1969 – appunti di

Macchine termiche 2

1° e 2 principio – entropia cicli – funzioni di Gibbs, Helmoltz, Clapeyron – tempo

FISICA TECNICA

I° principio della Termodinamica

Sistema chiuso: a massa costante, pareti impermeabili alla massa, supponiamo che il sistema evolva ciclicamente.

Caso generale con 5 variabili:

T, p, v, ω, z — quota

v: volume specifico

- supponiamo che lungo z non ci siano capillarità
- " che non ci siano variabili elettriche

nelle suddette condizioni è implicito che non ci devono essere reazioni chimiche irreversibili. Si possono avere cambiamenti di stato. Per noi il cambiamento di stato non è una reazione chimica.

- Dato un sistema misuriamo i calori scambiati e i lavori. Per un sistema ciclico chiuso:

$$\frac{L}{\varphi} = J$$

questo dice il I° principio

J: i valori dipendono dalle unità di misura

NB la ciclicità è necessaria

$\oint dL = \mathcal{L} \quad \oint dQ = \mathcal{Q} \Rightarrow \oint (dQ - A\,dL) = \Phi$

dove $A = 1/J$ = I° principio

$\Longrightarrow$ $dQ - A\,dL$ è un differenziale esatto, allora lo potremo scrivere come il differenziale di una certa funzione $dQ - A\,dL = dU'$ $\Longrightarrow$

dove U' ha i caratteri di una funzione di stato

$\Longrightarrow$ per differenziali esatti $\int_1^2 dU' = U_2' - U_1'$

- enunciamo per esempio U_1' come stato di riferimento $\Longrightarrow U_2'$ rappresenta l'energia del sistema. Ad un definito stato corrisponde un solo valore di U', ma non viceversa.
- Se oltre l'energia ci sono $n-1$ variabili per fissare il sistema, si conclude che il sistema è a n variabili.

2-15-11-F

$$dU' = \left(\frac{\partial U'}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial U'}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial U'}{\partial v}\right) dv + \left(\frac{\partial U'}{\partial w}\right) dw + \left(\frac{\partial U'}{\partial z}\right) dz =$$

$$= \text{----} + \underbrace{A\,(dE_c + dE_p)}_{\text{termini meccanici}}$$

- la temperatura, la pressione, il volume si misurano "nello interno del sistema" cioè senza introdurre referenziali esterni (terra, stellefisse) _ I primi tre termini si dicono "energia interna totale" _

$$dU' = dU_t + A\,(dE_c + dE_p) = dU_t + A\,dL$$

- per i gas, se il baricentro è fermo, c'è una equazione di stato, una variabile cade e con due bastano due per fissare lo stato _ $pv = R_1 T$ con $R_1 = \frac{R}{m}$ massa molecolare
- nel caso di un sistema bifase si misura

  T, e il titolo
- quando sono sufficienti due soli parametri, allora il fluido si dice "fluido termodinamico" _ In questo caso la energia interna si dice

  dU

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

se diciamo x una variabile chimica abbiamo

$$dU_t = dU + \left(\frac{\partial U_t}{\partial x}\right)_{T,P} dx$$

- supponiamo di conoscere la reazione chimica

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A + \cdots \Rightarrow \nu_{n+1} A_{n+1} + \nu_{n+2} A_{n+2} \cdots$$

ν_i coefficienti stechiometrici $\propto$ alla variazione di moli

$$\frac{|dn_1|}{|dn_2|} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \qquad \frac{|dn_1|}{|dn_{n+1}|} = \frac{\nu_1}{\nu_{n+1}}$$

$$\frac{|dn_1|}{\nu_1} = \frac{|dn_2|}{\nu_2} = \cdots = \frac{|dn_{n+1}|}{\nu_{n+1}} = \cdots = dx$$

che è detto "grado di avanzamento della reazione"

3-15-11-F

adottiamo questa convenzione: abbandoniamo i moduli e diamo + a quelli di destra, − a quelli di sinistra, cioè

$$-\frac{\delta u_1}{\nu_1} = -\frac{\delta u_2}{\nu_2} = \dots = \frac{\delta u_{n+1}}{\nu_{n+1}}$$

3

- a reazione avvenuta in modo elementare compiuto tutti i reagenti sono trasformati in prodotti.

inizialmente $\delta x = \phi$ (soli reagenti)
alla fine $\delta x = 1$ (soli prodotti)

1-20-11-F

ricordiamo $\delta Q = \delta U_E + \mathcal{A}\,\delta \mathcal{L}$

- pensiamo a un sistema con baricentro fermo (es. un gas non reagente), in cui ci sono
  - forze di massa: peso, coriolis, ..
  - forze di distribuzione superficiale (pressione, tensione superficiale)

nel caso $\tau = \phi$ si ha pressione uniforme sul contorno



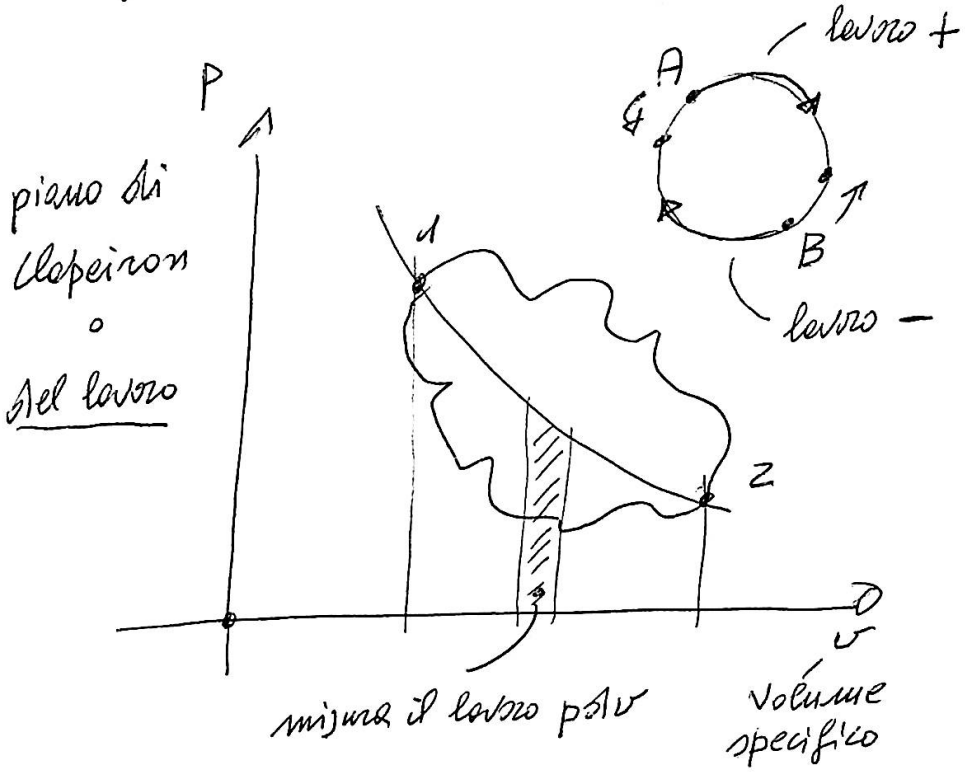
il lavoro è $p\Delta V$

- misura anche il lavoro elementare che compare nella equazione iniziale? Sì, ma in certi esperimenti ideali

1) assenza di attriti (⇒ tensione tangenziale $= \Phi$)
2) equilibrio tra pressione esterna e in temp $p = p'$
3) " " le temperature " " $\pi = \pi'$

in queste condizioni $\Delta \mathcal{L} = p\Delta V$

$\Delta \mathcal{L} = \mathcal{N} p \Delta v$ per l'unità di massa: $\Delta \mathcal{L} = p \Delta v$



2-20-11-F se andiamo da 1 → 2 l'area racchiusa misurerà il lavoro $\mathcal{L}_{1,2}$ - Il lavoro fatto da 1 → 2 (espansione), lavoro fatto dal sistema è positivo -

NB δQ, $\delta \mathcal{L}$ non sono differenziali esatti

- Nel caso di un ciclo, l'area racchiusa dal ciclo misura il lavoro scambiato - Se percorso in senso orario è positivo +

$$\mathcal{L}_{1,2} = \int_1^2 p\,dV$$

NB ricorda: Tutto fermo rispetto al referenziale spazio-temporale, sistema chiuso, chimicamente uniforme, costante nel tempo -

- vediamo il significato di "reversibile"
- se preso un certo stato ci si può spostare (es. con $dV > \phi$ oppure $dV < \phi$ - Naturalmente per l'indipendenza della trasformazione deve essere

$$p = p'; \quad T = T',$$ esempio di ottimo

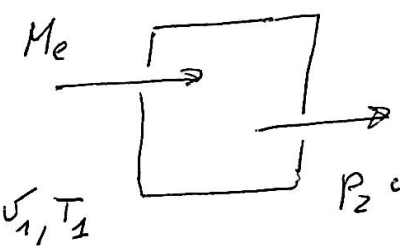
$T = T'$ infatti invertendo il senso della trasformazione cambio segno a $\delta \mathcal{L}$ ma anche a dV -

(ΔQ cambia segno)
ora il calore passa dalle zone calde a quelle fredde
(ora deve prevalere T' su T, ora T su T', a meno di infinitesimi $\Rightarrow T = T'$)

- Queste condizioni sono sufficienti per la reversibilità quando ci sono 2 variabili
- Se le variabili sono 3 il Tutto vale se non ci sono irreversibilità di 2ª specie.

