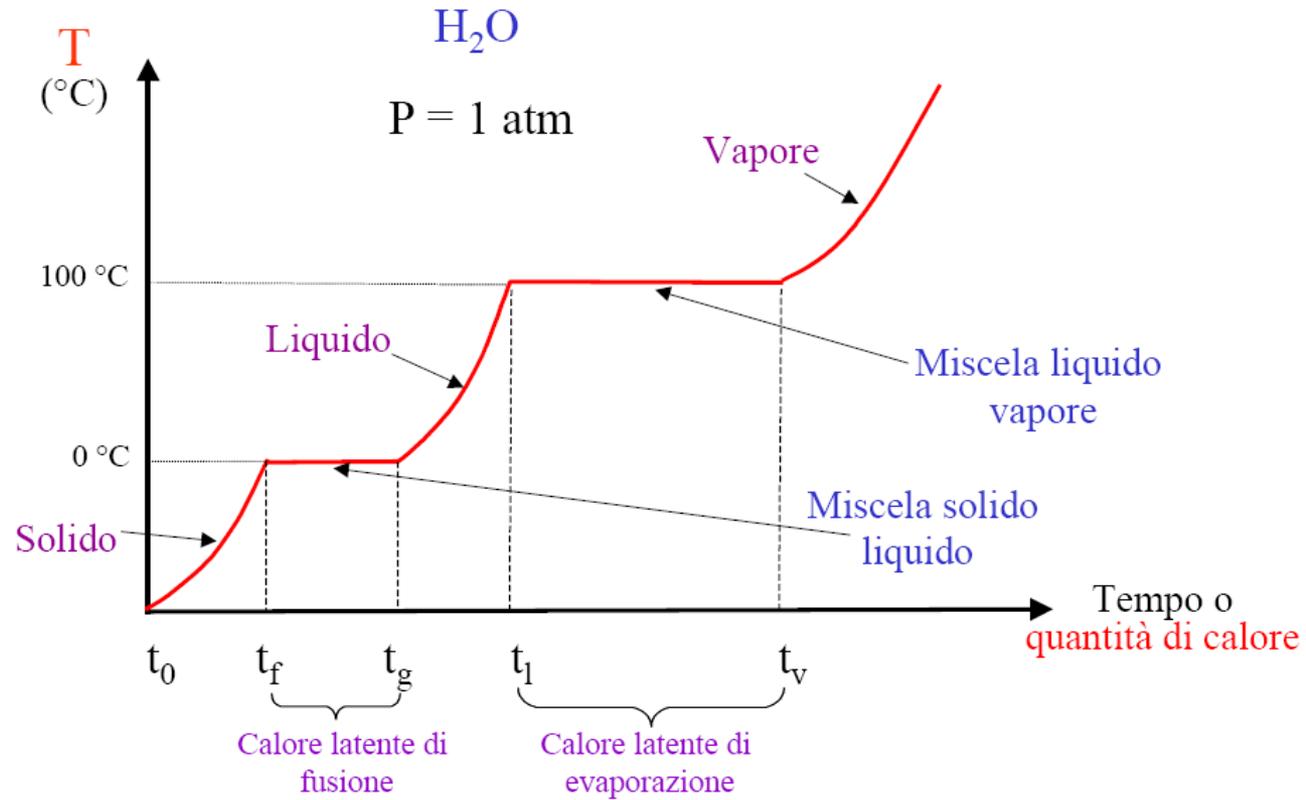


$$N = C + 2 - F$$

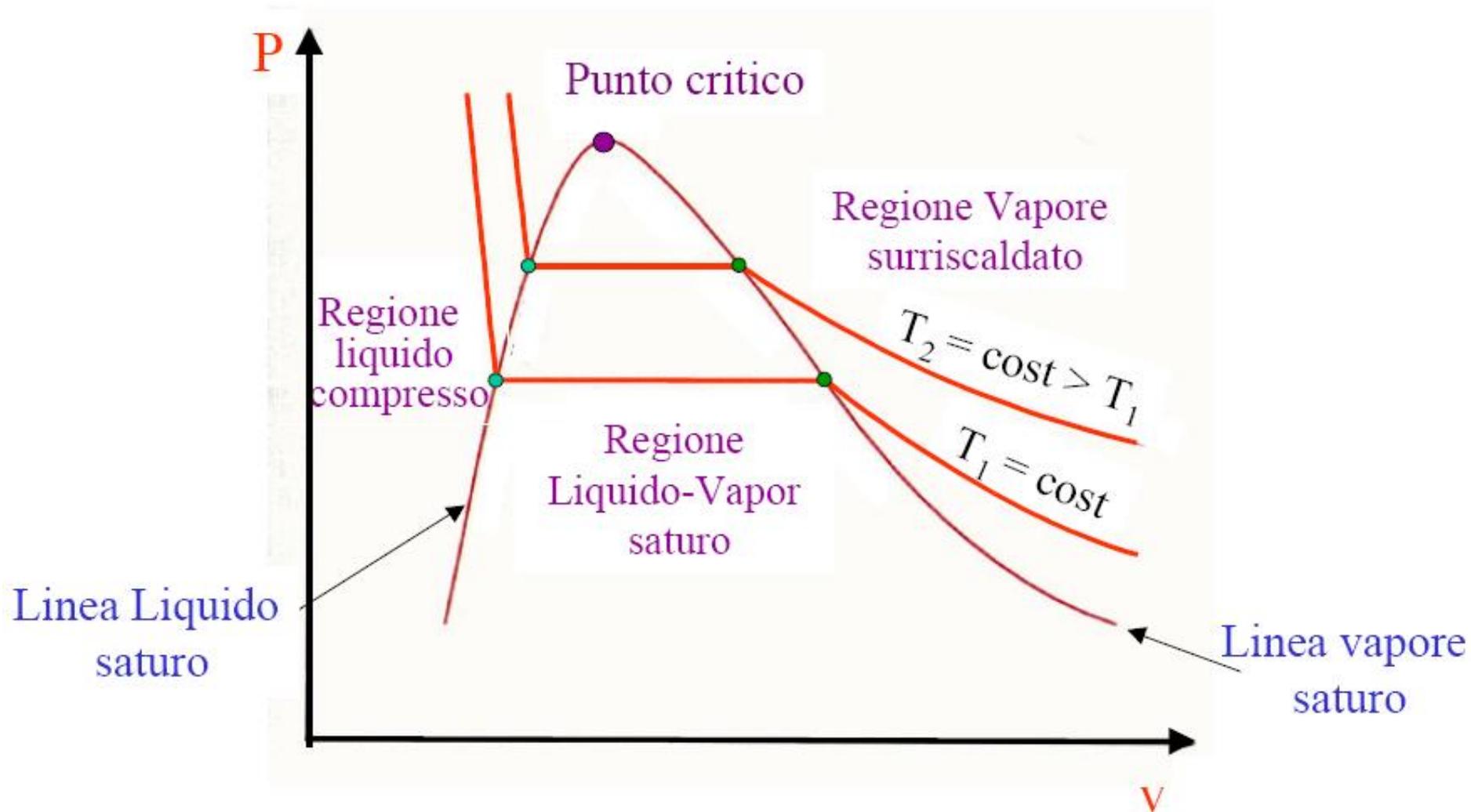


CAMBIAMENTI DI FASE

$$N = C + 2 - F$$



Piano di Clapeyron e grafico di Andrews



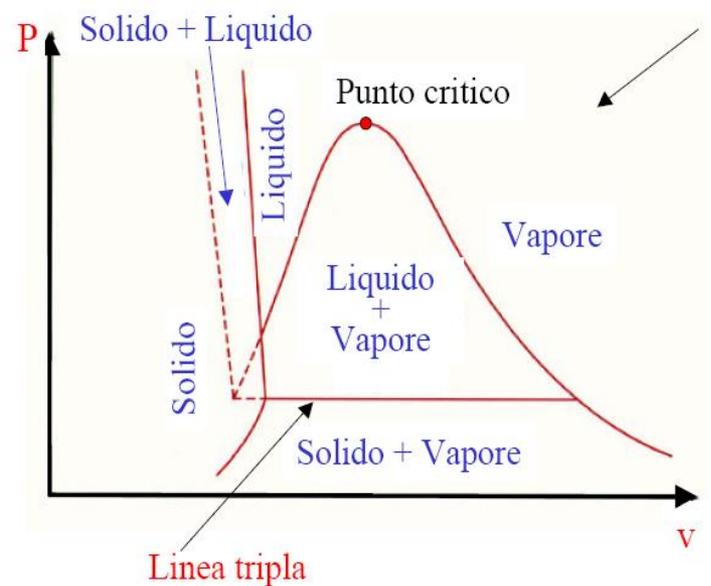
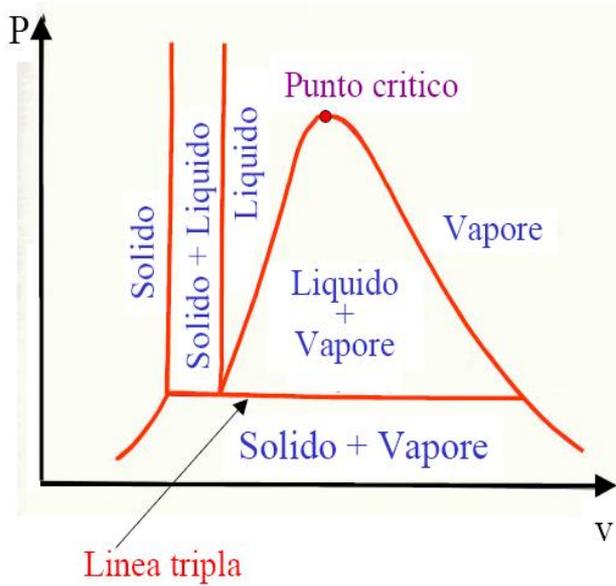
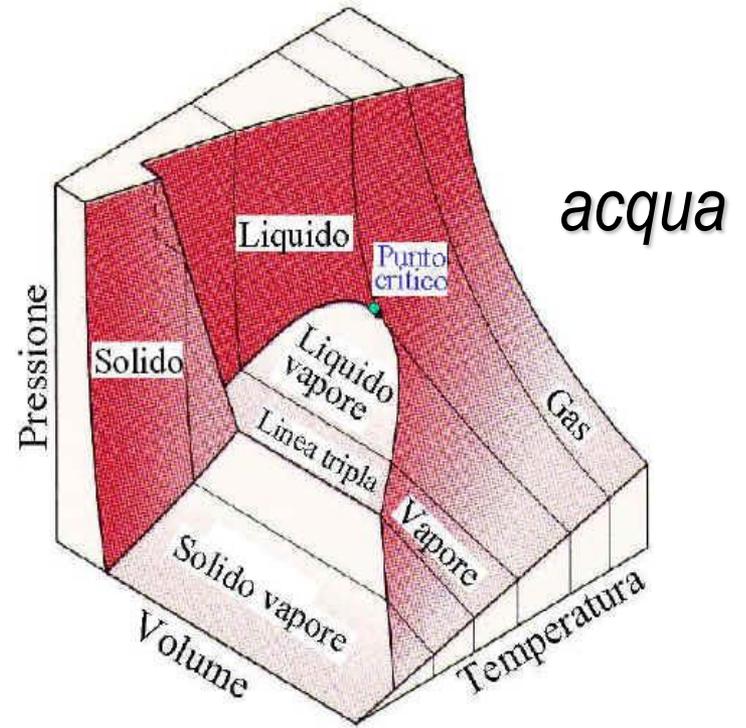
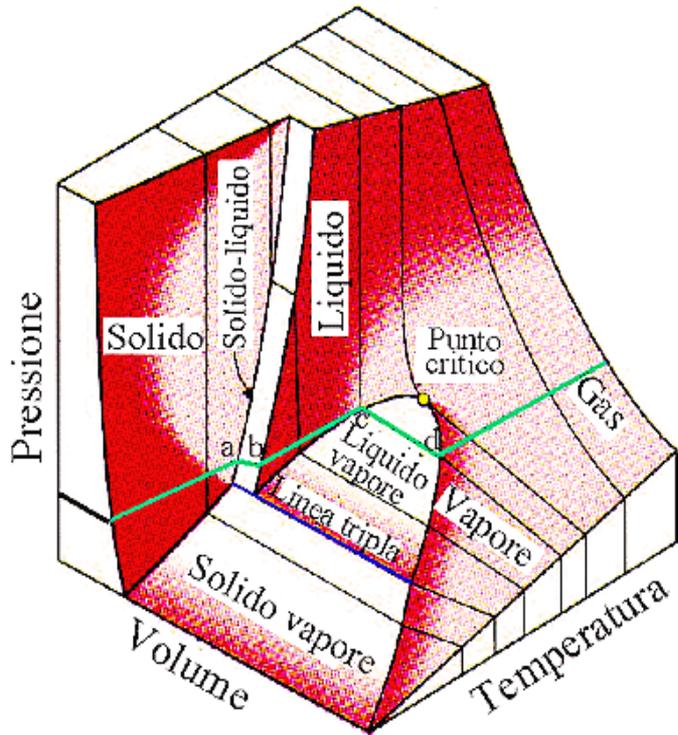
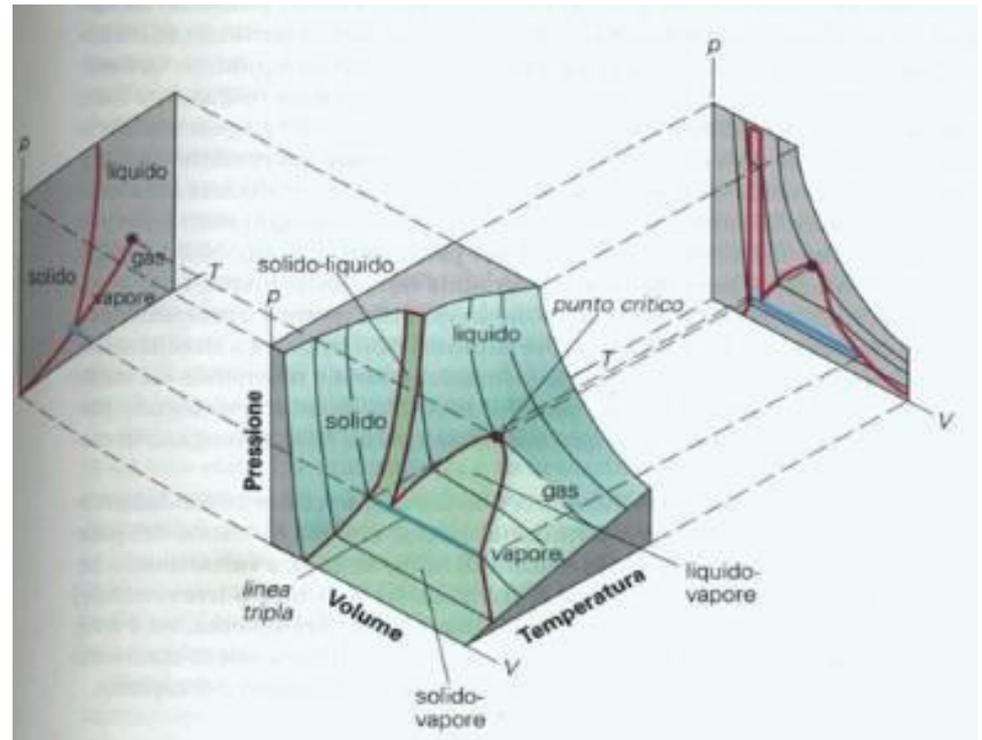
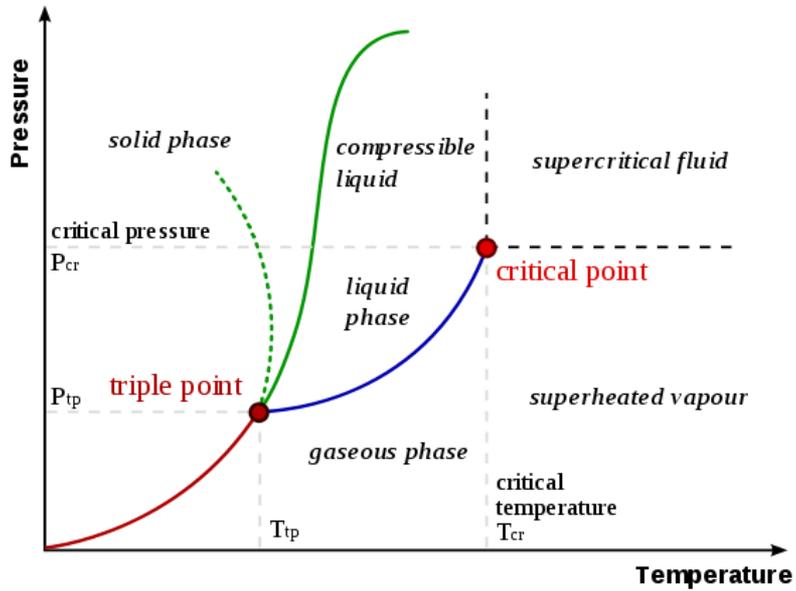
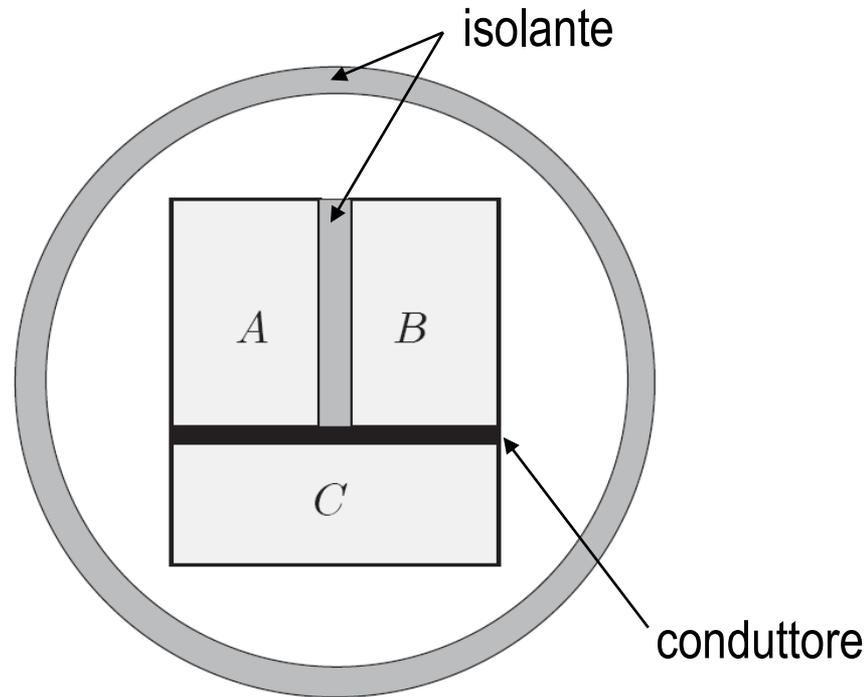


Diagramma di fase



PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA

Due corpi in equilibrio termico con un terzo, sono tra loro in equilibrio termico.



La temperatura è la proprietà che esplicita l'equilibrio termico tra due o più sistemi. La presenza di un gradiente termico tra due sistemi instaura il trasferimento di una specifica energia (CALORE), dal sistema a maggior temperatura a quello a minor temperatura, sino al raggiungimento di una temperatura di equilibrio uguale per entrambi.

T - TEMPERATURA TERMODINAMICA (o assoluta)

La temperatura è una proprietà che non si misura direttamente, ma attraverso la misura di altre proprietà ad essa legate (pressione, dilatazione, resistenza elettrica, ...).

Si dimostra che *Temperatura Termodinamica* \equiv *temperatura misurata indirettamente*

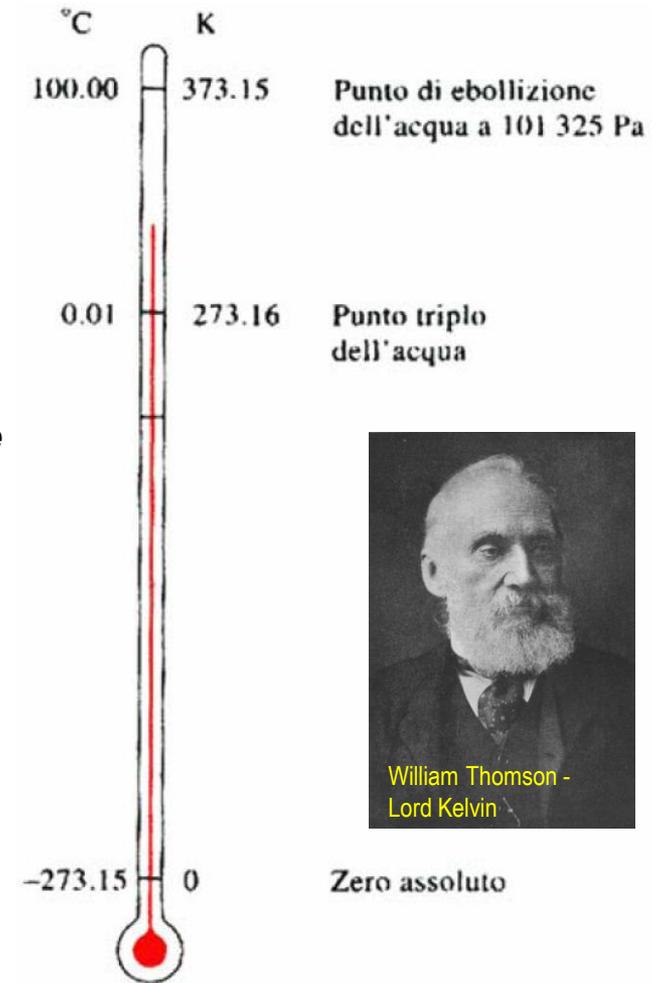
Il **Kelvin** è definito come $1/273,16$ della temperatura termodinamica del punto triplo dell'acqua. Con questa definizione il Kelvin è stato adottato nel 1954 dalla Conférence générale des poids et mesures come unità di temperatura del Sistema internazionale (SI).

Nel meeting del 2005 il Comité International des Poids et Mesures ha aggiunto la seguente precisazione alla definizione di kelvin: "... si riferisce ad acqua avente una composizione isotopica definita esattamente dai seguenti rapporti di sostanze: 0,00015576 moli di ^2H per mole di ^1H , 0,0003799 moli di ^{17}O per mole di ^{16}O , e 0,0020052 moli di ^{18}O per mole di ^{16}O "

Per "temperatura termodinamica del punto triplo dell'acqua" si intende la differenza di temperatura fra lo zero assoluto ($-273,15\text{ }^\circ\text{C}$) e il punto triplo dell'acqua ($+0,01\text{ }^\circ\text{C}$).

Lo zero della scala kelvin è lo zero assoluto della temperatura termodinamica.

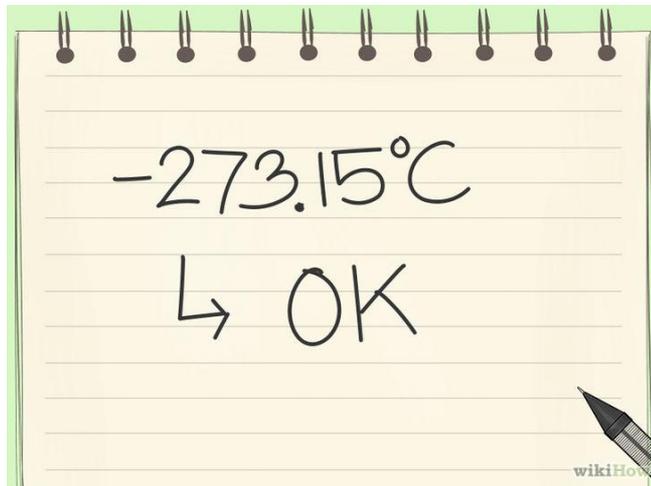
$$\theta = \lim_{p_3 \rightarrow 0} \left(\frac{\theta_3}{p_3} \cdot p \right)_{v=\text{cost.}}$$



TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Non è possibile raggiungere lo zero assoluto (0 K) attraverso un numero finito di operazioni

... to be continued



Q - CALORE (energia termica)

E' una forma di energia che si trasmette tra due sistemi a differente temperatura.

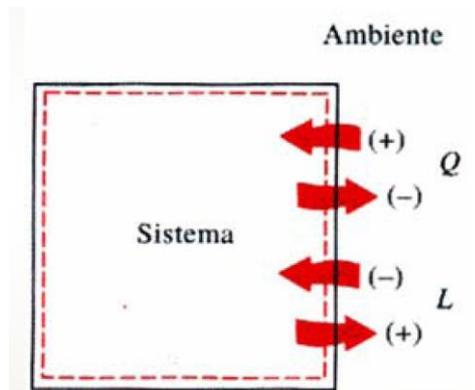
E' una grandezza di processo (δ), cioè dipende dalla trasformazione termodinamica.

Per convenzione, il calore assorbito dal sistema è assunto positivo.

Calore scambiato: $[Q] = J$

Potenza termica: $[\dot{Q}] = \frac{J}{s} = W$

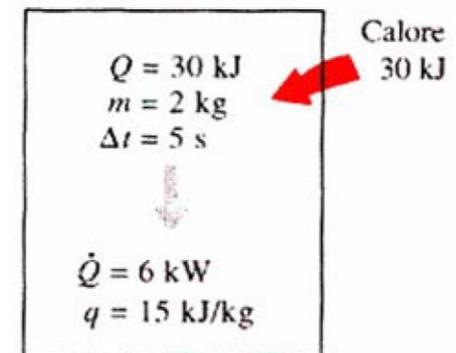
In forma specifica: $[q] = \frac{J}{kg}$
 $[\dot{q}] = \frac{J}{kg \cdot s} = \frac{W}{kg}$



Per definizione:

$$Q = \int_1^2 \delta Q$$

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q}(t) \cdot dt$$



L – LAVORO (energia meccanica)

E' una forma di energia meccanica che il sistema scambia con l'ambiente.

E' una grandezza di processo (δ), cioè dipende dalla trasformazione termodinamica.

Per convenzione, il lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente è assunto positivo.

Lavoro scambiato: $[L] = J$

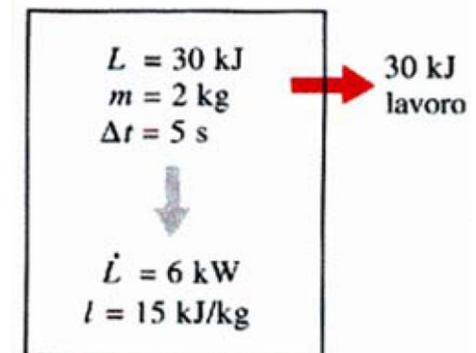
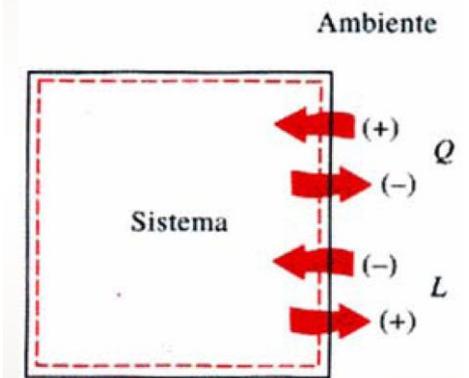
Potenza meccanica: $[\dot{L}] = \frac{J}{s} = W$

In forma specifica:
 $[l] = \frac{J}{kg}$
 $[i] = \frac{J}{kg \cdot s} = \frac{W}{kg}$

Per definizione:

$$L = \int_1^2 \delta L$$

$$L = \int_{t_1}^{t_2} \dot{L}(t) \cdot dt$$

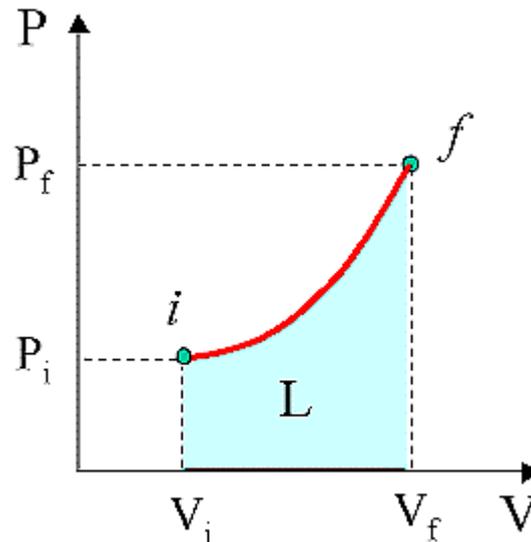
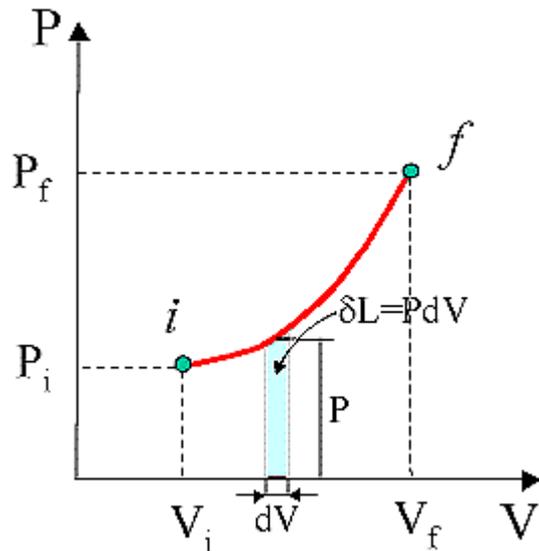
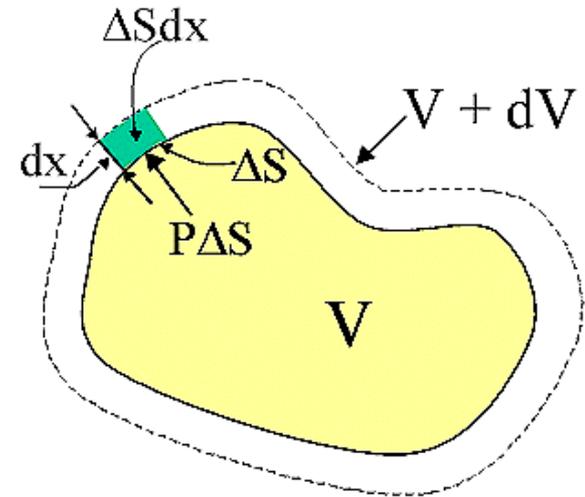


L - LAVORO (sistema chiuso → lavoro di volume)

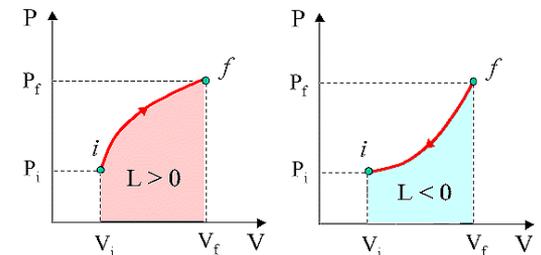
Se il confine del sistema termodinamico non è rigido, alla variazione del suo volume corrisponde un lavoro compiuto.

$$\delta L = p \cdot \Delta S \cdot dx = p \cdot dV$$

$$l = \frac{1}{m} \cdot \int_i^f \delta L = \int_{v_i}^{v_f} p \cdot dv$$

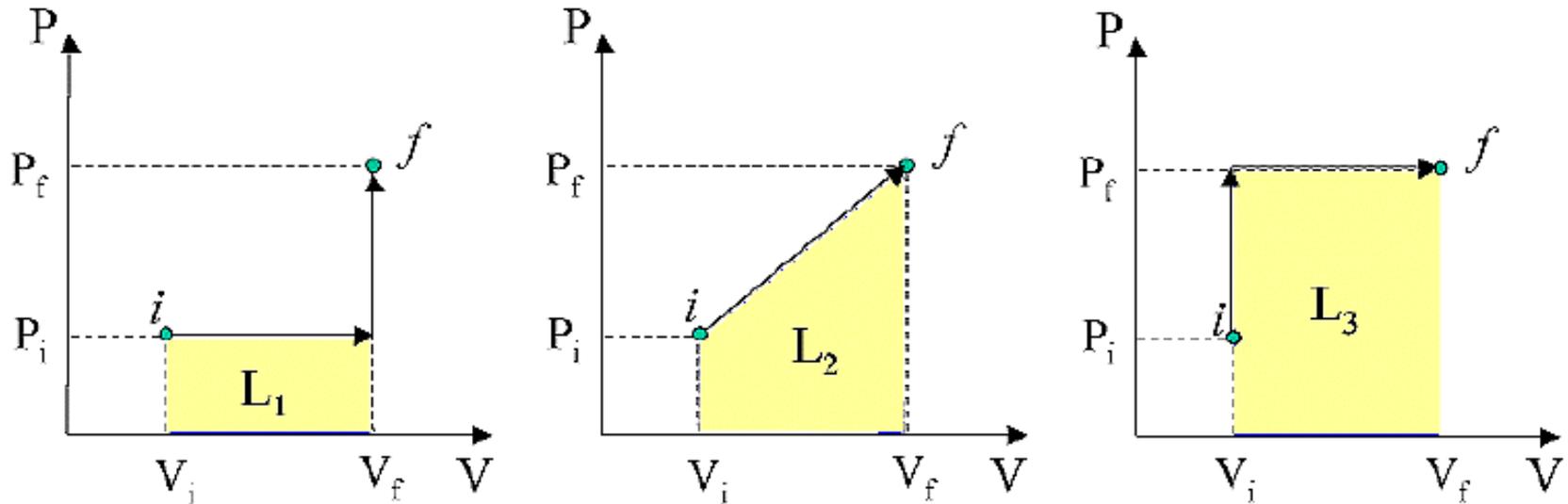


CONVENZIONE



L - LAVORO (sistema chiuso → lavoro di volume)

Il lavoro è una grandezza di processo (δ), cioè dipende dalla trasformazione compiuta dal sistema.



$$l_{chiuso} = \frac{1}{m} \cdot \int_i^f \delta L = \int_{v_i}^{v_f} p \cdot dv$$

E_m - ENERGIA MECCANICA

E' l'energia posseduta dal sistema in relazione alla propria velocità e alla propria massa.