1-22-11-F

SISTEMI APERTI



(a portata di tempo)

- se $M_e = M_u$ si dice che l'apparato è in regime di marcia.
- il baricentro della sezione di ingresso avrà quota z_1 e il fluido entrerà con velocità w_1
  — analogamente z_2, w_2

2-22-11-F

misuriamo la pressione esterna sull'ingresso P_1 5

" " " " uscita P_2

- se nell'interno le variabili sono costo si ha regime fisico
- " all'esterno " " " " " " regime termodinamico
- diciamo $Q_{1,2}$ il calore scambiato che entra
- " $\mathcal{L}_{1,2}$ il lavoro " entra

poniamo $\mathcal{L}_{1,2} = \mathcal{L}'_{1,2} + (\mathcal{L}_p)_{1,2}$

$\mathcal{L}'_{1,2}$ = lavoro concernente le pareti, esclusi gli orifizi di ingresso e uscita

$\mathcal{L}_p$ = lavoro riguardante le aree di ingresso e uscita

" <u>lavoro di pulsione</u> "

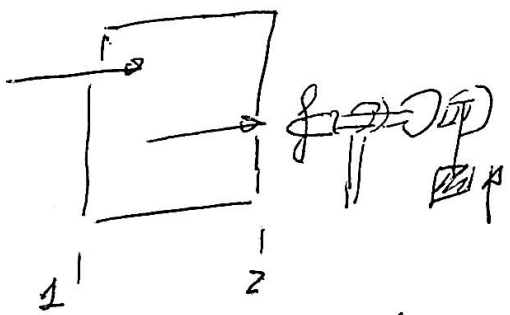
$$\mathcal{L}'_{1,2} = \mathcal{L}_{1,2} - (\mathcal{L}_p)_{1,2}$$

$\mathcal{L}_p > \Phi$ = uscita

$\mathcal{L}_p < \Phi$ = ingresso

- se le pareti sono rigide $\mathcal{L}' = \Phi$

Vediamo un caso dove $\mathcal{F}' \neq \Phi$



qui c'è trasferimento di lavoro

- la superficie è quella del tutto (con l'elica), dopo un po' di tempo è come se l'elica si fosse spostata (avvitamento) $\Rightarrow \mathcal{F}' > \Phi$
- se invece c'è un aspiratore, c'è l'effetto contrario $\mathcal{F}' < \Phi$
- problema: sia p la pressione di un gas sulla faccia esterna: quale è il lavoro?

$$p \cdot \omega \cdot \Delta x = p \Phi \frac{\Delta V}{\Phi} = p \upsilon \Delta M$$

per 1 Kg $\Rightarrow p\upsilon$ da questo effetto

3-22-11-F

$p_1 \upsilon_1$ di segno $< \Phi$ quindi

$$\mathcal{F}_p = p_2 \upsilon_2 - p_1 \upsilon_1 \qquad (*)$$

se misuriamo la frizione interna avrà P_1' e P_2', ma ciò a noi non interessa. Lo si spiega col 2° principio: non tutto il lavoro va in lavoro sul Kg, parte viene dissipato.

⊙ $\mathcal{L}_p = P_2 v_2 - P_1 v_1$ — quindi vale a prescindere dalla reversibilità

• scriviamo l'equazione di bilancio

$$Q_{1,2} - A\mathcal{L}_{1,2} = U_2' - U_1' = (U_t)_2 - (U_t)_1 + A\{\Delta E_c + \Delta E_p\} =$$

$$= (U_t)_2 - (U_t)_1 + A\left\{\frac{W_2^2 - W_1^2}{2} + g(z_2 - z_1)\right\}$$

se il sistema è a sole due variabili

$$Q_{1,2} - A\mathcal{L}_{1,2} = U_2 - U_1 + A\{---\}$$

$$Q_{1,2} - A\mathcal{L}_{1,2} = (U_2 + AP_2 v_2) - (U_1 + AP_1 v_1) + A\{+\}$$

poiché $I = U + APv$ entalpia ⟹

$$Q_{1,2} = A\mathcal{L}_{1,2}' = I_2 - I_1 + A\{+\}$$

la portata è $G = \omega W \delta$ • se imponiamo $z_1 = z_2$

" " $W_2 = W_1$

$\frac{w_2}{w_1} = \frac{w_1}{w_2}$ in questo caso i termini macroscopici sono nulli

• se anche le pareti sono rigide $\mathcal{L}_{1,2} = I_2 - I_1$

• nel caso adiabatico $\mathcal{L}'_{1,2} = \underbrace{I_1 - I_2}$ variazione entalpica

• per tre variabili $I_t = U_t + Apv$

• nel caso di reversibilità

$$dI = d\mathcal{Q} + A p\, dv \quad \text{se } p = \text{cost} \Rightarrow dI = d\mathcal{Q}$$

• nel caso a due variabili si può scrivere:

4-22-11-F

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

• nel caso a tre variabili si può scrivere:

$$dI_t = \underbrace{\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{p,x}}_{\text{calore specifico}} dT + \left(\frac{\partial I_t}{\partial p}\right)_{T,x} dp + \left(\frac{\partial I_t}{\partial x}\right)_{T,p} dx$$

a $p = \text{cost}$, $x = \text{cost}$ ⟹

$$dQ = dI - A\sigma\, dp$$

$$dQ = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T dp + A\sigma\, dp$$

C_p richiamando:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \; ; \qquad C_p = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p$$

calore specifico a volume costante

calore specifico a pressione costante

NB riscaldare e raffreddare non sono sinonimi di fornire o togliere calore

- per un gas perfetto $dI = C_p \cdot dT$
  $dU = C_V \cdot dT$

— quello per l'energia per esempio lo si può dimostrare ricorrendo ai coefficienti calorimetrici e usando l'equazione di stato —

A5

II Principio

Mentre la trasformazione lavoro → calore è possibile sempre totalmente, non è possibile il totale passaggio calore → lavoro

C'è una dissimmetria operativa, non si può quindi parlare di equivalenza tra lavoro e calore scambiato.

Una simmetria totale in situazioni limiti (senza attrito) si ha tra lavoro elettrico e meccanico [scambio ordinato].

Scambio disordinato è quello tra energia termica (calore scambiato) e lavoro.

L'alterazione all'esterno che si ha in ogni trasformazione - la spesa - è più grande quanto più grande è la irreversibilità della trasformazione ed è da questa osservazione che muove il II principio.

Enunciato di Clausius

Il calore va "spontaneamente" dai corpi più caldi a quelli più freddi.
È possibile in un definito ciclo e in un certo sistema far passare calore da un corpo più freddo a uno più caldo pur di immettere nel sistema una azione compensatrice durante lo stesso ciclo.

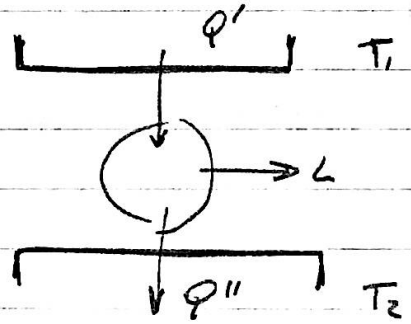
Enunciato di Kelvin

Non è possibile realizzare un termomotore (sistema chiuso motore) con un unico scambio di calore. Cioè un ciclo monotermodiabatico motore è impossibile.

Questo risultato non dà però ancora una quantificazione. Essa è data dallo integrale di Clausius e disuguaglianza di Clausius

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

Prendiamo un ciclo a vapore e verifichiamo la disuguaglianza di Clausius

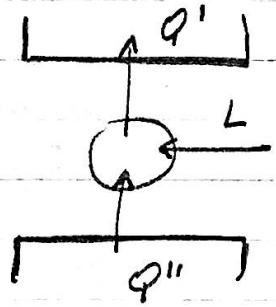


$\frac{|Q''|}{T_1}$ per la sorgente superiore

$\frac{|Q''|}{T_2}$ per l'inferiore

dove $\frac{Q'}{T_1} < \frac{|Q''|}{T_2}$

Invertendo il ciclo



sperimentalmente si trova

$$\frac{|Q''|}{T_1} > \frac{|Q''|}{T_2}$$

detto $\int_-$ l'integrale degli scambi negativi

" $\int_+$ " " " " positivi

si riscontra sperimentalmente

$$|J_-| > |J_+|$$

pertanto estendendo il ragionamento si ha proprio

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

Supponiamo il caso limite $\oint \frac{\partial Q}{T} = 0$

ne conseguerebbe $\frac{Q'}{T_1} = \frac{Q''}{T_2}$

perciò in condizioni limite (che sentremo corrispondere alla reversibilità) il calore versato è minore del caso reale. Nel caso del frigorifero il calore versato Q' è maggiore nel caso reversibile.

Invertendo il ragionamento possiamo assumere come misura di reversibilità

$$\sigma_e = |J_-| - J_+$$ traccia esterna

Per generalizzare il discorso includiamo il caso di reversibilità e scriviamo

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \qquad *$$

Pertanto qualsiasi sia la Trasformazione, purché ciclica la * sarà sempre verificata

la * si può scrivere

$$\frac{dQ}{T} = dS - dS_s$$

$$\circledast \begin{cases} \oint dS = 0 \\ \oint dS_s \geq 0 \end{cases}$$

poiché la funzione S ammette integrale ciclico nullo è una funzione di stato detta Entropia

NB dS_s = "traccia elementare" di ogni ciclo

Il sistema $\circledast$ ci permette di calcolare la variazione di entropia (che dipende solo dagli stati iniziali e finali del sistema)

Supponiamo $d_i S = 0 \quad \Rightarrow$

$$\Rightarrow \quad \frac{(dQ)_{rev}}{T} = dS$$

Per calcolare ΔS per una trasformazione reale (di due variabili) si calcola dQ_{rev} lungo una arbitraria trasformazione reversibile ideale - Tra gli stessi stati iniziali e finali -

[Nei sistemi a tre variabili le cose si complicano]

$$dS = \frac{dQ}{T} + d_i S \qquad \text{dove}$$

$d_i S > 0$ sempre mentre $\frac{dQ}{T}$ dipende dallo scambio termico -

Il $d_i S$ dipende dalla modalità di trasformazione (legate alla irreversibilità) -

→ ne segue una continua produzione di entropia osservazione

adiabatica reversibile = isoentropica

" irr entropia aumenta

ne segue che per un sistema isolato la entropia aumenta (S universo è in aumento).

Esaminiamo un dQ reversibile

$$dQ = T\,dS - T\,dS_p \qquad \text{dove } dQ_R = T\,dS$$

quindi l'effettivo dQ è dato da

$$dQ = (dQ)_R - (dQ_{ir})$$

calore di irreversibilità di dissipazione

$$(dQ)_R = dQ + dQ_i$$

dQ_i maggior calore che si dovrebbe cambiare per portare il sistema dallo stato iniziale a quello finale. Questo dQ_i non è praticamente utile.

Ci interessa $T\,dS_p$

Si hanno due comode espressioni

$$\begin{cases} (dQ)_R = dU + A\,p\,dV \\ (dQ)_R = dI - A\,V\,dp \end{cases}$$ ovvero

$$\begin{cases} dS = \dfrac{dU}{T} + A\,\dfrac{p}{T}\,dV \\ dS = \dfrac{dI}{T} - A\,\dfrac{V}{T}\,dp \end{cases}$$

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

$$dI = C_p\,dT + \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right) dp$$

si può dedurre l'entropia da U o I che sono tabellati.

Dalle relazioni trovate si ha anche

$$dU = T\,dS - A\,p\,dV \qquad dI = T\,dS + A\,V\,dp$$

possiamo quindi parlare di dU e dI in termini di calore scambiato, infatti:

$$T dS = dQ + T dS_i = dQ + dQ_i$$

$$dU = T dS - Ap dV = dQ + dQ_i - Ap dV$$

$$\boxed{dI = dQ + dQ_i + A V dp}$$

* solo se $A V dp$ va tenuto in considerazione (non per es. in E_c o E_p la $dQ = dI$ [vedi appunti precedenti])

dall'ultima si vede che se

$A V dp = -T dS_i$ $(dp < 0)$ allora

$dI = dQ$ cioè il diff di dI è dato in questo caso ~~dalla variazione~~ dal calore effettivamente scambiato.

Sistema a tre variabili

$$I_c = U_c + Ap V \qquad dI_c = T dS + A V dp + X dx$$

dove $X = \left(\frac{dI_c}{dx}\right)_{S,p} = -(\Delta Q_i)_{p,T}$

$$dU_t = T\,dS - Ap\,dv + X\,dx$$

$$\left(\frac{\partial V}{dx}\right)_{p,T,V} = -\,(\Delta Q_c)_{T,V}$$

• Supponiamo il sistema adiabatico e vediamo di calcolare la dS che sarà proprio la dS_i. Indaghiamo con' le cause di irreversibilità (resistenze fluodinamiche): fenomeni di diffusione per sistemi a due variabili, concentrazioni nel tempo, reazioni, fenomeni elettromagnetici per sistemi a 3 variabili.

✳ Produzione entropica per squilibrio di Temperatura

$T_1 > T_2$: in un involucro rigido due corpi a temperatura diversa si scambiano calore:

$$M_1 C_{V_1} dT_1' = M_2 C_{V_2} dT_2 \Rightarrow T_{finale}$$

calore scambiato dal corpo 1 — cal. acquistato dal corpo 2

$$\dot{dS}_3 = M_1\,dS_1 + M_2\,dS_2 = M_1 C_{V_1}\frac{dT'}{T} + M_2 C_{V_2}\frac{dT''}{T} =$$

$$= dQ\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right);\ dQ \text{ calore scambiato in modulo}$$

per calcolare l'entropia immaginiamo la reversibile associata: si tratta di portare i due corpi allo stato finale (T_f) con una isocora.

$\delta W = \delta Q - A\,\delta W$ ma $\delta W = c_v\,\delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)\delta W$ (per 1 kg)

$m_1 c_{v_1}\,\delta T = \delta Q$; $m_1 c_{v_1}\frac{\delta T'}{T} = \frac{\delta Q}{T} = \delta S' = m_1 c_{v_1}\,\delta S_1'$

l'entropia è la somma delle entropie

$$\delta S_{TOT} = \delta S' + \delta S'' = m_1 c_{v_1}\,\delta S_1 + m_2 c_{v_2}\,\delta S_2 =$$

$$= m_1 c_{v_1}\frac{\delta T'}{T} + m_2 c_{v_2}\frac{\delta T''}{T}$$

$$\delta S_1 = \delta Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right); \quad \delta S_1 = \frac{\delta Q}{M_1 + M_2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right);$$

qui il processo generale è di supporre il sistema adiabatico in modo che

$$\delta S = \frac{\delta Q}{0} + \delta S_1 \longrightarrow \delta S = \delta S_1$$

si è da poter valutare le cause di irreversibilità

[*] l'equazione degli aperti dei

$$dq - A dL = dI + d[A\xi + \zeta]$$

nel nostro caso supponiamo $A dL = 0$; $d[A\xi + \zeta] = 0$

si ha $dQ = dI$ ○

prima abbiamo ricavato che $dS = \frac{dI}{T} - A\frac{\delta}{T} dp$

da qui $T dS = dI - A\delta dp$

ma $T dS = dQ_R = dQ + dQ_{irr}$ →

$dQ + dQ_{irr} = dI - A\delta dp$ per la ○

$dQ_{irr} = -A\delta dp$ dividendo per T

$dS_j = -A\frac{\delta}{T} dp$; ▭ dove $\delta = \frac{R_1 T}{p}$

$dS_j = -A\frac{R_1}{p} dp$; $\Delta S_j = -AR_1 \ln \frac{p_2}{p_1}$ →

$\Delta S_j = AR_1 \ln \frac{p_1}{p_2}$

lo stato in cui i due corpi hanno la stessa temperatura è di entropia massima.

Attrito

non si riesce a dare un'espressione del calore di attrito.

Resistenza di attrito fluodinamico.
Supponiamo pareti rigide (lavoro esterno netto nullo)



si misura sperimentalmente che c'è una caduta di pressione.

In questo caso la resistenza di attrito si manifesta in una caduta di pressione, in accordo con

$$A v \, dp = -T \, dS_i \qquad (*)$$

infatti $dS = \frac{dI}{T} - A \frac{v}{T} dp$ ma per questo sistema aperto $dQ = dI$, se vogliamo trovare dS_i dobbiamo porre $dQ = dI = 0$ e quindi si ha la $*$

se vale l'equazione di stato $\frac{v}{T} = \frac{R_1}{p}$ quindi

nel caso di gas perfetto

in un tubo

$$\Delta S_1' = A R_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$\Longrightarrow$

ma questa formula vale anche per equilibramenti di pressione all'interno di un unico sistema.

NB Condizione di equilibrio per un sistema isolato

$dS = 0$ e entropia massima.

A-11 **Controllo degli scambi**

Per sistemi a tre variabili (ad es. accumulatore) si ha parziale perdita di calore di dissipazione del lavoro elettrico ordinato [la parte di energia chimica non dissipata la si ritrova in lavoro elettrico] :

$$-\mathcal{A}\, d\xi = T\, d_i S'' + A\, d\mathcal{L}_{elettrico}$$

NB il segno - sottolinea il fatto che il termine chimico diminuisce e in sua vece appare il calore dissipato e il lavoro elettrico.