Energia cinetica: $E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$

Energia potenziale: $E_p = m \cdot g \cdot z$

$[E] = J$

In termini specifici: $e_c = \frac{E_c}{m} = \frac{1}{2} \cdot v^2$

$e_p = \frac{E_p}{m} = g \cdot z$

In termini infinitesimi: $de_c = v \cdot dv$

$de_p = g \cdot dz$



Valvola di scarico del vapore chiusa, quindi il sistema è di tipo chiuso

Il sistema scambia calore (+) con l'ambiente, ma non lavoro, perché indeformabile

Dove accumula il sistema l'energia termica continuamente ceduta dalla fiamma?

U - ENERGIA INTERNA

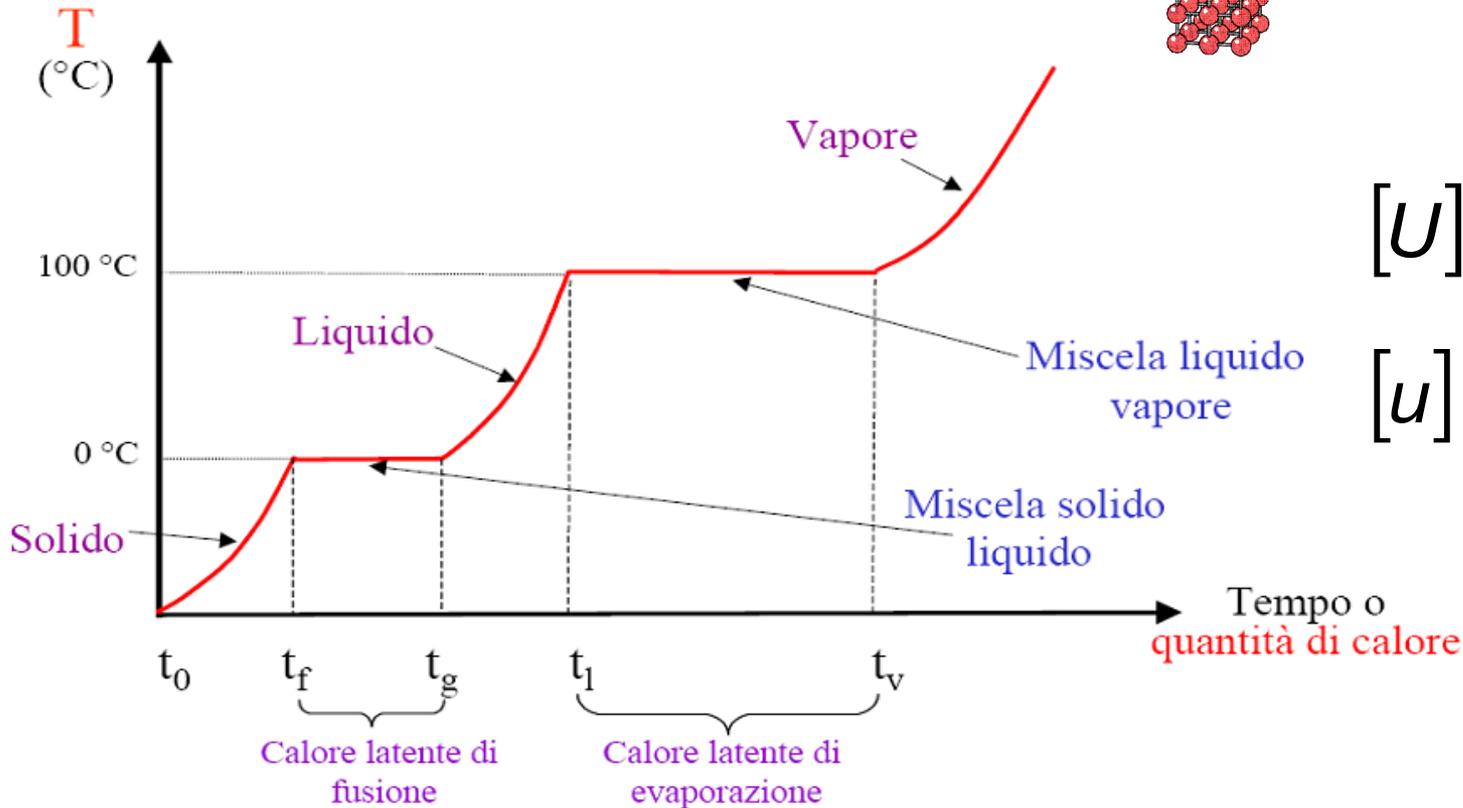
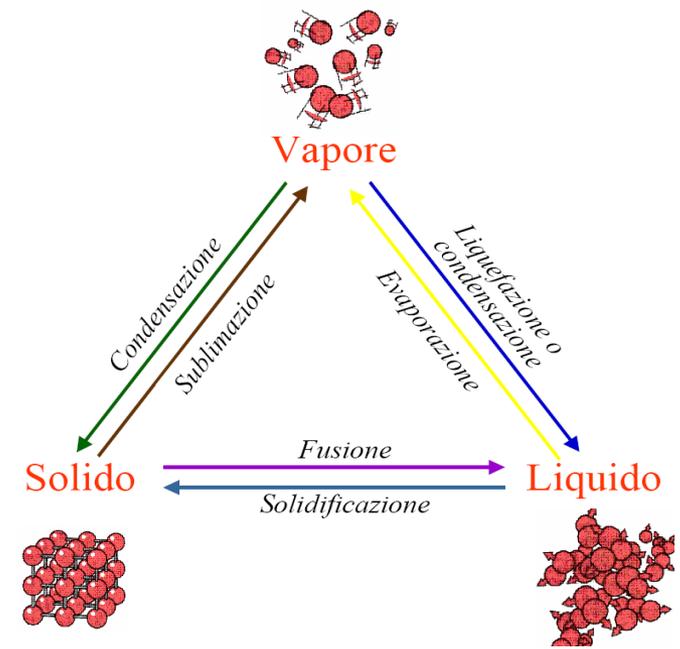
$$[U] = J$$

$$[u] = \left[\frac{U}{m} \right] = \frac{J}{kg}$$

U - ENERGIA INTERNA

Nell'approccio macroscopico rappresenta la somma delle forme energetiche a microscala:

- energia latente, legata allo stato fisico del sistema (solido, liquido, gassoso)
- energia sensibile, legata all'agitazione molecolare, detta anche agitazione termica



$$[U] = J$$

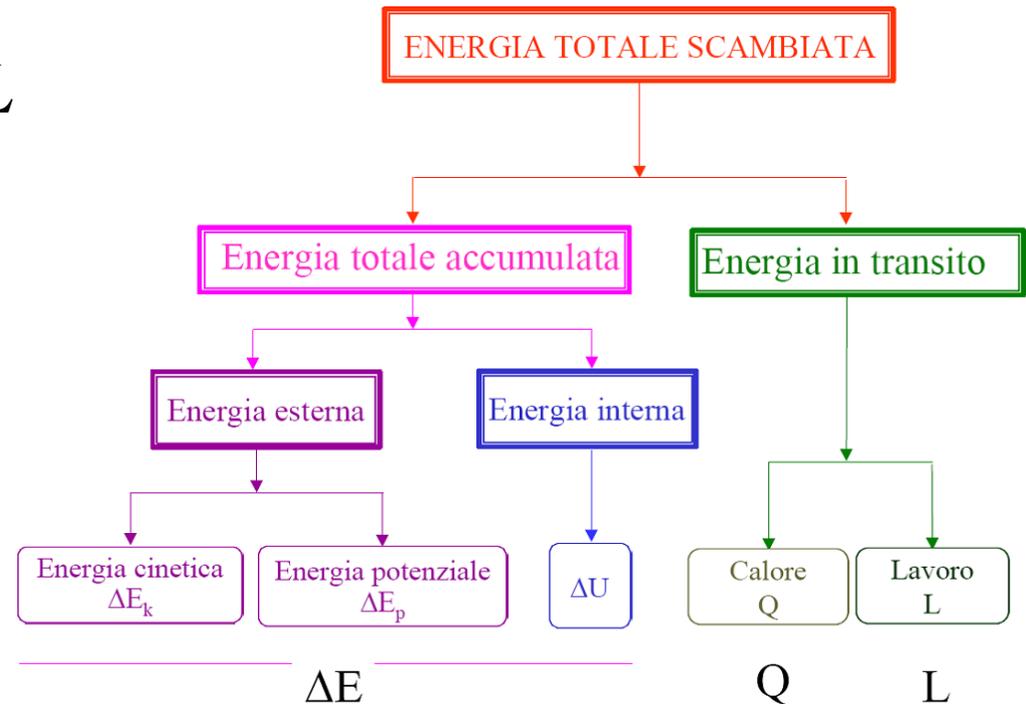
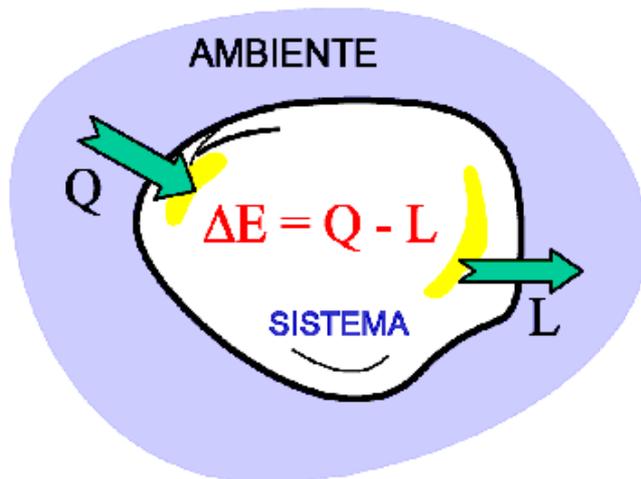
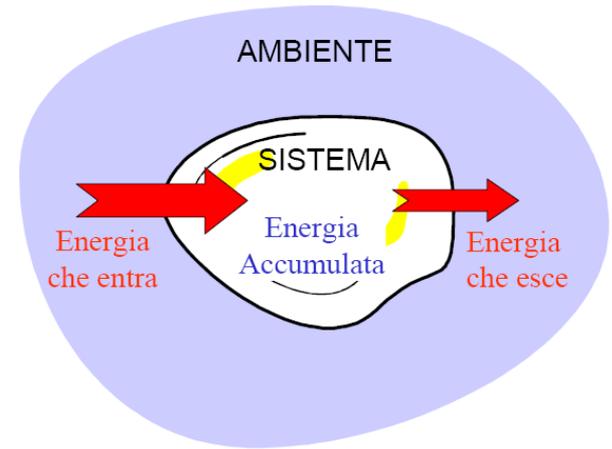
$$[u] = \left[\frac{U}{m} \right] = \frac{J}{kg}$$

1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA (sistemi chiusi)

L'energia non può essere creata, né distrutta, ma può solo cambiare forma: **l'energia si conserva.**

Per un sistema chiuso in cui non avvengono reazioni chimiche e per il quale sono invarianti le forme energetiche elettromagnetiche, il bilancio energetico, escludendo le trasformazioni massa \leftrightarrow energia, diviene:

$$\Delta U + \Delta E_m = Q - L$$

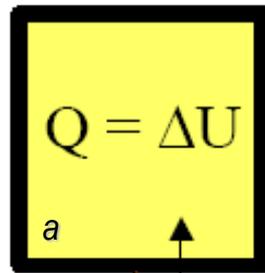


1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA (sistemi chiusi)

se $\Delta E_m = 0$

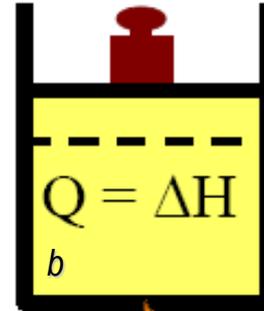
$$\Delta U = Q - L$$

$V = \text{costante}$
(confine rigido)



$$\Delta U_a = Q$$

$P = \text{costante} = F/A + P_{\text{atm}}$



$V = \text{non costante}$
(confine deformabile)

$$\Delta U_b = Q - P\Delta V$$

$$\Delta U_a > \Delta U_b$$

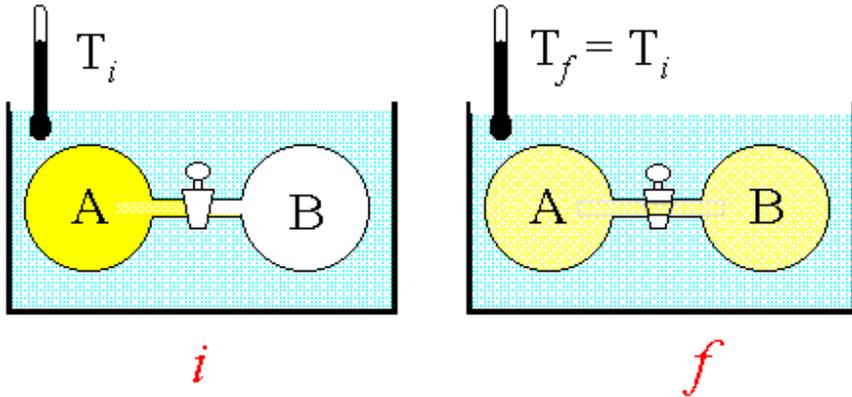
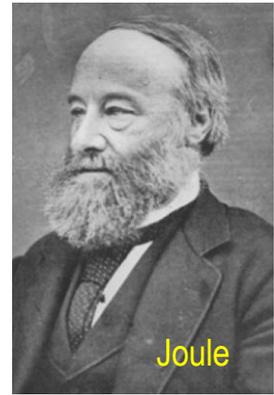
Si definisce entalpia (H, h) come:

$$H = U + P^*V$$

$$h = u + P^*v$$

U - ENERGIA INTERNA

Nell'espansione di un gas a bassa pressione nel vuoto, non si osserva variazione alcuna della temperatura ($dT=0$). Inoltre:



- Sistema chiuso ($dm=0$)
- Sistema stazionario ($\Delta E_m=0$)
- Sistema adiabatico ($Q=0$)
- Espansione nel vuoto ($L=0$)

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta U + \Delta E_m = Q - L$$

Se il gas non cambia stato fisico, due coordinate termodinamiche sono sufficienti (GIBBS) a definirne univocamente lo stato termodinamico. Quindi:

$$\begin{aligned}
 u = u(p, T) &\Rightarrow du = 0 = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial u}{\partial p} \right|_T dp \stackrel{dT=0}{\Leftrightarrow} \left. \frac{\partial u}{\partial p} \right|_T = 0 \\
 u = u(v, T) &\Rightarrow du = 0 = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T dv \stackrel{dT=0}{\Leftrightarrow} \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T = 0
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{\begin{aligned} u = u(p, T) \\ u = u(v, T) \end{aligned}} \right\} u = u(T)$$

c - CALORE SPECIFICO

E' il calore che deve essere ceduto per aumentare di un grado l'unità di massa.

Per un liquido o un solido ($\rho \approx$ costante), non dipende dal tipo di trasformazione.