Reazione chimica totalmente dissipativa

$$-\mathcal{A}\, d\xi = T\, d_i S''$$

supponendo il sistema adiabatico si valuta la variazione di entropia (si usa un metodo tipo bomba di Berthelot - Mahler), si ha :

$$\Delta S_0^{II} = -\int_0^1 \frac{\mathcal{A}}{T}\, d\xi$$

con calcoli matematici che non sono stati fatti riporto :

$$\frac{X}{T}\,dx = \left\{ \frac{(\Delta Q_t)_{T,v}}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{T,V} \right\} dx$$

per un organo aperto con Termini macroscopici nulli

$$dQ - A\,dL' = dI_\epsilon$$

2° gruppo equazioni : <u>bilancio energetico</u>

$$dQ - A\,dL = dU$$

3° gruppo equazioni

$$\begin{cases} dU_T = T\,dS - A\,p\,dv + X\,dx \\ dI_T = \bar{T}\,dS + A\,p\,dv + X\,dx \end{cases}$$

esse contengono valori attuali (T, p, X) e variazioni di funzioni o quantità di stato

Possiamo trasformare queste equazioni con Clausius

$$dS = \frac{dQ}{T} + dS_j$$

dove dS_j è di 1ª e 2ª specie

$$dS_j = dS_j' + dS_j''$$

A $T, V = \text{cost}$

$$dU_t = X\,dx = dQ$$

per gli aperti $dQ - A\sigma dp = dI_t + A\Sigma\xi$

$$X\,dx = dI_t = dU_t + A\sigma dp = -(\Delta Q_c)_{T,V} + A\sigma dp$$

ma abbiamo visto che $A\sigma dp = -T dS_3$ $\rightarrow$

$$X\,dx = -(\Delta Q_c)_{T,V} - T dS_3 \qquad \frac{X}{T}dx = -\left\{ \frac{(\Delta Q_c)_{T,V}}{T} + \left(\frac{dS_3}{dx}\right)_{T,V} \right\} dx$$

3° grullo $\begin{cases} dU_T = dQ + T dS_j' + T dS_j'' - A p dV + X dx \\ dI_T = dQ + T dS_j' + T dS_j'' + A p dV + X dx \end{cases}$

$$dQ - A\left(dL_m' + dL_e'\right) = dQ + T dS_j' + T dS_j''$$

posto il Termine chimico $-X dx = T dS_j'' + A\, dL_{elettrico}$ ⊛

$$X dx = -T dS_j'' - A\, dL_{elettrico} \Rightarrow$$

$$\boxed{dL_m = p dV - \sum T dS_j'}$$

cioè il L_m si può scrivere generalmente come pdV meno il calore di irreversibilità di 1ª specie (disequilibri di pressione, attriti, trasferimento interno di calore)

Se compare calore di dissipazione solo di 2ª specie (reazioni chimiche e elettricità completamente dissipative) si può scrivere

$$dL_m = p dV$$

Per un organo aperto si conclude naturalmente

$$dl = -V\,dp - \mathcal{J}T\,dS_i$$

NB per esempio in un motore a combustione chimica l'entalpia (componente termodinamica) uscente è maggiore della entalpia entrante ma se teniamo conto della reazione chimica, il bilancio quadra

Vediamo qualcosa sui cicli, distinguiamo

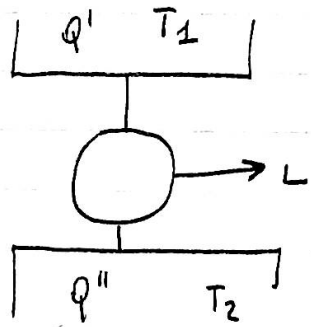
cicli semplici: 2 sorgenti

ciclo composto >2 sorgenti

Il ciclo inverso non è sempre possibile

Ciclo attivo

$T_1 > T_2$



per il 1° principio uno almeno dei due scambi deve essere positivo.

Se ricordiamo il significato della traccia esterna

$$\sigma_e = |J_-| - J_+ = -\oint \frac{\delta\varphi}{T} > 0$$

ci sono nel nostro caso due soli scambi di calore

$$+\frac{\varphi'}{T_1} - \frac{\varphi''}{T_2} = \sigma_e > 0$$

$$\downarrow$$

$$\frac{\varphi' + \varphi''}{T_1} - \frac{\varphi''}{T_1} + \frac{\varphi''}{T_2} < 0$$

ma $\varphi' + \varphi'' = A\mathcal{L} > 0$

$$P_1^2 - \varphi''\underbrace{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}_{<0} < 0$$

se poniamo $P_2^2 = \dfrac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$ $\Rightarrow$

$$P_1^2 + \varphi'' P_2^2 < 0 \Rightarrow \varphi'' < -\frac{P_1^2}{P_2^2}$$

questa relazione basato sul segno di L sta' i segni di φ' e φ'' (sono discordi)

se $\quad q = |\varphi''| = -\varphi''$

$$q > \frac{P_1^2}{P_2^2} = \frac{A\,\ell}{\cancel{T_1}} \cdot \frac{\cancel{T_1}\,T_2}{T_1 - T_2} \qquad \text{cioè}$$

$$q > q_0 = \frac{A\,\ell\,T_2}{T_1 - T_2}$$

nel ciclo di Carnot la parte di calore che deve essere versata a t inferiore è minima $\Rightarrow$ il lavoro ottenuto è massimo.

Nel ciclo semplice reale si versa più calore a T inferiore e ciò è molto importante per la definizione di traccia [in un impianto a vapore nel calcolo del condensatore si deve tener conto di questo maggior calore]

Frazione utilizzata $\quad \eta = \dfrac{AL}{\varphi'}$

ricavata sostituendo il 1° principio $-q'' = q' - Al$ nella della pagina prec.

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2\,\sigma_e}{q'}$$

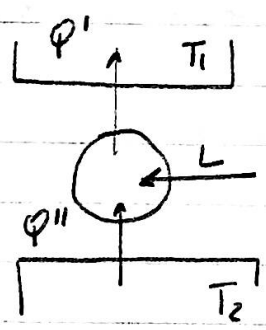
per Carnot $\eta_0 = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

$\frac{q'}{T_2} = \sigma_m$ [per $L = 0$ traccia di max dissipazione]

$$\eta = \eta_0 - \frac{\sigma_e}{\sigma_m} = \eta_0 - \sigma_r$$

$\varphi = \frac{\eta}{\eta_0} < 1$ sempre

Ciclo inverso



c'è la possibilità di trasformare tutto il lavoro in calore ma è un caso di scarso interesse.

Ciò che ci importa è invece l'effetto frigorigeno.

Consumo meccanico specifico $\gamma = \frac{A|\mathcal{L}|}{\Phi''} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} + \frac{T_1 \delta_e}{\Phi''}$

per Carnot $\gamma_0 = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$

si constata che $\gamma > \gamma_0$

Effetto frigorigeno specifico $\varepsilon = \frac{\Phi''}{A|\mathcal{L}|}$

per Carnot $\varepsilon_0 = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

per un frigo domestico $\frac{260}{320-260} \simeq 4,5$

è comodo perché dà un rendimento in termini economici ma può ingenerare confusione, si usa allora con

$$S = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} < 1 \quad \text{sempre}$$

Rendimento alla Clausius

Vedere libro fisica pag. 112

B1

24

Abbiamo visto e caratterizzato attraverso il 1° e 2° principio Energia interna ed Entropia.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right) dv + \left(\frac{dU}{\partial T}\right) dT$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT$$

se l'energia interna dipende solo da T

$$\frac{\partial U}{\partial v} = \frac{\partial U}{dp} = 0$$

Nel gas reale bisogna supporre p abbastanza piccolo per poterlo assimilare a quello perfetto.