Per un gas invece varia significativamente, allora:

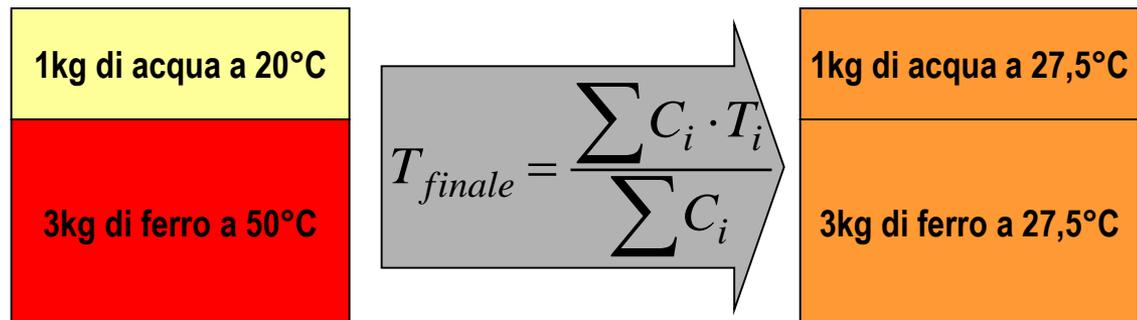
CALORE SPECIFICO A VOLUME COSTANTE $\rightarrow c_v = \left. \frac{du}{dT} \right|_v \left(= \left. \frac{\delta q}{dT} \right|_v \right)$

C - CAPACITA' TERMICA

E' definita come: $C = m \cdot c$

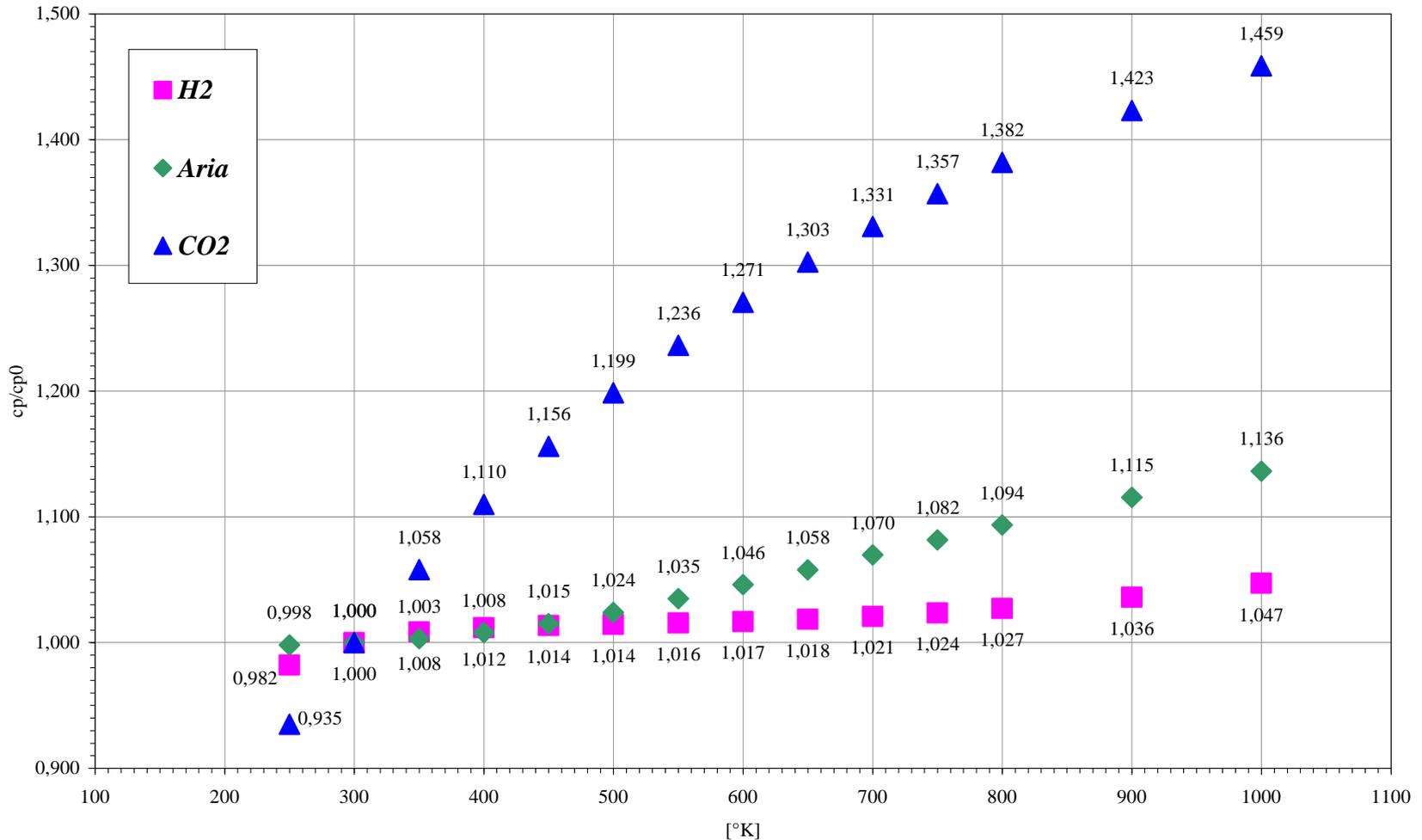
$$c_{acqua} = 4,186 \text{ kJ} / (\text{kg} * \text{K})$$

$$c_{ferro} = 0,464 \text{ kJ} / (\text{kg} * \text{K})$$



c - CALORE SPECIFICO

Il calore specifico di un gas, aumenta con l'aumento della temperatura.
La variazione è tanto più sensibile, quanto più il gas ha massa molare elevata.





Considero il solo giubbotto, che suppongo indeformabile.

Sistema aperto, perché scambia aria con l'ambiente

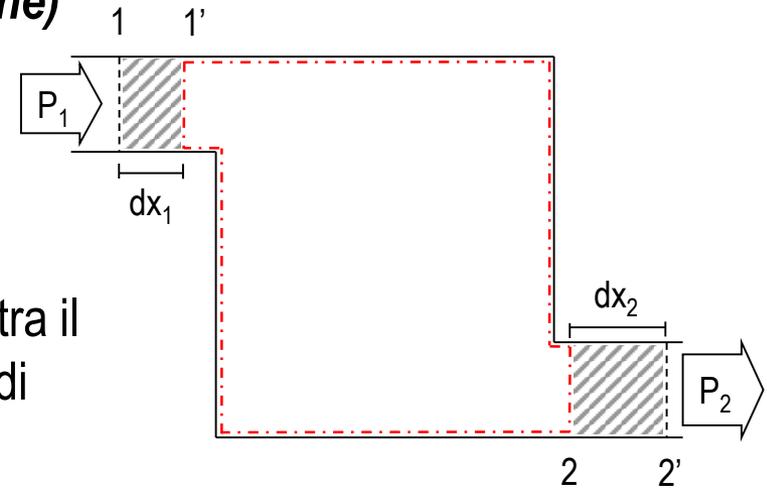
Il sistema scambia calore (+) con l'ambiente, ma non lavoro, perché indeformabile.

E' sufficiente considerare la sola energia interna come termine di accumulo?

L - LAVORO (sistema aperto → lavoro di pressione)

L'analisi di un sistema aperto fa riferimento ad un volume di controllo virtualmente indeformabile, quindi il lavoro di volume è nullo.

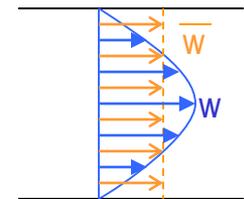
In presenza di scambio di massa nell'unità di tempo tra il sistema e l'ambiente, viene tuttavia svolto un lavoro di pressione:



- dall'ambiente sul sistema (LAVORO DI INTRODUZIONE) $P_1 \cdot S_1 \cdot dx_1 = P_1 \cdot S_1 \cdot \bar{w}_1 \cdot dt$

- dal sistema sull'ambiente (LAVORO DI ESPULSIONE) $P_2 \cdot S_2 \cdot dx_2 = P_2 \cdot S_2 \cdot \bar{w}_2 \cdot dt$

$$\bar{w} = \frac{1}{S} \int_0^S w \cdot dS$$



Nota la portata in massa, il generico lavoro specifico è esprimibile nell'unità di tempo come:

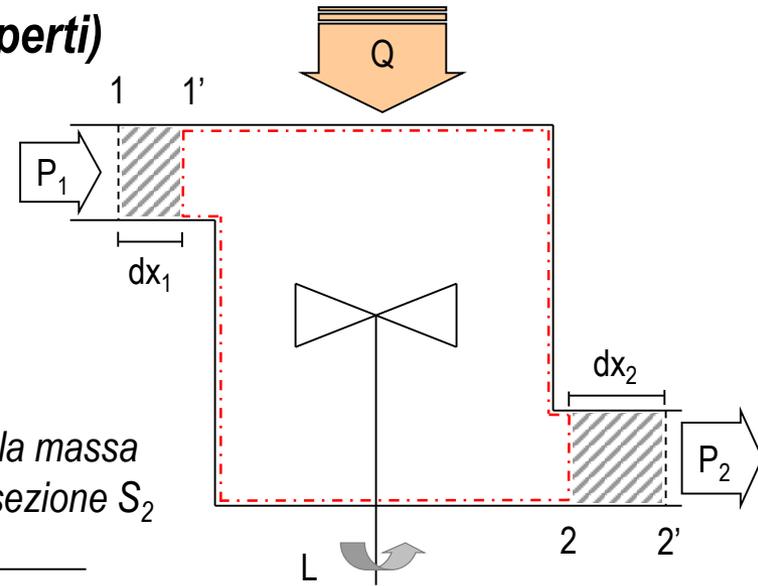
$$l = \frac{L}{m} = \frac{P \cdot S \cdot \Delta x}{\dot{m} \cdot \Delta t} = \frac{P \cdot \dot{V}}{\dot{m}} = P \cdot \frac{1}{\rho} = P \cdot v$$

1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA (sistemi aperti)

In condizioni stazionarie:

$$\Delta \dot{E}_{\text{sistema}} = 0$$

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



Energia introdotta con la massa entrante in $d\tau$ alla sezione S_1

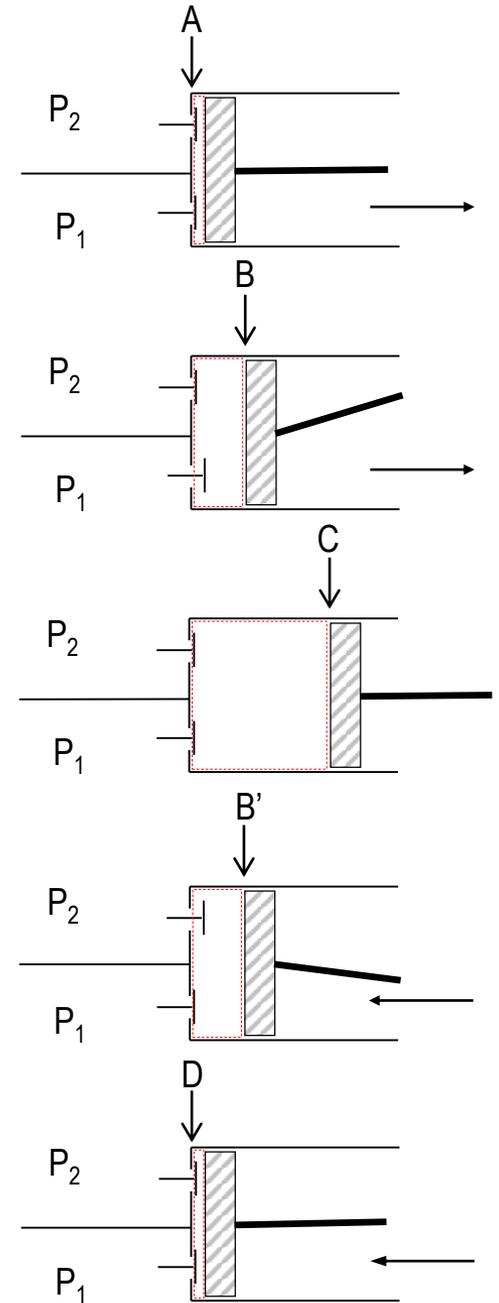
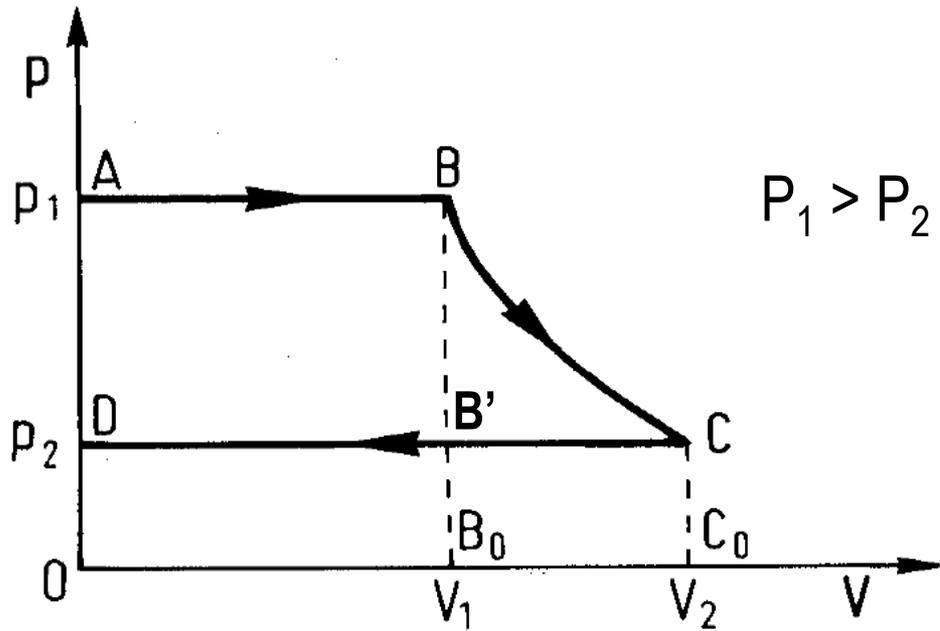
Energia persa con la massa uscente in $d\tau$ alla sezione S_2

$$\dot{m} \cdot \left(u_1 + \frac{1}{2} w_1^2 + g z_1 \right) + \underbrace{p_1 \cdot S_1 \cdot w_1}_{\text{Lavoro di introduzione in } d\tau} - \dot{m} \cdot \left(u_2 + \frac{1}{2} w_2^2 + g z_2 \right) - \underbrace{p_2 \cdot S_2 \cdot w_2}_{\text{Lavoro di espulsione in } d\tau} + \dot{Q} - \dot{L} = \Delta \dot{E} = 0$$

$$(u_2 + p_2 \cdot v_2 - u_1 - p_1 \cdot v_1) + g \cdot (z_2 - z_1) + \left(\frac{1}{2} w_2^2 - \frac{1}{2} w_1^2 \right) = q - l$$

$$(h_2 - h_1) + \Delta e_m = q - l$$

L - LAVORO (sistema aperto → lavoro di pressione)



$$\int_A^D \delta l = \int_0^{v_1} p \cdot dv + \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv + \int_{v_2}^0 p \cdot dv = \int_{p_1}^{p_2} v \cdot dp$$

$$l_{aperto} = \frac{1}{m} \cdot \int_i^f \delta L = \int_{p_i}^{p_f} v \cdot dp$$

1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Per un sistema in cui non avvengono reazioni chimiche e per il quale sono trascurabili le forme energetiche elettromagnetiche e le variazioni di energia meccanica, la variazione energetica tra due stati termodinamici di equilibrio diviene:

per un sistema chiuso $\Delta U = Q - L$ / $\Delta u = q - l$

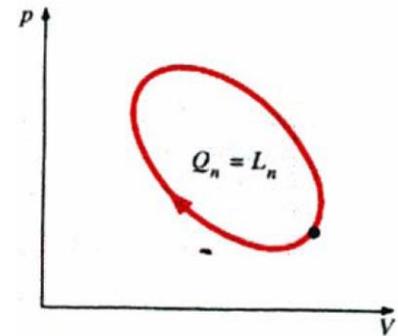
per un sistema aperto $\Delta H = Q - L$ / $\Delta h = q - l$

Se la trasformazione è ciclica $\Delta U = \Delta H = 0 \Rightarrow Q = L$

Se la trasformazione è adiabatica ($Q=0$) \Rightarrow

$$\Delta U = -L$$
$$\Delta H = -L$$

Se nella trasformazione non è compiuto alcun lavoro ($L=0$) \Rightarrow

$$\Delta U_{isocora} = Q$$
$$\Delta H_{isobara} = Q$$


c - CALORE SPECIFICO

E' il calore che deve essere ceduto per aumentare di un grado l'unità di massa.

Per un liquido o un solido ($\rho \approx$ costante), non dipende dal tipo di trasformazione.

Per un gas invece varia significativamente, allora:

$$\text{CALORE SPECIFICO A PRESSIONE COSTANTE} \rightarrow c_p = \left. \frac{dh}{dT} \right|_p \left(= \left. \frac{\delta q}{dT} \right|_p \right)$$

$$\text{CALORE SPECIFICO A VOLUME COSTANTE} \rightarrow c_v = \left. \frac{du}{dT} \right|_v \left(= \left. \frac{\delta q}{dT} \right|_v \right)$$

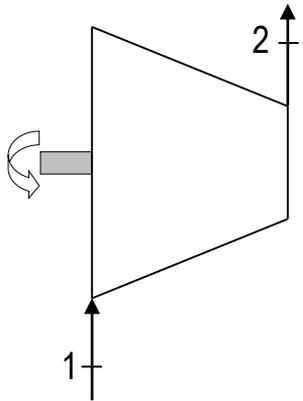
C - CAPACITA' TERMICA

E' definita come: $C = m \cdot c$

APPLICAZIONI DEL I° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$$\dot{m} \cdot \left[\left(\frac{1}{2} w_2^2 - \frac{1}{2} w_1^2 \right) + g \cdot (z_2 - z_1) + (h_2 - h_1) \right] = \dot{Q} - \dot{L}$$

COMPRESSORE



$$W_1 \cong W_2$$

$$z_1 \cong z_2$$

$$q \approx 0$$

$$T_1 \ll T_2$$



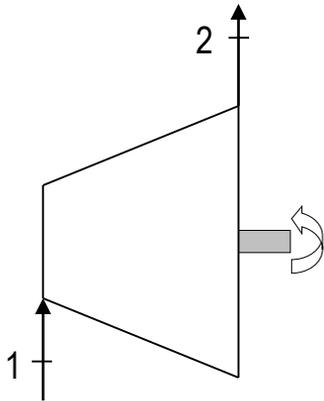
$$\Rightarrow -\dot{L} = \dot{m} \cdot \Delta h = \dot{m} \cdot \bar{c}_p \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\dot{L}_{reale} = \frac{\dot{L}}{\eta_{mec}}$$

APPLICAZIONI DEL I° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$$\dot{m} \cdot \left[\left(\frac{1}{2} w_2^2 - \frac{1}{2} w_1^2 \right) + g \cdot (z_2 - z_1) + (h_2 - h_1) \right] = \dot{Q} - \dot{L}$$

TURBINA



$$w_1 \cong w_2$$

$$z_1 \cong z_2$$

$$q \approx 0$$

$$T_1 \gg T_2$$



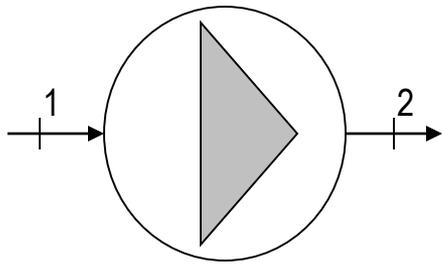
$$\Rightarrow -\dot{L} = \dot{m} \cdot \Delta h = \dot{m} \cdot \bar{c}_p \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\dot{L}_{reale} = \eta_{mec} \cdot \dot{L}$$

APPLICAZIONI DEL I° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$$\dot{m} \cdot \left[\left(\frac{1}{2} w_2^2 - \frac{1}{2} w_1^2 \right) + g \cdot (z_2 - z_1) + (h_2 - h_1) \right] = \dot{Q} - \dot{L}$$

POMPA (liquidi)



$$W_1 \cong W_2$$

$$z_1 \cong z_2$$

$$q \approx 0$$

$$T_1 \cong T_2$$



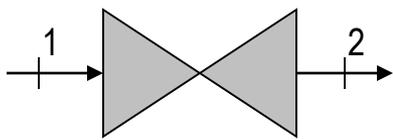
$$\Rightarrow -\dot{L} = \dot{m} \cdot \Delta h = \dot{m} \cdot (\Delta u + P_2 v_2 - P_1 v_1) \approx \dot{m} \cdot \frac{\Delta P}{\rho}$$

$$\dot{L}_{reale} = \frac{\dot{L}}{\eta_{mec}}$$

APPLICAZIONI DEL I° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$$\dot{m} \cdot \left[\left(\frac{1}{2} w_2^2 - \frac{1}{2} w_1^2 \right) + g \cdot (z_2 - z_1) + (h_2 - h_1) \right] = \dot{Q} - \dot{L}$$

VALVOLA DI LAMINAZIONE



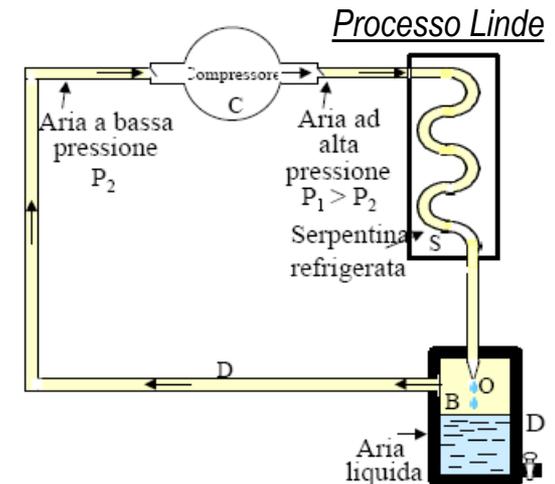
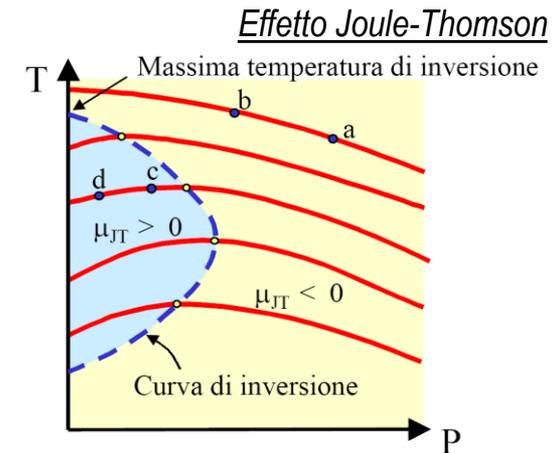
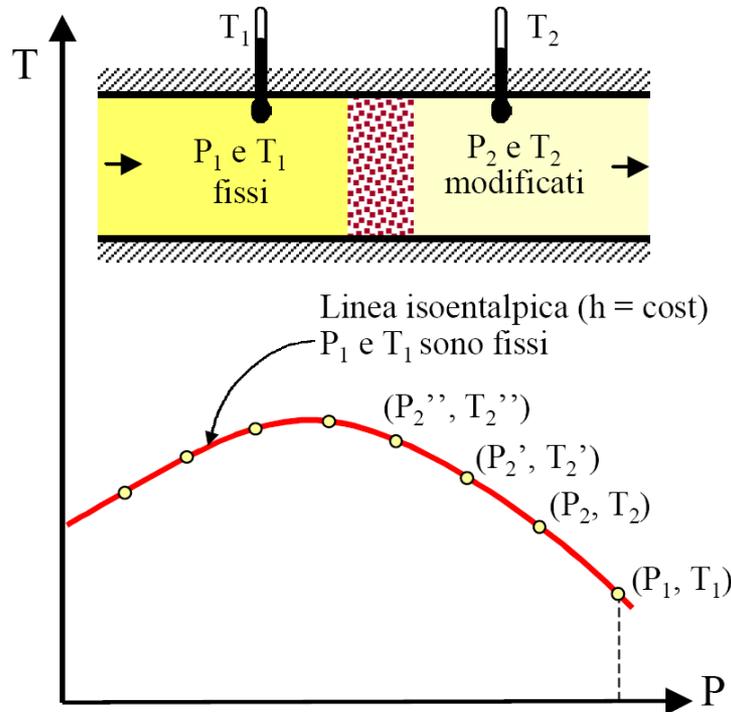
$$W_1 = W_2$$

$$z_1 = z_2$$

$$q = 0$$

$$l = 0$$

$$\Rightarrow \Delta h = 0$$



MOLE

La mole è la quantità di sostanza di un sistema che contiene un numero di entità pari al numero degli atomi presenti in 12 grammi di carbonio⁻¹².

Tale numero è noto come costante di Avogadro ed è pari a $6,02214179 \times 10^{23}$

Quindi una mole di acqua contiene $6,02214179 \times 10^{23}$ molecole di acqua, così come una mole di ammoniaca o di qualunque altra sostanza.

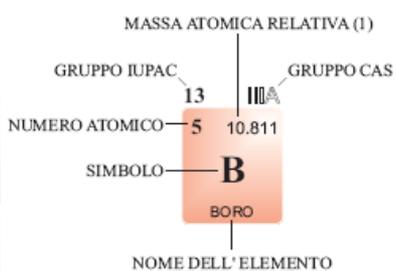


TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

<http://www.periodni.com/it/>

PERIODO

GRUPPO	1	2	GRUPPO IUPAC										17	18					
	IA	IIA	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	VIIA	VIIIA	
1	H IDROGENO 1.0079																		He ELIO 4.0026
2	Li LITIO 6.941	Be BERILLIO 9.0122											B BORO 10.811	C CARBONIO 12.011	N AZOTO 14.007	O OSSIGENO 15.999	F FLUORO 18.998	Ne NEO 20.180	
3	Na SODIO 22.990	Mg MAGNESIO 24.305											Al ALLUMINIO 26.982	Si SILICIO 28.086	P FOSFORO 30.974	S SOLFO 32.065	Cl CLORO 35.453	Ar ARGO 39.948	
4	K POTASSIO 39.098	Ca CALCIO 40.078	Sc SCANDIO 44.956	Ti TITANIO 47.867	V VANADIO 50.942	Cr CROMO 51.996	Mn MANGANESE 54.938	Fe FERRO 55.845	Co COBALTO 58.933	Ni NICHEL 58.693	Cu RAME 63.546	Zn ZINCO 65.409	Ga GALLIO 69.723	Ge GERMANIO 72.64	As ARSENICO 74.922	Se SELENIO 78.96	Br BROMO 79.904	Kr CRIPTO 83.798	
5	Rb RUBIDIO 85.468	Sr STRONZIO 87.62	Y ITTRIO 88.906	Zr ZIRCONIO 91.224	Nb NIOBIO 92.906	Mo MOLIBDENO 95.94	Tc TECNETO (98)	Ru RUTENIO 101.07	Rh RODIO 102.91	Pd PALLADIO 106.42	Ag ARGENTO 107.87	Cd CADMIO 112.41	In INDIO 114.82	Sn STAGNO 118.71	Sb ANTIMONIO 121.76	Te TELLURIO 127.60	I IODIO 126.90	Xe XENO 131.29	
6	Cs CESIO 132.91	Ba BARIO 137.33	La-Lu Lantanidi 57-71	Hf AFNIO 178.49	Ta TANTALIO 180.95	W WOLFRAMIO 183.84	Re RENIUM 186.21	Os OSMIO 190.23	Ir IRIDIO 192.22	Pt PLATINO 195.08	Au ORO 196.97	Hg MERCURIO 200.59	Tl TALLIO 204.38	Pb PIOMBO 207.2	Bi BISMUTO 208.98	Po POLONIO 209	At ASTATO (210)	Rn RADON (222)	
7	Fr FRANCIO (223)	Ra RADIO (226)	Ac-Lr Attinidi 89-103	Rf RUTHERFORDIO (267)	Db DUBNIO (268)	Sg SEABORGIO (271)	Bh BOHRIO (272)	Hs HASSIO (277)	Mt MEITNERIO (276)	Ds DARMSTADTIO (281)	Rg ROENTGENIO (280)								



Metalli Semimetali Non metalli

Metalli alcalini Calcogeni
Metalli alcalino terrosi Alogeni
Metalli di transizione Gas nobili

Lantanidi
Attinidi

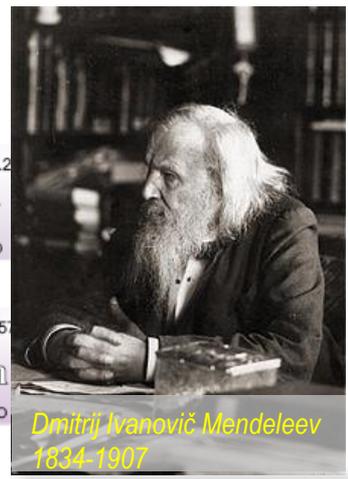
STATO DI AGGREGAZIONE A 25 °C
Ne - gas Fe - solido
Hg - liquido Te - artificiali

LANTANIDI

57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.2
La LANTANIO	Ce CERIO	Pr PRAESEODIMIO	Nd NEODIMIO	Pm PROMETIO	Sm SAMARIO	Eu EUROPIO	Gd GADOLINIO	Tb TERBIO	Dy DISPROSIO	Ho OLMIO	Er ERBIO

ATTINIDI

89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (25)
Ac ATTINIO	Th TORIO	Pa PROTOATTINIO	U URANIO	Np NETTUNIO	Pu PLUTONIO	Am AMERICIO	Cm CURIO	Bk BERKELIO	Cf CALIFORNIO	Es EINSTEINIO	Fm FERMIO



(1) Pure Appl. Chem., 78, No. 11, 2051-2066 (2006)
Le masse atomiche relative sono espresse con cinque cifre significative. L'elemento non ha alcuni nuclidi stabili e un valore tra parentesi, e.g. [209], indica il numero totale dell'isotopo lungo-vivo dell'elemento. Tuttavia, tre elementi (Th, Pa ed U) hanno una composizione isotopica terrestre caratteristica e il loro massa atomica data.

GAS PERFETTI

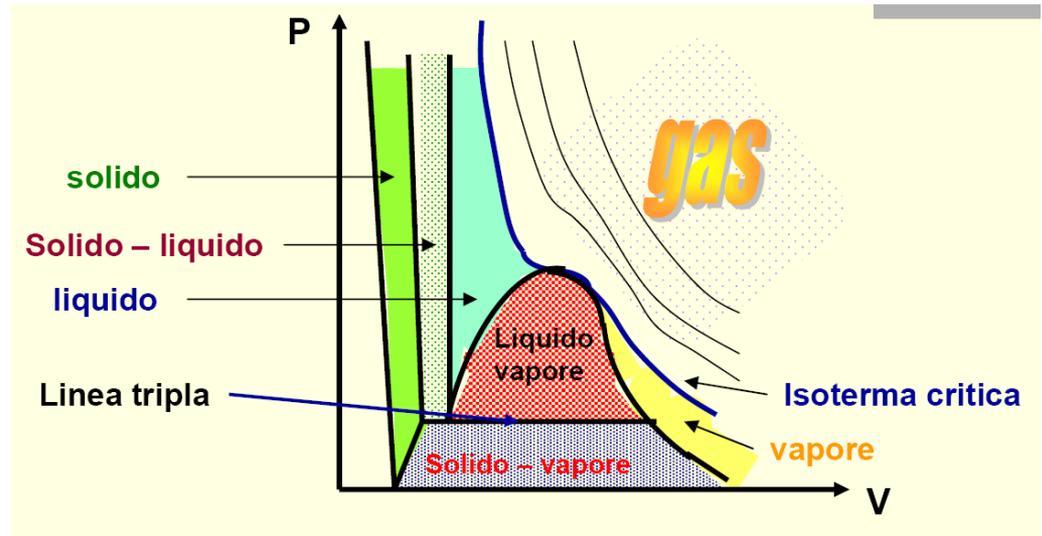
E' un gas per il quale:

- le forze di interazione molecolare sono trascurabili
- il volume occupato dalle molecole è trascurabile

$$p \cdot v = R \cdot T$$

$$R = \frac{R_u}{M}$$

$$R_u = 8,314 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$$



Ogni mole a 0°C e 1 atm, occupa il medesimo volume (22,414 litri)

$$p \cdot \frac{V}{m} = \frac{R_u}{M} \cdot T \Leftrightarrow R_u = \frac{p \cdot V}{T} \cdot \frac{M}{m} = \frac{101,325 kPa \cdot 22,414 m^3}{273.15 K \cdot kmol} \cong 8,314 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$$

GAS PERFETTI

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{d}{dT}(p \cdot v)$$

$$c_p = c_v + \frac{d}{dT}(R \cdot T)$$

$$c_p = c_v + R \quad \leftarrow$$

	<i>mono</i>	<i>bi</i>
$\frac{c_p}{R}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
$\frac{c_v}{R}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$



Julius Robert von Mayer
Heilbron 1814-1878

GAS PERFETTI

Ad esempio, per l'ossigeno:

$$R = \frac{8,314 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}}{32 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} = 0,26 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$c_p = \frac{7}{2} R = 0,91 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$c_v = \frac{5}{2} R = 0,65 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

	Gas monoatomico	Gas biatomico	Gas poliatomico (atomi non allineati)
Calore specifico a pressione costante	$c_p = \frac{5}{2} \cdot R$	$c_p = \frac{7}{2} \cdot R$	$c_p = 4 \cdot R$
Calore specifico a volume costante	$c_v = \frac{3}{2} \cdot R$	$c_v = \frac{5}{2} \cdot R$	$c_v = 3 \cdot R$
	$\gamma = \frac{5}{3}$	$\gamma = \frac{7}{5}$	$\gamma = \frac{4}{3}$