A pressione "evanescente" attribuiamo c_{p_0} il suo valore misurato pi con

$$(c_{p_0})_T = [c_{p_0}]_0 + a_1 t + a_2^2 t^2$$ ottenuamo

i successivi valori sperimentali di c_{p_0} al variare di T a pressione p "evanescente"

Talvolta si usa un'altra relazione

$$(c_{p_0})_T = a_3 (1 + \ln T)$$

con questi valori si fanno le Tabelle della energia interna, e così anche per l'entalpia

$$dI = dU + AR_1\, dT$$ che analogamente viene tabellata

$dI = c_p\, dT \Rightarrow$

$dI = c_v\, dT + AR_1 dT \Rightarrow$

Entropia $$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{A p\, dV}{T}$$

$$dS = \frac{dU}{T} + AR_1 \frac{dV}{V}$$ ma si è visto che

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial T} dT$$ quindi

$$\boxed{dS = c_v \frac{dT}{T} + AR_1 \frac{dV}{V}}$$

$$dS = \frac{dI}{T} - \frac{A V\, dp}{p}$$

$$\boxed{dS = c_p \frac{dT}{T} - AR_1 \frac{dp}{p}}$$

mentre la U dipende da una sola variabile la I dipende da 2 - Le cose si semplificano in particolari casi:

$v = \text{cost}$ $\quad [dv = 0]$

$$dS = c_v \frac{dT}{T}$$

$$dS = c_p \frac{dT}{T} \qquad p = \text{cost} \quad [dp = 0]$$

$$pv = R_1 T \,; \quad p\,dv + v\,dp = R_1\,dt$$

$$dQ = c_v\,dT + A\,p\,dv = \frac{1}{R_1} c_v \left(p\,dv + v\,dp\right) + A\,p\,dv =$$

$$= \frac{1}{R_1}\left(c_v\, p\,dv + c_v v\,dp + A R_1 p\,dv\right) =$$

$$= \frac{1}{R_1}\left[p\,dv\,(c_v + A R_1) + c_v v\,dp\right] =$$

$$= \frac{1}{R_1}\left[p\,dv\,(\cancel{c_v} + c_p - \cancel{c_v}) + c_v v\,dp\right] =$$

$$= \frac{1}{R_1}\left(c_p p\,dv + c_v v\,dp\right) =$$

$$= \frac{1}{R_1} c_v \left(k p\,dv + v\,dp\right) \qquad k = \frac{c_p}{c_v}$$

ma $p = \frac{R_1 T}{v}$ $\qquad v = \frac{R_1 T}{p}$ perciò

$dQ = T c_v \left(K \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} \right)$ infine

$dS = \frac{dQ}{T} = c_v \left(K \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} \right)$ solo per i gas perfetti (reversibile)

forma poco impiegata di $S = S(p, v)$

p, v variabili meccaniche [però p, v sono le quantità che noi misuriamo]

riprendiamo la $dS = c_p \frac{dT}{T} - A R_1 \frac{dp}{p}$

Poiché S è funzione di due variabili è più comodo un grafico che una Tabella

$$M\, dS = c_v \frac{dT}{T} + A R \frac{dv}{v}$$

fissato $\left.\begin{array}{l} T_0 = 273^\circ K \\ p_0 = 1 \text{ ATA} \\ v_0 = 22{,}4 \ \frac{m^3}{mole} \end{array}\right\} S_0$

come situazione di riferimento

B3

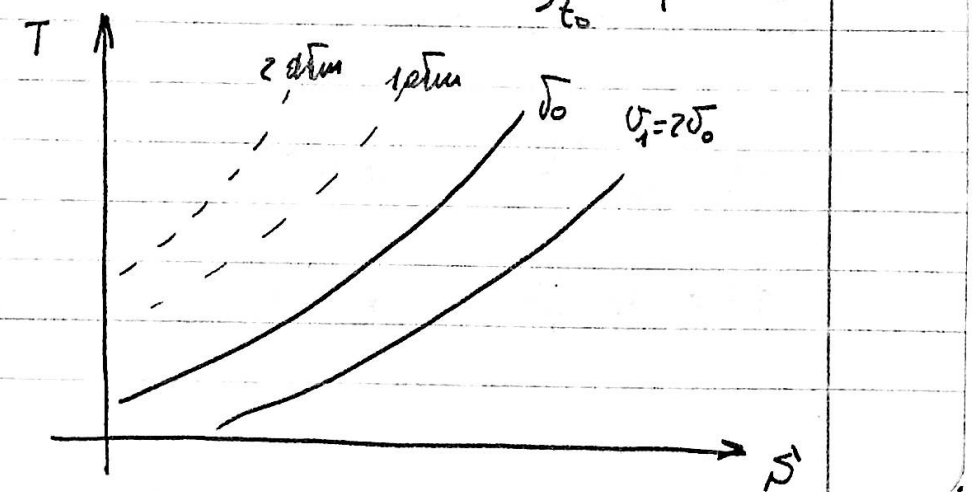
ignorando l'andamento per valori inferiori $S < S_0$ calcoliamo

$$m(S_1 - S_0) = \int_{T_0}^{T_1} C_V \frac{dT}{T} + \int_{v_0}^{v_1} AR \frac{dv}{v} =$$

$$= \int_{t_0}^{t_1} C_V \frac{dT}{T} + AR \ln \frac{v_1}{v_0} \quad *$$

per risolvere l'integrale * dobbiamo conoscere la legge di variazione di C_V. Se supponiamo che per piccole variazioni di T $C_V = \text{cost}$ si può proseguire.

Per una isocora $m(S_1 - S_0) = \int_{t_0}^{t_1} C_V \frac{dT}{T}$



se poi $v_1 = 2v_0$ risulta evidentemente

$AR \ln \frac{v_1}{v_0} \simeq 1{,}38$ che ci serve per costruire il grafico

analoghi discorsi per $v_2 = 3v_0$ .....

Per costruire le isobare prendiamo avviamente

$$m(s_1 - s_0) = \int_{t_0}^{t_1} c_p \frac{dT}{T} - \int_{P_0}^{P_1} AR \frac{dp}{p}$$

se $p = 2p_0$ $\quad AR \ln 2 = 1{,}38$

Per indagare la pendenza fissiamo un t_0 comune a due trasformazioni e calcoliamo in esso $\frac{dT}{ds}$ per le due curve

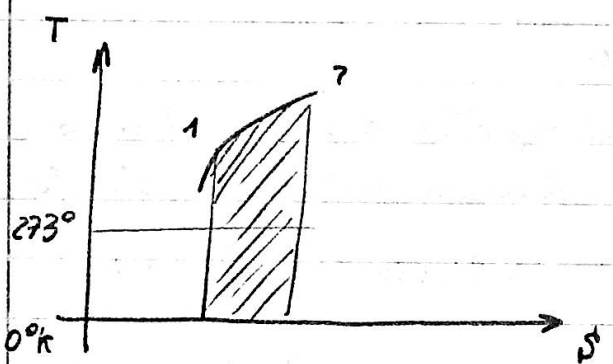
1) $ds = c_v \frac{dT}{T}$ $\quad v$ cost

2) $ds = c_p \frac{dT}{T}$ $\quad p$ cost

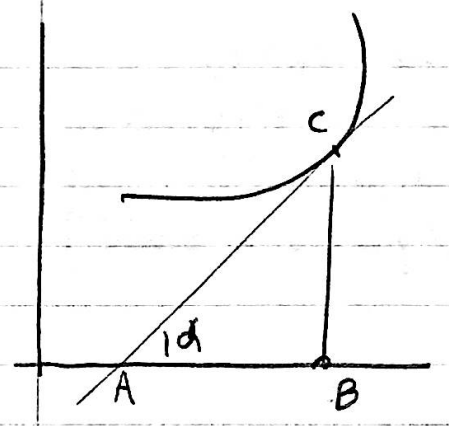
1) $\frac{dT}{dS} = \frac{T}{c_v}$

2) $\frac{dT}{dS} = \frac{T}{c_p}$

poiché $c_p > c_v$ è giusto che l'isobara sia più ripida della isocora [il grafico è errato]



l'area sottesa dalla curva (fino a 0°K) rappresenta il calore scambiato nella trasformazione. $\forall$ C appartenente alla trasformazione il segmento AB rappresenta il calore specifico della trasformazione in quel punto infatti



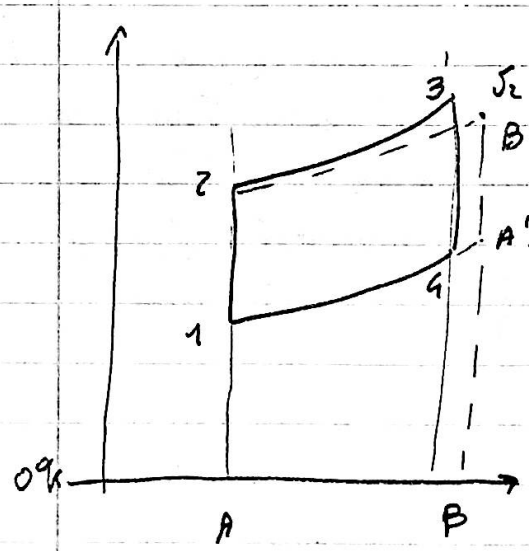
$$AB = \frac{T}{\frac{T}{dT}\,d} = \frac{T}{\frac{dT}{dS}} = \frac{T\,dS}{dT} = \frac{dQ}{dT} = C$$

A parità di pressioni e temperature è migliore il ciclo Otto o diesel. Poniamo condizioni analitiche

$|Q_1|' = (Q_1|''$

$(V_2)' = (V_2)''$

vediamo sul piano TS



per le posizioni finali 3 e 3' si devono sobbarcare come in fig. (area costante)

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

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

la frazione utilizzata dal ciclo Diesel è minore che nel ciclo Otto

Vediamo alcune proprietà dei fluidi [ad es. V, I, S]

per es. per i gas perfetti

$V_t = V_0 (1 + \alpha t)$ [a $p = cost$]

$P_t = P_0 (1 + \alpha t)$ [a $V = cost$]

nel caso di un gas reale β [coeff. di Tensione]

" " " " " perfetto $\alpha = \frac{1}{273,16}$

Coefficienti calorimetrici

Definizione calore specifico $c = \frac{\delta Q}{\delta T}$

NB [δQ, δT quantità operative]

per un corpo monofase c è funzione di T

c può essere + o − (*)

Se accettiamo $c = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + Ap\frac{dV}{dT}$

↓

con l'aiuto del 1° principio si può capire la (*)

NB per il passaggio ↓ è imposta la reversibilità
[si vedrà in seguito che però non è una posizione vincolante]

$$c = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + Ap\right]\frac{dV}{dT}$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_V$ è funzione della chimico-fisica del fluido

$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + Ap\right]$ è funzione della trasformazione

si vede subito che per $V = cost$ $[dV = 0]$ rimane solo il 1° termine, cioè:

$$\frac{[\delta Q]_V}{[\delta T]_V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = c_V$$

abbiamo quindi giustificato l'uso di c_V per le trasformazioni isocore.

introducendo l'entalpia I

$$c = \frac{dI}{dT} - AV\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - AV\right]\frac{dp}{dT} =$$

$$= c_p + \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - AV\right]\frac{dp}{dT}$$

c_p è funzione della costituzione chimico-fisica

$\left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - AV\right]\frac{dp}{dT}$ è funzione della trasformazione

si vede subito che per $P=cost$ $[dP=0]$
rimane solo il 1° termine, cioè

$$\left[\frac{\delta Q}{\delta T}\right]_P = c_P$$

NB A proposito del $\mp$ se il gas fa più lavoro del calore equivalente fornito, poiché U diminuisce, si raffredda [a rigore ciò vale solo per il gas limite]

Se si applica più lavoro che calore tolto si ha il viceversa [tipico esempio è un compressore]

Attenzione! notare la differenza tra riscaldare e fornire calore !!!

riscaldare $dT > 0$

fornire calore $dQ > 0$

indicando $\left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - AV\right] = h$

" $\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + Ap\right] = \ell$ si ha

$$dQ = c_v\, dT + \ell\, dV$$

$$dQ = c_p\, dT + h\, dp$$

sono utili in quanto col 2° principio si possono scrivere ℓ, h in forma monomia semplice.

ℓ = calore di dilatazione isoterma

$$= \frac{\delta Q}{\delta V} \qquad [a\ T = \text{cost}]$$

h = calore di compressione isoterma

$$= \frac{\delta Q}{\delta p} \qquad [a\ T = \text{cost}]$$

esprimendo con altre variabili indipendenti si può scrivere

$$dQ = m\,dV + n\,dp$$

ma questi coefficienti sono usati raramente.

Come abbiamo visto questi coefficienti sono quantità operative. Poiché $l, h \ll c_p\ c_v$ l'errore relativo nel calcolo di h, l è grande $\Rightarrow$ non conviene misurarli sperimentalmente, mentre per c_p, c_v la cosa è fattibile

per c_p, c_v errore 1%

" l, h " 10%

vediamo di ricavare l, h in modo non operativo seguendo il <u>metodo</u> di <u>Maxwell</u>

sappiamo che

$$dU = T\,dS - A_p\,dN \qquad dI = T\,dS + A_V\,dp$$

poiché S è una variabile scomoda vediamo di usare queste due funzioni

$$F_V = U - TS \qquad F_p = I - TS$$

$$\downarrow \qquad \downarrow$$

$$dF_V = -A_p\,dN - S\,dT \qquad dF_p = +A_V\,dp - S\,dT$$

$$\downarrow \qquad \downarrow$$

funzione di Helmoltz — funzione di Gibbs

F_V potenziale isotermo isocoro

F_p " " isobaro

è molto utile nei passaggi di stato

F_V Energia libera	F_p Entalpia libera

si preferisce dire funzione di ....

Proseguiamo col metodo di Maxwell ricordando un po' di analisi:

se $dz = X\,dx + Y\,dy \Rightarrow$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y$$ nel nostro caso

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = A\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -A\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

quindi $$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{\ell}{T} dV =$$

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

poiché le variabili sono indipendenti, per il principio di uguaglianza dei polinomi

deve essere

$$\frac{l}{T} = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right] = A\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]$$

$$l = AT\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \underline{1^{\circ} \text{ Equazione di Clapeyron}}$$

quindi nota l'equazione di stato abbiamo l in modo non operativo

con similari ragionamenti si arriva a

$$h = -AT\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_P \quad \underline{2^{\circ} \text{ equazione di Clapeyron}}$$

quindi

$$dU = C_V\,dT + A\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V T - p\right] dV$$

$$dI = C_p\,dT + A\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

dove le uniche operazioni calorimetriche sono quelle per trovare c_p, c_v

le altre quantità in fisica si trovano usando tabelle una volta nota la costituzione chimico-fisica del sistema

NB c_p, c_v dipendono dalla costituzione chimico-fisica del fluido

l, h dipendono dalla costituzione chimico-fisica e dalla trasformazione

Vediamo l'entropia come $S(T,V)$ e $S(T,P)$

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + A\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - A\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

NB
sono coefficienti molto semplici

per questo è spesso comodo servirsi dell'entropia

Vediamo questi coefficienti nel caso di

$$PV = R_1 T$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R_1}{V} \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R_1}{P}$$

sostituendo nella U

$$dU = c_V dT + A\left[\frac{R_1 T}{V} - P\right] dV = c_V dT$$

per l'entalpia

$$\boxed{dI = c_p dT}$$

per l'entropia [sostituendo ad es. nella 1ª] ○

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + AR_1 \frac{dV}{V}$$

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - AR_1 \frac{dP}{P}$$

NB
Solo per il gas perfetto.

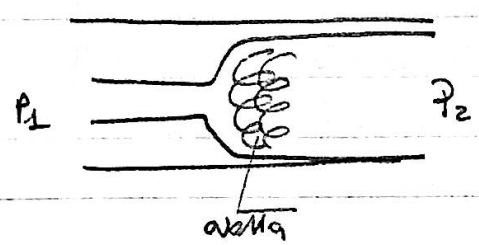
NB a pag 5-22-1 abbiamo visto che h, f sono funzioni di stato perché ricavate da una equazione di stato $\Rightarrow$ non è necessaria alcuna condizione per la trasformazione affinché siano valide le equazioni di Clapeiron.

Si è visto che

$$dU = c_v dT + A\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv$$

$$dI = c_p dT + A\left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

Esperienza Joule-Thomson



$$\begin{cases} q_{1,2} = 0 \\ \ell'_{1,2} = 0 \end{cases}$$

$dz = 0$

$dw = 0$

poiché vale

$$q_{1,2} - A\,\ell'_{1,2} = I_2 - I_1 + A\{-\cdot\} \quad \text{ne segue} \quad \boxed{I_2 = I_1}$$

$\quad\;\; \| \quad\;\; \| \qquad\qquad\quad \|$

$\quad\;\; 0 \quad\;\; 0 \qquad\qquad\quad 0$

Trasformazione isoentalpica

questo riduttore è completamente dissipativo ed è usato come riduttore di pressione per le bombole.

Se il gas è perfetto $dI = 0 = c_p dT \rightarrow T = cost$

Con un gas reale invece $dT \neq 0$

per alcuni gas come H_2 $T_2 > T_1$

" molti altri (aria) $T_2 < T_1$

però per temperature sufficientemente basse si vede che anche H_2 si raffredda. La temperatura alla quale viene questo fenomeno si dice di <u>inversione</u>.

Dualmente ad una certa temperatura (alta) l'aria si comporta come H_2.

In questi stati totalmente dissipativi vale

$$\Delta T = \frac{K}{T^2} \Delta p$$

Riprendendo in considerazione la nostra trasformazione isoentalpica, passiamo alla isoentalpica

reversibile corrispondente

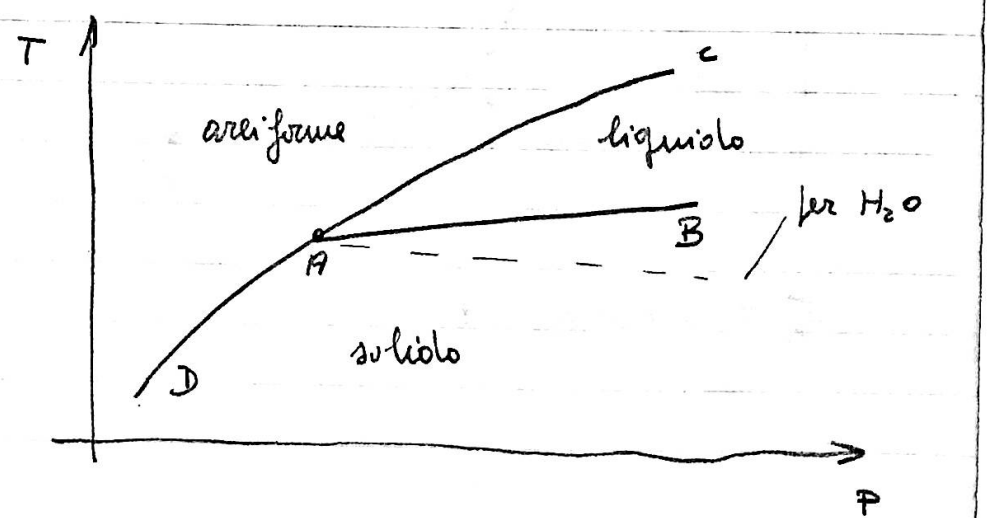
$$dI = 0 = c_p dT + \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T dp \qquad \text{dove} \quad \left(\frac{\partial I}{\partial p}\Big|_T \neq 0\right.$$

questo termine è basso per i gas ma è rilevante per i vapori [si può parlare di vapori per gas sufficientemente raffreddati]

Grandezze di stato per i vapori saturi

In genere i passaggi di stato avvengono a T, p cost. Vediamo i diagrammi di stato.