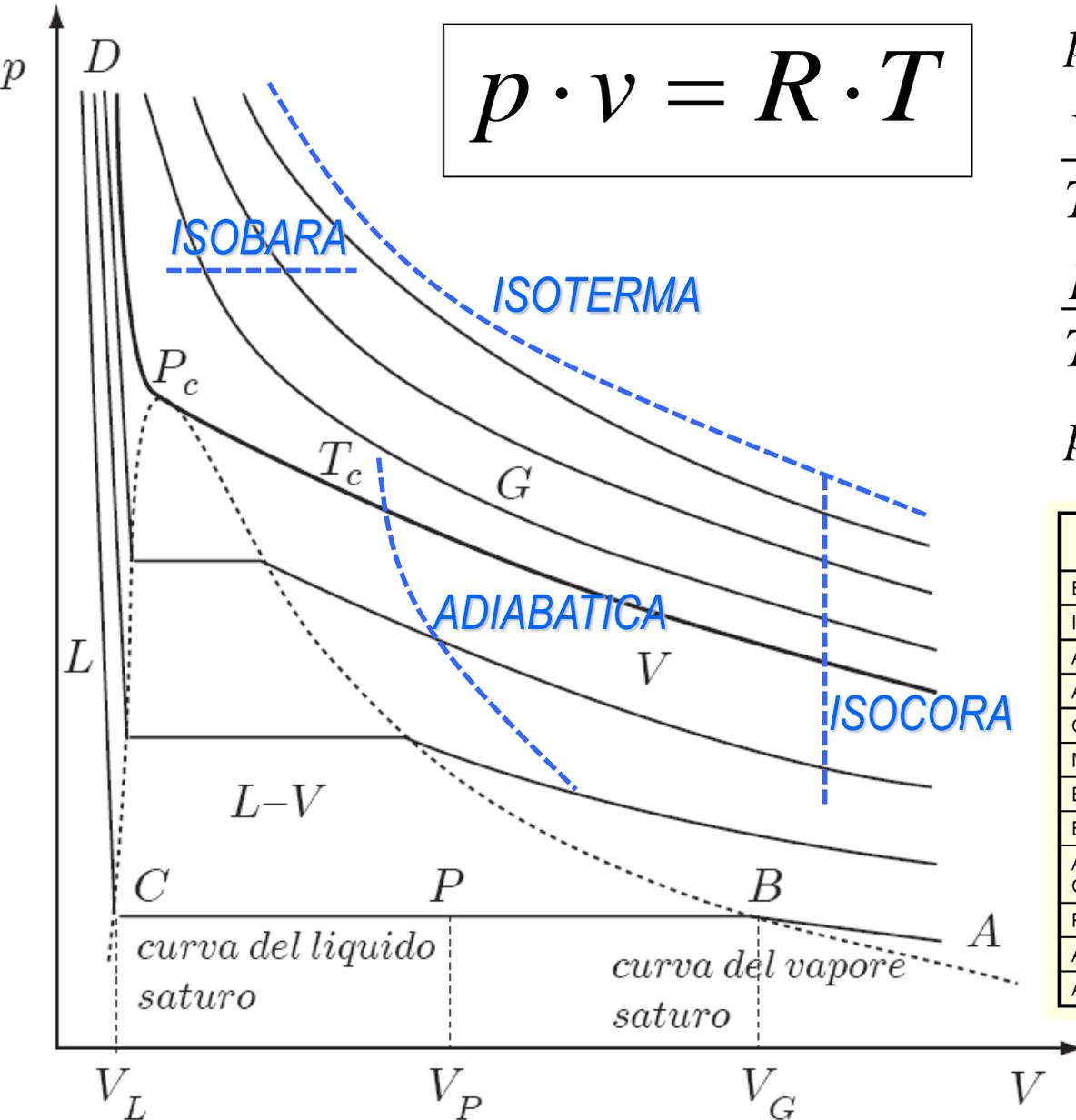
SOSTANZA	μ kg/kmol	$R = R/\mu$ J/kgK	c_p J/kgK	c_v J/kgK	k
Acetilene, C ₂ H ₂	26,039	319,43			
Acqua, H ₂ O	18,016	461,70	1872.3	1410.8	1.327
Alcool etilico C ₂ H ₅ OH	46,069	180,48	2496.3	2315.8	1.078
Alcool metilico, C ₃ H ₃ OH	32,04	259,5			
Ammoniaca, NH ₃	17,032	488,38	2130.0	1641.8	1.297
Anidride carbonica, CO ₂	44,012	188,99	841.8	652.9	1.289
Anidride solforosa, SO ₂	64,066	129,83			
Argon, Ar	39,950	208,21	520.3	312.2	1.667
Aria	28,968	287,13	1003.5	716.5	1.400
Azoto, N ₂	28,014	296,91	1041.6	744.8	1.400
n-Butano, C ₄ H ₁₀	58,124	143,04	1716.4	1573.4	1.091
Cloro, Cl	70,91	117,3			
Cloroformio, C H Cl ₃	119,38	69,64			
Elio, He	4,0028	2078,0	5192.6	3115.6	1.667
n-Esano, C ₆ H ₁₄	507,9	3,03			
Etano, C ₂ H ₆	30,071	276,60	1766.2	1489.7	1.186
Etilene, C ₂ H ₄	28,055	296,48	1548.2	1251.8	1.237
Freon 12 CCl ₂ F ₂	120,914	68,77			
Idrogeno, H ₂	2,0158	4126,4	14209.1	10084.9	1.409
Kripton, Kr	83,8	99,21			1.667
Metano, CH ₄	16,044	518,46	2253.7	1735.4	1.299
Metanolo CH ₃ OH	32,042	259,48	1405.0	1145.5	1.227
Monoss. di carbonio, CO	28,012	296,93	1041.3	744.5	1.400
Neon, Ne	20,184	412,10	1029.9	617.9	1.667
Ossido di azoto, NO	30,007	277,19			
Ossigeno, O ₂	31,891	260,83	921.6	661.8	1.393
Ottano, C ₈ H ₁₈	114,23	72,79	1711.3	1638.5	1.044
Propano, C ₃ H ₈	44,097	188,55	1679.4	1490.9	1.126
R134a, C F ₃ C H ₂ F	102,03	81,49			
Xenon, Xe	131,3	63,32			1.667

Proprietà fisiche dell'aria (1 atm)^[10]

Temperatura (°C) ◆	Densità (kg/m ³) ◆	Viscosità dinamica (Pa·s) ◆	Viscosità cinematica (m ² /s) ◆	c _p (kJ/kg·K) ◆	c _v (kJ/kg K) ◆	c _p /c _v ◆
0	1,293	1,71 × 10 ⁻⁵	1,32 × 10 ⁻⁵	1,0037	0,7166	1,401
10	1,247	1,76 × 10 ⁻⁵	1,41 × 10 ⁻⁵	1,0041	0,7170	1,400
15	1,225	1,78 × 10 ⁻⁵	1,45 × 10 ⁻⁵	1,0043	0,7172	1,400
20	1,205	1,81 × 10 ⁻⁵	1,50 × 10 ⁻⁵	1,0045	0,7174	1,400
30	1,165	1,86 × 10 ⁻⁵	1,60 × 10 ⁻⁵	1,0050	0,7179	1,400
40	1,127	1,90 × 10 ⁻⁵	1,69 × 10 ⁻⁵	1,0055	0,7184	1,400
60	1,060	2,00 × 10 ⁻⁵	1,88 × 10 ⁻⁵	1,0068	0,7197	1,399
80	1,000	2,09 × 10 ⁻⁵	2,09 × 10 ⁻⁵	1,0084	0,7213	1,398
100	0,946	2,18 × 10 ⁻⁵	2,30 × 10 ⁻⁵	1,0104	0,7233	1,397
126.85	0,8824	2,286 × 10 ⁻⁵	2,591 × 10 ⁻⁵	1,0135	0,7264	1,395
226.85	0,7060	2,670 × 10 ⁻⁵	3,782 × 10 ⁻⁵	1,0295	0,7424	1,387
326.85	0,5883	3,017 × 10 ⁻⁵	5,128 × 10 ⁻⁵	1,0511	0,7640	1,376
526.85	0,4412	3,624 × 10 ⁻⁵	8,214 × 10 ⁻⁵	1,0987	0,8116	1,354
726.85	0,3530	4,153 × 10 ⁻⁵	1,176 × 10 ⁻⁴	1,1411	0,8540	1,336
1226.85	0,2353	5,264 × 10 ⁻⁵	2,236 × 10 ⁻⁴	1,2112	0,9241	1,311
1726.85	0,1765	6,23 × 10 ⁻⁵	3,53 × 10 ⁻⁴	1,2505	0,9634	1,298

Yunus A. Çengel, *Termodinamica e trasmissione del calore*, McGraw-Hill.

GAS PERFETTI



$$p \cdot v = R \cdot T$$

$$p \cdot v = \text{cost.} \quad \text{ISOTERMA}$$

$$\frac{v}{T} = \text{cost.} \quad \text{ISOBARA}$$

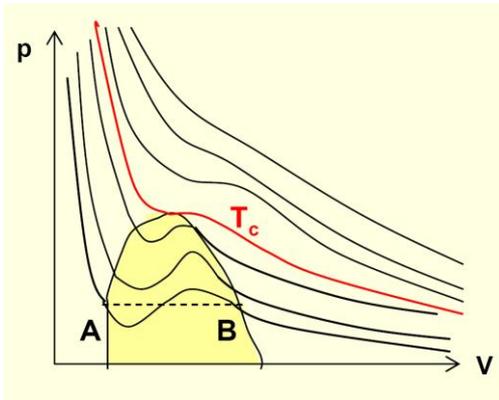
$$\frac{p}{T} = \text{cost.} \quad \text{ISOCORA}$$

$$p \cdot v^\gamma = \text{cost.} \quad \text{ADIABATICA}$$

	T_c (K)	P_c (MPa)	V_c (cm ³ /mole)	ρ_c (kg/mole)
Elio	5.3	0.23	58	69
Idrogeno	33.3	1.3	64.5	31
Azoto	126.2	3.39	90	311
Argon	150.9	4.91	85.0	531
Ossigeno	154.8	5.08	74.4	430
Metano	191	4.64	98.8	162
Etilene	283.1	5.19	124	225
Etano	305.4	4.88	143	211
Anidride Carbonica	304.2	8.1	95.6	460
Propano	369.9	4.2	200	220
Ammoniaca	405.6	11.4	72.4	235
Acqua	647.3	22.12	45	400

GAS REALI

Uno dei modelli più noti che approssima il comportamento dei gas reali è quello storico di Van Der Waals, in cui è considerato il volume delle molecole (covolume, “b”) e le forze di interazione (a/v^2):



$$p = \frac{R \cdot T}{v_{ideale} - b} - \frac{a}{v_{ideale}^2}$$

Altri modelli più affinati sono:

- Benedict-Webb-Rubin
- Viriale
- Strobridge
- Beattie-Bridgeman
- Redlich-Kwang
- Berthelet

Sostanza	a (J·m ³ /mole)	b (m ³ /mole)	P _c (MPa)	T _c (K)
Aria	0.1358	3.64x10 ⁻⁵	3.77	133
Anidride carbonica	0.3643	4.27x10 ⁻⁵	7.39	304.2
Azoto	0.1362	3.85x10 ⁻⁵	3.39	126.2
Idrogeno	0.0247	2.65x10 ⁻⁵	1.30	33.2
Acqua	0.5507	3.04x10 ⁻⁵	22.09	647.3
Ammoniaca	0.4233	3.73x10 ⁻⁵	11.28	406
Elio	0.00341	2.34x10 ⁻⁵	0.23	5.2
Freon	1.078	9.98x10 ⁻⁵	4.12	385

GAS REALI

Il comportamento dei gas reali è, con buona approssimazione, quello del modello di gas perfetto unicamente per temperature superiori a $2T_c$ oppure in condizioni di basse pressioni ed elevati volumi specifici.

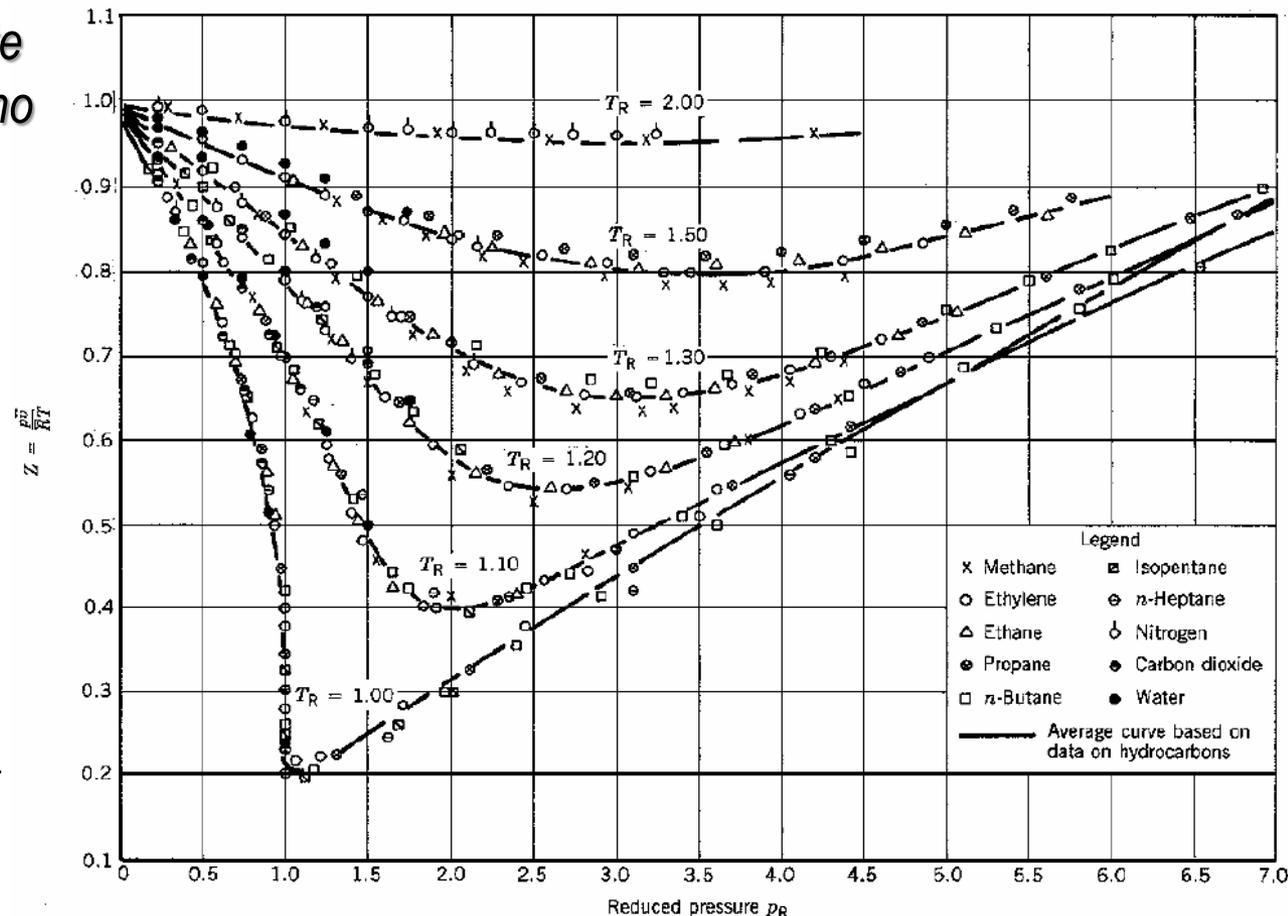
$$T_r = \frac{T}{T_c}; p_r = \frac{p}{p_c}; v_r = \frac{v}{v_c}$$

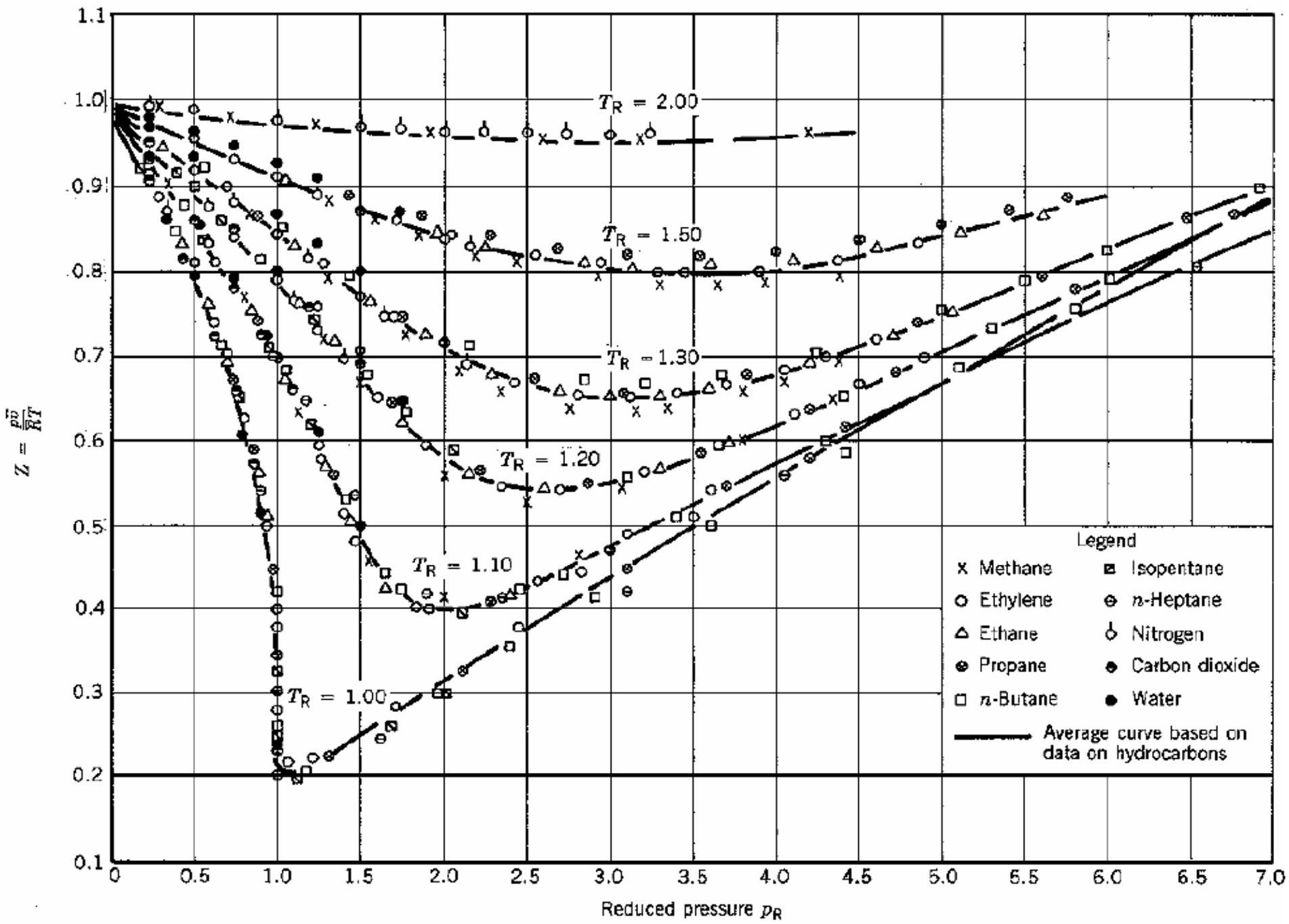
Si dimostra che:

“nelle medesime coordinate ridotte, tutti i gas reali hanno lo stesso scostamento dal modello di gas perfetto”
(Legge degli stati corrispondenti)

Tale scostamento è detto **FATTORE di COMPRESSIBILITÀ**:

$$Z = \frac{v_{reale}}{v_{ideale}} = \frac{v_{reale} \cdot p}{R \cdot T}$$





MISCELE DI GAS PERFETTI

frazione ponderale

$$mf_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$$

massa molare apparente

$$M_m = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i}$$

frazione molare

$$y_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$$

costante R apparente

$$R_m = \frac{R_u}{M_m}$$

In una miscela stabile di gas perfetti (m):

- per assegnato volume, **la pressione parziale (p_i) di ogni singolo componente è pari a quella che avrebbe occupando da solo quel volume** (legge di Dalton)

$$P_m = \sum_i p_i(T_m, v_m) \Leftrightarrow \frac{p_i}{P_m} = y_i$$

- per assegnata pressione, **il volume parziale di ogni singolo componente è pari a quello che avrebbe a quella pressione** (legge di Amagat-Leduc)

$$V_m = \sum_i V_i(T_m, p_m) \Leftrightarrow \frac{V_i}{V_m} = y_i$$

MISCELE DI GAS PERFETTI

Per le miscele di gas perfetti le variazioni di energia interna e entalpia divengono:

Energia interna

$$\Delta u_m = c_{m,v} \cdot \Delta T$$

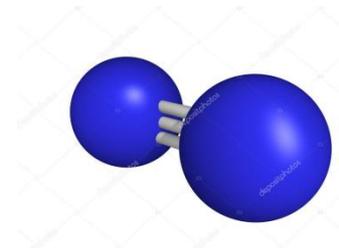
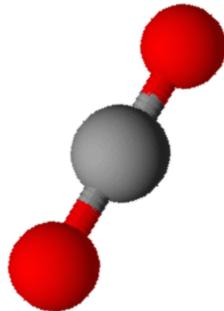
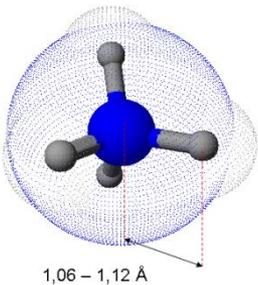
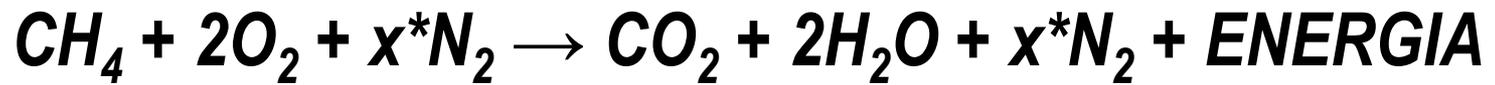
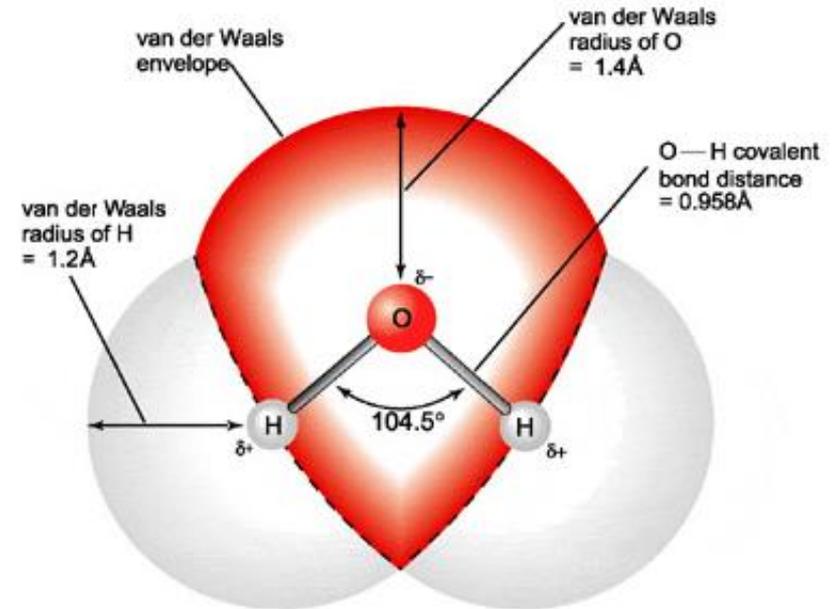
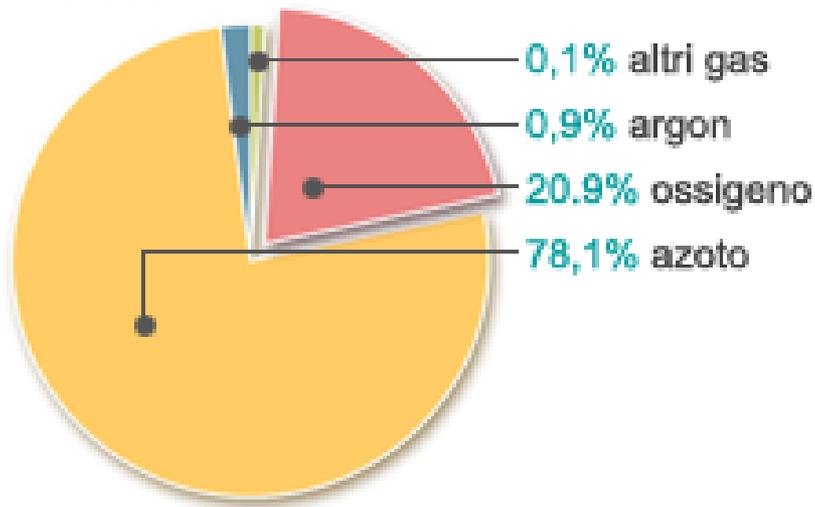
$$c_{m,v} = \sum_i mf_i \cdot c_{i,v}$$

Entalpia

$$\Delta h_m = c_{m,p} \cdot \Delta T$$

$$c_{m,p} = \sum_i mf_i \cdot c_{i,p}$$

ARIA

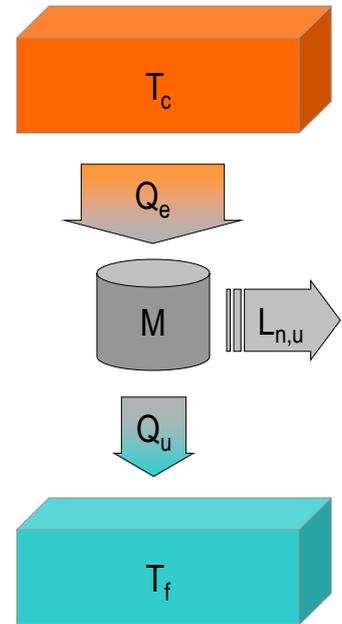


MACCHINE TERMICHE

L'effetto ricercato è la produzione di lavoro utile

Attuano un ciclo termodinamico diretto (sorgente → pozzo):

- assorbendo il calore Q_e dalla sorgente
- trasformando parzialmente Q_e in lavoro utile $L_{n,u}$
- cedendo il calore residuo Q_u con il pozzo per ripristinare le condizioni iniziali



Il ciclo termodinamico è eseguito da un fluido evolvente, che costituisce il vettore termico. Si definisce rendimento termodinamico della macchina termica il rapporto:

$$\eta_t = \frac{L_{n,u}}{Q_e} = \frac{Q_e - Q_u}{Q_e} = 1 - \frac{Q_u}{Q_e}$$

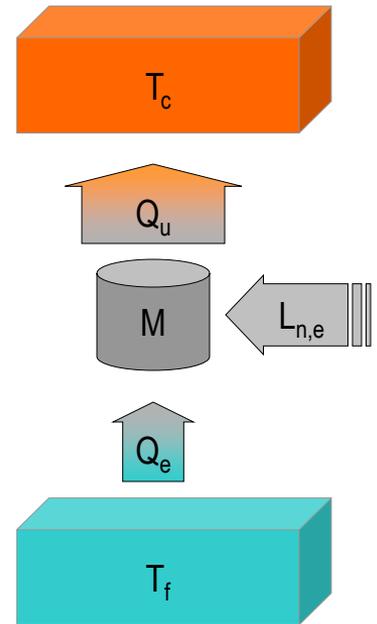
Il rendimento termodinamico è sempre inferiore all'unità, altrimenti sarebbe contraddetto il II° P.T.

MACCHINE FRIGORIFERE

L'effetto ricercato è il raffreddamento del pozzo

Attuano un ciclo termodinamico inverso (pozzo → sorgente):

- assorbendo il calore Q_e dal pozzo
- assorbendo il lavoro $L_{n,e}$
- cedendo il calore Q_u alla sorgente per ripristinare le condizioni iniziali



Il ciclo termodinamico è eseguito da un fluido evolvente, che costituisce il vettore termico. Si definisce coefficiente di prestazione della macchina frigorifera il rapporto:

$$COP_F = \frac{Q_e}{L_{n,e}} = \frac{Q_e}{Q_u - Q_e}$$

Il coefficiente di prestazione può assumere valori superiori all'unità.

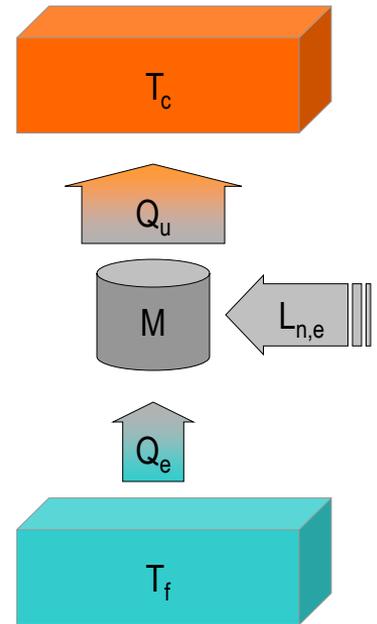
COP_F (Coefficient of Performance) \equiv EER (Energy Efficiency Ratio)

POMPE DI CALORE

L'effetto ricercato è il riscaldamento della sorgente

Attuano un ciclo termodinamico inverso (pozzo → sorgente):

- assorbendo il calore Q_e dal pozzo
- assorbendo il lavoro $L_{n,e}$
- cedendo il calore Q_u alla sorgente per ripristinare le condizioni iniziali

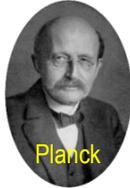
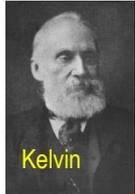


Il ciclo termodinamico è eseguito da un fluido evolvente, che costituisce il vettore termico. Si definisce coefficiente di prestazione della pompa di calore il rapporto:

$$COP_{PdC} = \frac{Q_u}{L_{n,e}} = \frac{Q_u}{Q_u - Q_e} = COP_F + 1$$

Il coefficiente di prestazione è sempre maggiore dell'unità.

II° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

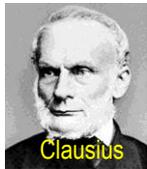


Kelvin-Planck:

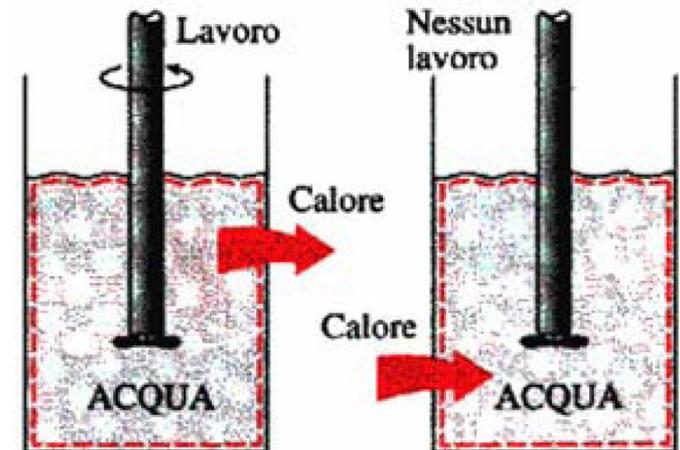
E' impossibile attuare una trasformazione termodinamica *ciclica*, il cui unico risultato sia quello di trasformare completamente una quantità di calore in lavoro.

Clausius:

E' impossibile attuare una trasformazione termodinamica, il cui unico risultato sia quello di trasferire *completamente* una quantità di calore da una sorgente fredda (pozzo) ad una calda (sorgente).

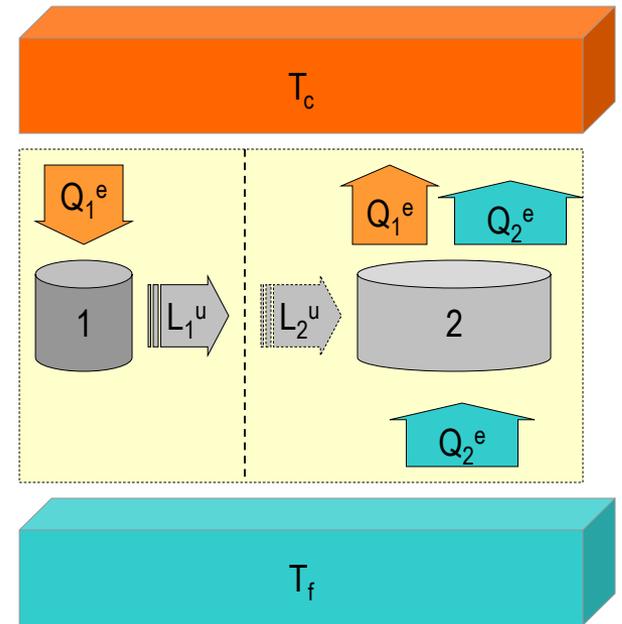
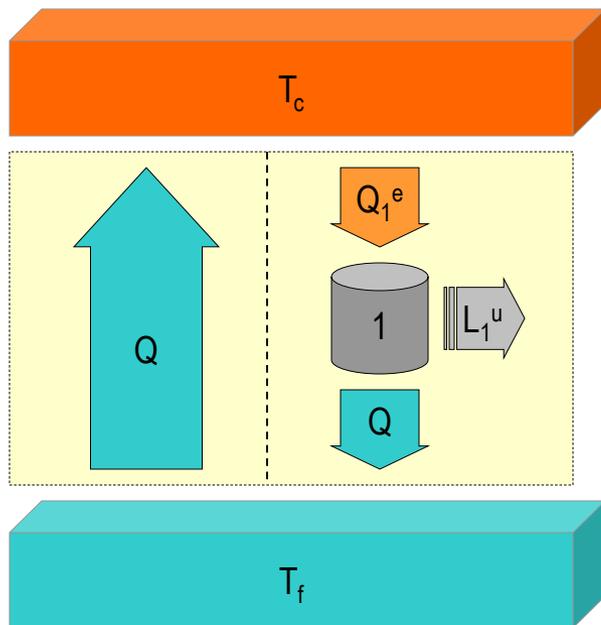


In altri termini, c'è un verso nelle trasformazioni energetiche, che non è naturalmente invertibile. Esiste quindi la «degradazione» dell'energia.



EQUIVALENZA ENUNCIATI II° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

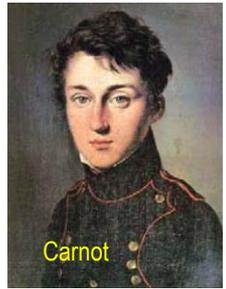
Considerando assieme le due macchine, diviene un sistema a lavoro nullo che trasferisce ciclicamente una quantità di calore da un pozzo ad una sorgente. Negando Kelvin-Planck, contraddico Clausius



Nell'insieme, diviene un sistema che trasforma integralmente in lavoro una quantità di calore assorbita.

Negando Clausius, contraddico Kelvin-Planck

TEOREMI DI CARNOT



I TEOREMA

Il rendimento termodinamico di una macchina irreversibile è sempre inferiore a quello di una reversibile che operi tra le medesime riserve di calore

II TEOREMA

Il rendimento termodinamico è uguale per tutti le macchine termiche che operino reversibilmente tra le medesime riserve di calore

III TEOREMA

Il rendimento termodinamico reversibile è il massimo rendimento possibile a parità di riserve di calore



Quindi, fissate due riserve termiche, potendo stimare il rendimento termico di una macchina reversibile, conosco il massimo rendimento attuabile e quindi il massimo lavoro teorico sviluppabile.

$$\eta_M = \frac{|L_M|}{|Q_1^M|}$$

$$\eta_N = \frac{|L_N|}{|Q_1^N|}$$

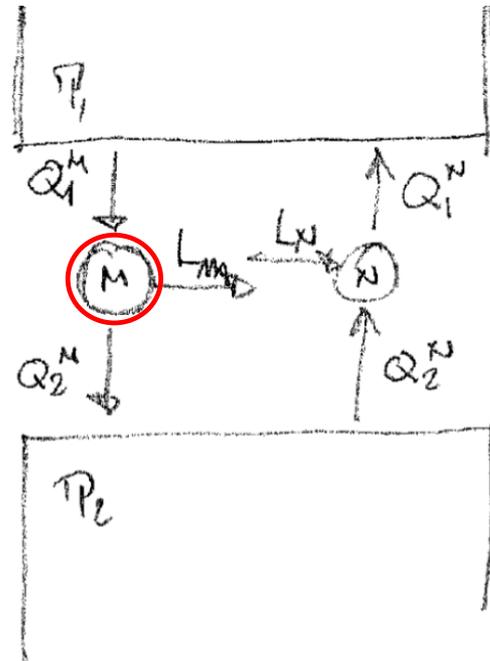
$$m|L_M| = m|L_N|$$

$$m \eta_M |Q_1^M| = m \eta_N |Q_1^N|$$

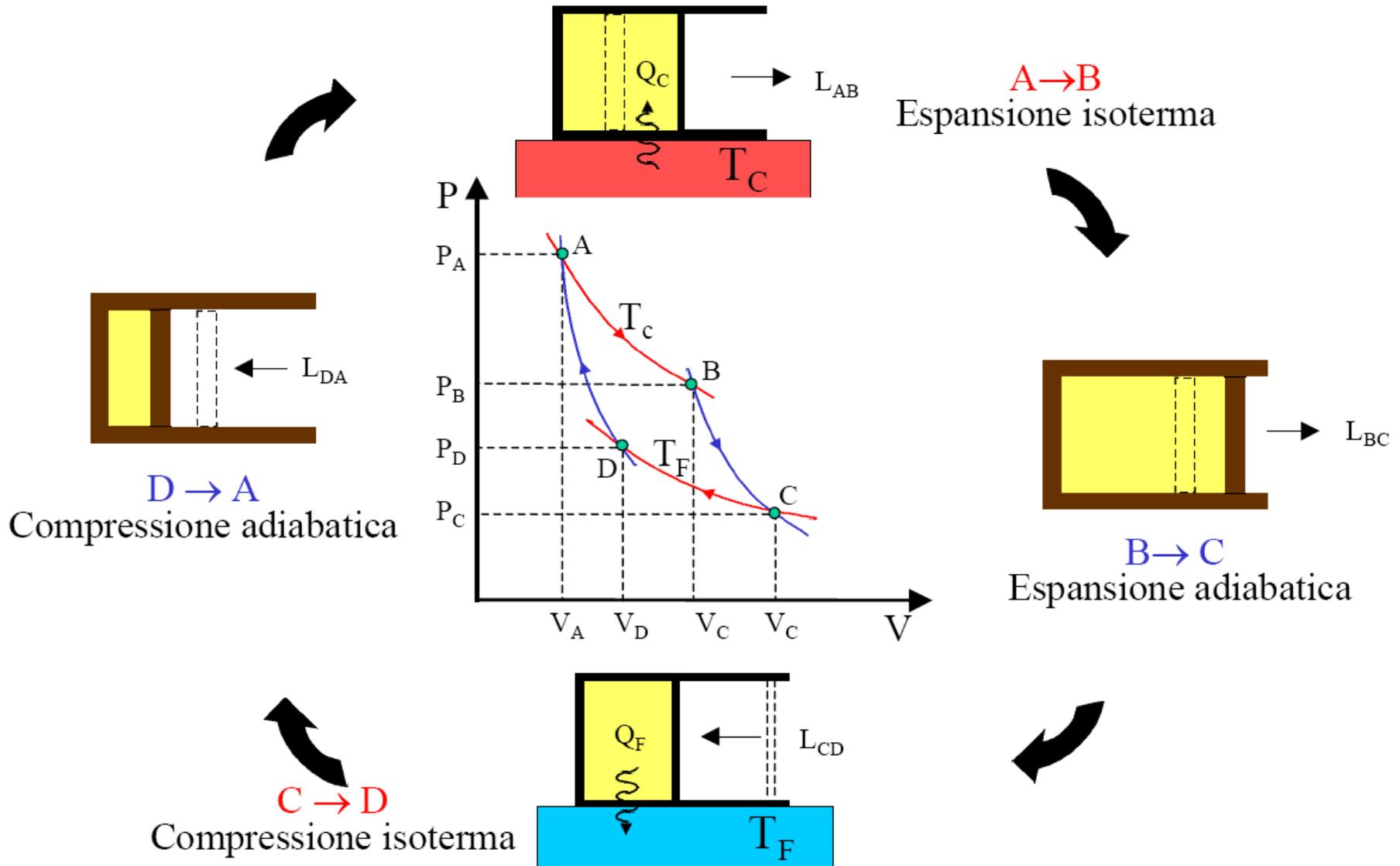
$$m \eta_M |Q_1^M| - m \eta_N |Q_1^N| = 0$$

$$m|Q_1^M| - m|Q_1^N| \geq 0 \rightarrow m|Q_1^M| \geq m|Q_1^N|$$

$$\eta_M = \eta_N \cdot \frac{m|Q_1^N|}{m|Q_1^M|} \Rightarrow \eta_M \leq \eta_N$$



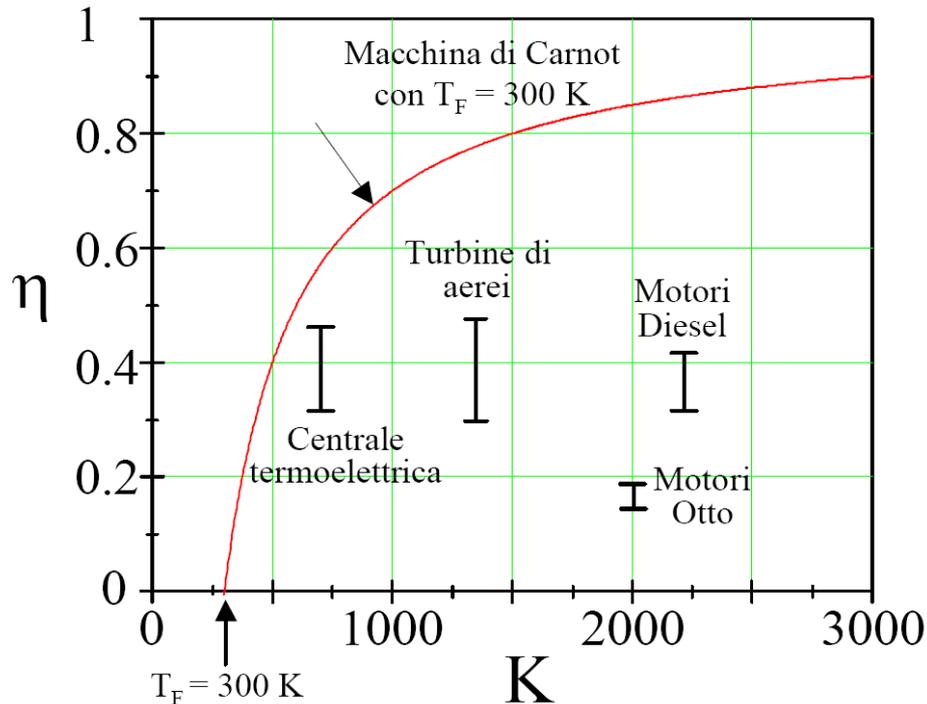
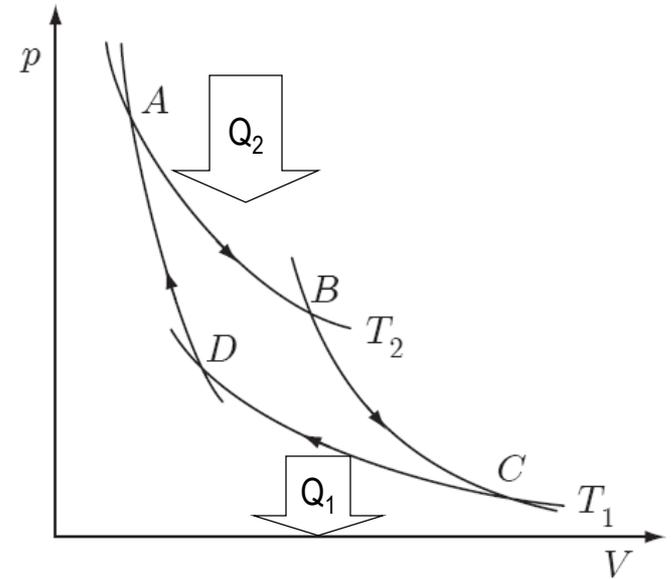
CICLO DI CARNOT



CICLO DI CARNOT

Si dimostra che per il ciclo di Carnot, il rendimento termico vale:

$$\eta_t = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \text{Reversibilità!}$$



Dalla definizione di rendimento termico:

$$\eta_t = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

quindi:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

ENTROPIA

Si definisce ENTROPIA: $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Si *dimostra* che: $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ (Diseguazione di Clausius)

dove l'uguaglianza a zero è solo per cicli reversibili

Per il ciclo di figura:

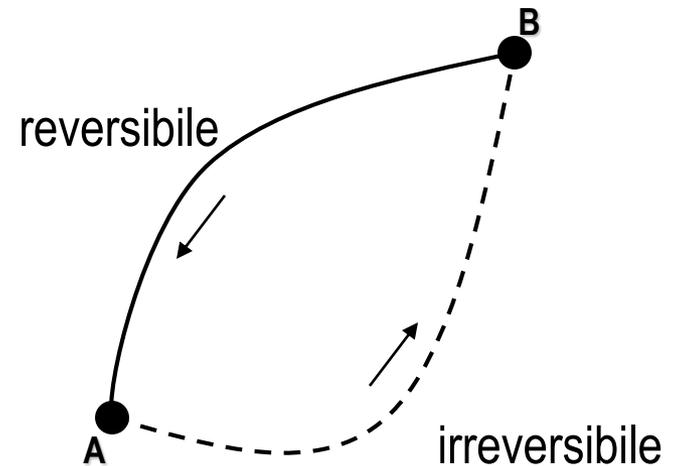
$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$irr \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$irr \int_A^B \frac{\delta Q}{T} - \int_A^B \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$irr \int_A^B \frac{\delta Q}{T} - S_B + S_A < 0$$

$$S_B > S_A + \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$



L'entropia di un sistema aumenta per l'irreversibilità della trasformazione e per lo scambio di calore

LAVORO PERSO PER IRREVERSIBILITA'

$$\eta_M = \frac{L_M}{Q} = 1 - \frac{T_3}{T_1} \Rightarrow L_M = Q \cdot \left(1 - \frac{T_3}{T_1}\right)$$

$$\eta_N = \frac{L_N}{Q} = 1 - \frac{T_3}{T_2} \Rightarrow L_N = Q \cdot \left(1 - \frac{T_3}{T_2}\right)$$

$$\Delta L = L_M - L_N = Q \cdot T_3 \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

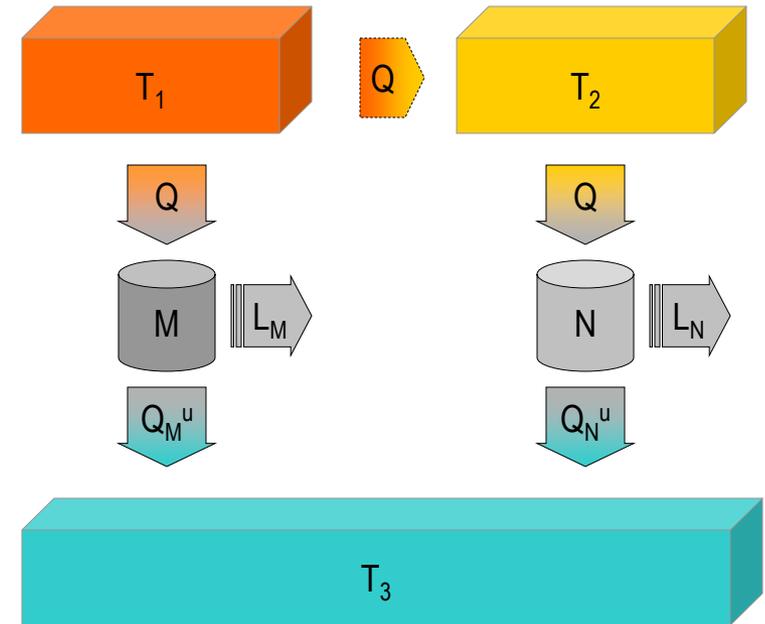
Aggiungo un'ulteriore irreversibilità alle precedenti. Faccio sì che il calore assorbito dalla macchina N, venga dalla sorgente T_1 , e ne studio la variazione di entropia:

$$\Delta S_{T_1} = -\frac{Q}{T_1}$$

$$\Delta S_{T_2} = +\frac{Q}{T_2}$$

$$\Rightarrow \Delta L = \Delta S \cdot T_3$$

$$\Delta S = Q \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{\Delta L}{T_3}$$



Tutte le volte che avviene una trasformazione irreversibile, viene perso un lavoro dato dall'aumento di entropia per la temperatura della riserva termica più fredda

EXERGIA

E' l'energia disponibile di un sistema termodinamico rispetto all'ambiente. Si parla quindi di LAVORO (disponibilità), perché come CALORE, solo una parte rimane effettivamente disponibile in una trasformazione termodinamica. Si introduce un nuovo rendimento, che rappresenta l'efficienza della trasformazione:

$$\eta_{exergetico} = \frac{\text{exergia utilmente trasferita}}{\text{exergia complessivamente introdotta}} = \frac{L_{\min}}{L_{\max}}$$

dove:

L_{\min} è il lavoro minimo teoricamente richiesto per compiere la trasformazione

L_{\max} è il lavoro massimo ricavabile dalla fonte utilizzata

In termini di bilancio:

$$\text{ENERGIA} = \text{EXERGIA} + \text{ANERGIA}$$

Laddove si generi entropia per irreversibilità, si trasforma EXERGIA (EX) in ANERGIA (B).

CALDAIA (analisi energetica)

L'effetto ricercato è la sola produzione energia termica

- non attua un ciclo termodinamico
- sviluppa calore per combustione
- cede parte del calore sviluppato

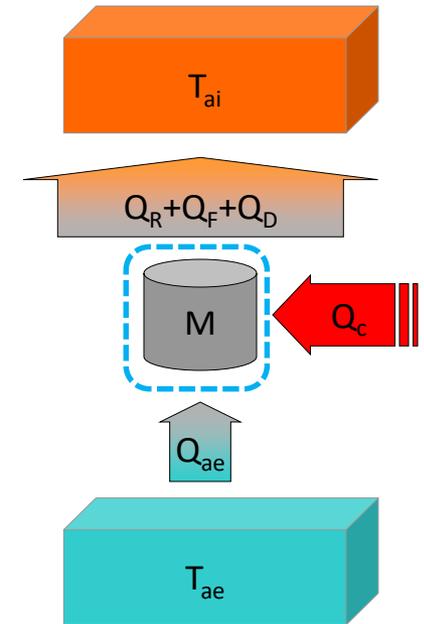
al fluido termovettore
ai fumi al camino
alla cofanatura

$$Q_C = m \cdot PCI$$

$$Q_R$$

$$Q_F$$

$$Q_D$$



Trascurando l'apporto energetico dell'aria esterna rispetto a quello apportato dalla combustione:

$$\eta_{energetico} = \frac{\text{energia utilmente trasferita}}{\text{energia introdotta}} = \frac{Q_{fluido}}{Q_{combustione} + Q_{aria}} = \frac{Q_R}{m \cdot PCI + Q_{ae}} \approx \frac{\dot{Q}_R}{\dot{m} \cdot PCI}$$

$$\eta_{energetico} = \frac{\dot{Q}_R}{\dot{m} \cdot PCI} \approx 0,8 \div 0,9$$

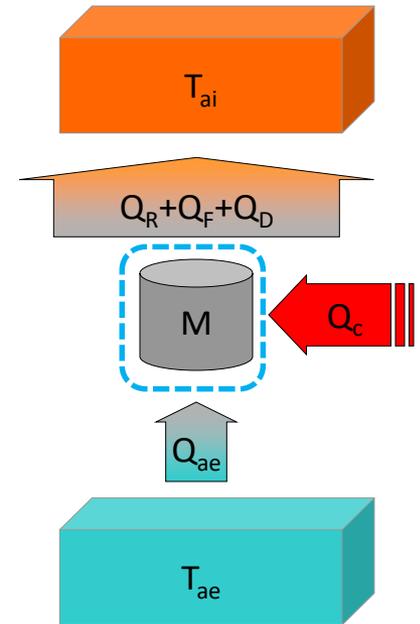


CALDAIA (analisi eXergetica)

Nell'ipotesi che l'exergia del combustibile sia sostanzialmente il suo PCI e che le temperature siano $T_{ae}=0^\circ$ e $T_{ai}=21^\circ$:

$$\eta_{exergetico} = \frac{\eta_{Carnot} \cdot \dot{Q}_R}{\dot{m} \cdot PCI} = \eta_{Carnot} \cdot \eta_{energetico} = \left(1 - \frac{T_{ae}}{T_{ai}}\right) \cdot \eta_{energetico}$$

$$\eta_{exergetico} \approx 0,07 \cdot (0,8 \div 0,9) \cong 0,06$$



In altri termini, l'energia del combustibile è stata male utilizzata.