L'incontro delle tre curve è il p.to triplo.



AB curva di fusione o solidificazione

AC " " vaporizzazione o condensazione

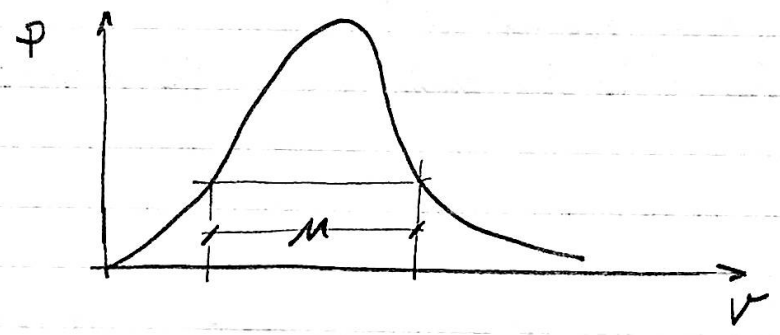
AD " " sublimazione

NB areiforme { gas se $T >$ Temperatura critica
vapore se $T <$ " "

vapore saturo secco: $x = 1$

" " umido: $x = 0$

Dalla curva di Andrews



$$v_x = v + \mu x$$

si ha dunque una $p_e = f(T_e)$ [e = equilibrio]

Dando p e T non si definisce il sistema polifase bisogna dare anche il titolo

Nell'equilibrio bifase si ha una vaporizzazione o una condensazione a seconda di come agiamo dall'esterno. Lo scambio di lavoro si può controllare con un pistone (per mezzo dunque del volume - Empiricamente si vede che fornendo calore si ha espansione, cioè lavoro -

Per aver T costante dovremo dunque fornire calore e contemporaneamente lasciare espandere.

Il calore necessario per alzare il titolo di 1 kg di un è

$$dq = r\,dx$$

Questo calore scambiato a p costante è una variazione di entalpia

$$\frac{(\Delta I)_\ell}{(\Delta V)_\ell} = \ell = \text{calore di dil. isoterma} =$$

$$= \boxed{AT\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = AT\,\frac{dp_e}{dT} = \frac{r}{\mu}}$$

Equazione di Clapeiron

Per indagare le proprietà termodinamiche dei particolari vapori, si parte solitamente dalla entalpia.

Viste le considerazioni sullo equilibrio liquido-vapore (passaggio di stato a P cost) si ha:

$I_x = I_\sigma + \ell x$ e quando si è completato il passaggio ($x=1$):

$I_v = I_\sigma + \ell$

Cenno sulla costruzione della I_σ

ci si riferisce usualmente a $T = 0°C$ e alla corrispondente pressione P_0.

Se vogliamo andare da $P_0 T_0 \rightarrow P T$ si può procedere così:

$P_0 T_0 \rightarrow P T_0$ isoterma

$P T_0 \rightarrow P_a T_a$ isobara

la variazione di entalpia totale sarà la somma delle variazioni di entalpia parziali

$$\Delta I = \Delta I' + \Delta I''$$

NB conviene prima comprimere e poi scaldare per evitare di dover usare cilindri enormi (infatti per scaldare a P cost bisogna lasciare espandere il fluido notevolmente).

Per l'entropia partendo da

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - A \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \quad \text{o meglio}$$

da $dS = \frac{dI}{T} + A \frac{v}{T} dp$ per piccole variazioni

di T e P anche se finite

$$\Delta S = \frac{\Delta I}{T_m} + A \frac{\sigma_m}{T_m} \Delta p$$

Anche qui con la convenzione $S = 0$ per $T = T_0$, $P = P_0$

perciò $S_x = S_\sigma + \frac{r}{T} x$ e per completa evaporazione:

$$S_v = S_\sigma + \frac{r}{T}$$ e per vapore surriscaldato

$$I_{ps} = I_\sigma + r + \int_T^{T_s} c_p' \, dT$$

dove l'integrale rappresenta una arbitraria isobara ed è tabellato. Vale anche

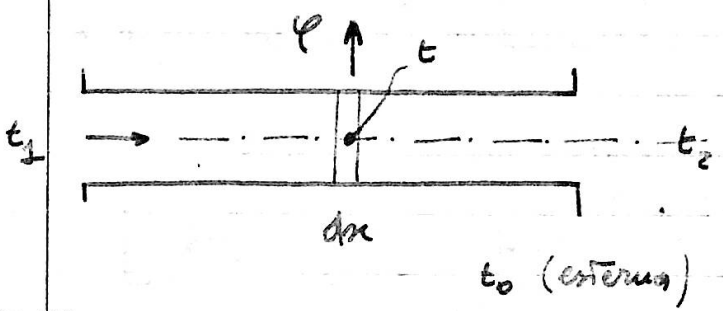
$$S_s = S_\sigma + \frac{r}{T} + \int_T^{T_s} c_v \frac{dT}{T}$$

Distribuzioni di Temperatura

Ce ne sono di due tipi: in funzione della geometria e in funzione del tempo.

Vediamo un esempio del 1° tipo

Studiamo la temperatura lungo un tubo.
Supponiamo che trasporti H_2O calda.
La temperatura del tubo, date le dimensioni e la conduttività elevata del metallo, si può usare come rappresentativa anche della temperatura all'interno



ingresso uscita

qui con ottima approssimazione si può assumere $\phi = cost$.

Facciamo ora alcune riflessioni:

- se H_2O è calda, all'uscita si ha un raffreddamento
- se " " fredda, " " " riscaldamento

NB questi discorsi sono validi solo se il fluido è monofase [nel caso ad esempio di acqua e vapore, alla fine si ha una variazione di titolo]

Ricordando il flusso per i tubi lunghi e riferendoci al tratto elementare

$$d\varphi = U \cdot (t - t_0)\, dx$$

[$d\varphi$ assunto in modulo cioè col segno +]

Introduciamo questo nuovo concetto

$$E = G \cdot c_p \quad \text{equivalente in acqua}$$

c_p calore specifico per unità di massa.

G portata c_p calore specifico [a $p = cost$]

facendo l'equazione calorimetrica

$$d\varphi = U(t - t_0) \cdot dx = -E\, dt$$

$$U \cdot (t - t_0) \cdot dx = - E \cdot dt$$

questa vale anche se il fluido del tubo è freddo, infatti cambierebbe il segno nel 2° membro, ma poiché dt è in modulo cambia anche $t - t_0$ con $t_0 - t$ ⇒ l'equazione rimane la stessa.

Separando le variabili

$$\frac{dt}{t - t_0} = - \frac{U}{E} dx$$

{ U non è funzione di x
{ E non è cost

però ci si può riferire con buona approssimazione al valore medio, quindi

$$\ln(t - t_0) = - \frac{U}{E} x + K$$

(il valore medio è quello tra $\frac{U}{E}$ iniziale e $\frac{U}{E}$ finale. Poiché t_2 non è noto si fa per tentativi successivi)

Con le condizioni al contorno:

$x = 0 \rightarrow t = t_1 \rightarrow$ ricavo K

$$\ln(t-t_0) = -\frac{U}{E}x + \ln(t_1 - t_0) \Longrightarrow$$

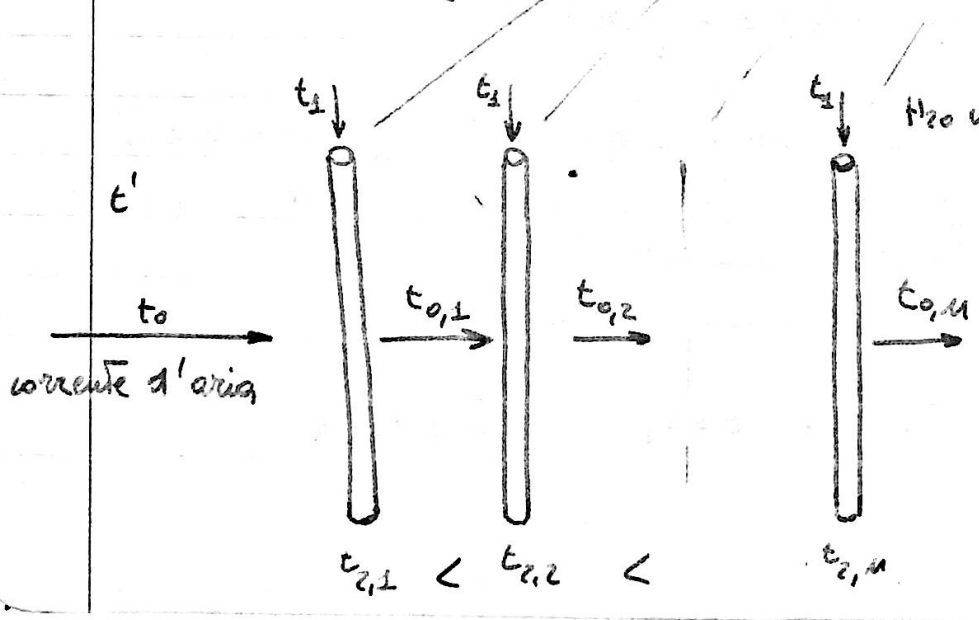
$$\Rightarrow \ln\left(\frac{t-t_0}{t_1-t_0}\right) = -\frac{U}{E}x$$ passando ai numeri

$$\boxed{t - t_0 = (t_1 - t_0)\, e^{-\frac{U}{E}x}}$$

per $x = L$ ho la Temperatura all'uscita

Batterie a corrente incrociate

si fino a arrivare fino a 100 tubi



l'aria lambendo la 1ª fila di tubi si scalda e si porta fino ad una temperatura $t_{o,1}$ che si determina con la equazione calorimetrica -

Per trovare $t_{e,1}$ basta usare la

Vediamo l'equazione calorimetrica

$$e\,(t_1 - t_{e,1}) = E'(t_{o,1} - t_o)$$

e equivalente in acqua

$E' = G \cdot c$ " " "

(cal. spec. a p = cost)

identici ragionamenti si possono fare per la seconda linea fino a $t_{e,n}$ e $t_{o,n}$

Per il raffreddamento il discorso è identico, c'è solo un accorgimento pratico da tenere presente:

<u>l'acqua fredda si fa entrare dal basso</u>

Il concetto generale è quello insomma che ci deve essere concordanza con la circolazione naturale

---

Vediamo ora una distribuzione nel Tempo

Supponiamo di avere un corpo caldo e di lasciarlo raffreddare nell'ambiente.

Prima di proseguire però bisogna fare alcune posizioni:

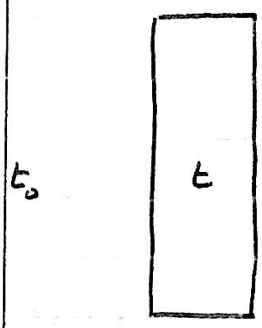
× il corpo abbia dimensioni limitate almeno in un certo senso

× la Temperatura del corpo (Temp. sup.le) sia uguale in tutti i pti

Queste ipotesi sono necessarie per poter dare senso significato a "Temperatura" di quel corpo

[già questa trattazione non si presterebbe per un lingotto, in questo caso bisognerebbe ricorrere a Fourier e trovare la t interna]

Vediamo dunque di trovare $t(\vec{r})$



supponiamo t uniforme
cioè $\frac{\partial t}{\partial x} = 0$

facciamo il bilancio calorimetrico

$$dq = \alpha \cdot S \cdot (t - t_0)\, d\tau = -M \cdot c \cdot dt = -E\, dt$$

dove $\alpha = \alpha_c + \alpha_i$ coeff. di dispersimento

poiché qui $S = cost$ C = cal. spe. a $S = cost$

$E = Mc$ equivalente in H_2O

[NB ciò è vero perché il lavoro di contrazione è veramente esiguo]

$$\frac{dt}{t - t_0} = -\frac{\alpha \cdot S}{E}\, d\tau$$

[α, E sono variabili ma di solito sono c.a. 10^{-2}, per temperature alte si può arrivare al 10%, allora si prende il valor medio]

$$\ln(t - t_0) = -\frac{\alpha \cdot S}{E} z + K$$

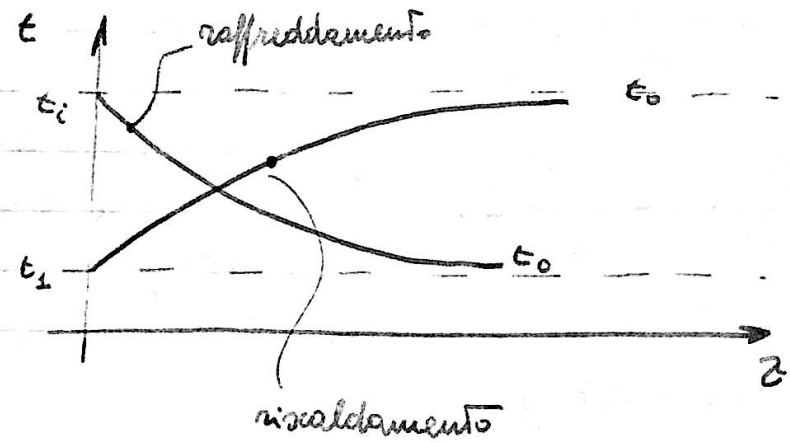
col contorno

$z = 0 \rightarrow K = \ln(t_i - t_0)$; t_i temp. iniziale $\Rightarrow$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{t - t_0}{t_i - t_0}\right) = -\frac{\alpha \cdot S}{E} z$$

$$\boxed{t - t_0 = (t_i - t_0)\, e^{-\frac{\alpha \cdot S}{E} z}}$$

per le stesse considerazioni di prima vediamo che vale anche per riscaldamento (corpo in un forno)



Esaminiamo bene un particolare aspetto del raffreddamento : <u>la tempra</u>

prendiamo in esame la rapidità di raffreddamento

$$\frac{dt}{dz} = -\frac{\alpha \cdot S}{E}(t - t_0) = -\frac{\alpha S}{E}(t_i - t_0)\, e^{-\frac{\alpha S}{E}\tau}$$

essa è max per $t = t_i$

Nella pratica si può rendere necessario aumentare il valore assoluto di questa rapidità ; poiché $E = cost$ si può agire solo sul prodotto $\alpha \cdot S$ e poiché $S = cost$ solo su α

$$\alpha = \alpha_c + \alpha_i$$

<u>α_i</u> diende dalla superficie e poiché qui è cost anche $\alpha_i = cost$ $\quad [\alpha_i \simeq 5]$

<u>α_c</u> può essere variato in vari modi $\left[\frac{kcal}{m^2\, h\, ^\circ C}\right]$

o <u>con aria forzata</u>

e così si riesce a quintuplicare (fino a 5 volte)
oppure: si cambia il fluido e si usa
acqua od olio

↓ (fino a 300 volte) ↘ (fino a 70 volte)

Vediamo ora il Δt che c'è in una macchina per il semplice fatto che lavora.

diciamo P potenza dissipata

$$\underbrace{P \cdot d\tau}_{E\,dt} - \underbrace{q \cdot S \cdot (t - t_0) \cdot d\tau}_{} = \left[P - q \cdot S \cdot (t - t_0)\right] d\tau =$$

$= E\,dt$

$P \cdot d\tau$: calorie che si rendono disponibili nel tempo $d\tau$

$q \cdot S \cdot (t - t_0) \cdot d\tau$: calore ceduto allo ambiente esterno

non c'è il segno − perché si tratta di riscaldamento

$E = \Sigma M_i c_i$ [a $v = \omega r$]

facciamo alcune posizioni

$\frac{P}{E} = M$ $\frac{d \cdot S}{E} = N$ $\Rightarrow$

$[M - N(t - t_0)]\, dz = dt$;

$\frac{dt}{M - N(t-t_0)} = dz$

N può variare sensibilmente a causa di d e quindi prendiamo il valore medio

facciamo altre posizioni per risolvere la equazione differenziale

$y = M - N(t - t_0) \Rightarrow dy = -N\, dt \Rightarrow$

$\frac{dy}{-N \cdot y} = dz$ quindi

$$\frac{1}{-N} \ln \{ M - N(t - t_0) \} = z + K$$

per $z = 0 \quad K_i = \frac{1}{-N} \ln [M - N(t_i - t_0)]$

poiché stesso

$t_i = t_0$ ambiente si ha

$$\frac{1}{-N} \ln [M - N(t - t_0)] = z + \frac{1}{-N} \ln M \longrightarrow$$

$$\frac{1}{-N} \ln \left[1 - \frac{N}{M} (t - t_0)\right] = z \;;$$

$$\ln \left[1 - \frac{N}{M} (t - t_0)\right] = -Nz \;;$$

$$1 - \frac{N}{M}(t - t_0) = e^{-Nz} \;;$$

$$\frac{N}{M}(t - t_0) = 1 - e^{-Nz} \;;$$

$$t - t_0 = \frac{M}{N}\left(1 - e^{-N\zeta}\right) \qquad \text{ma} \quad \frac{M}{N} = \frac{P}{d \cdot S}$$

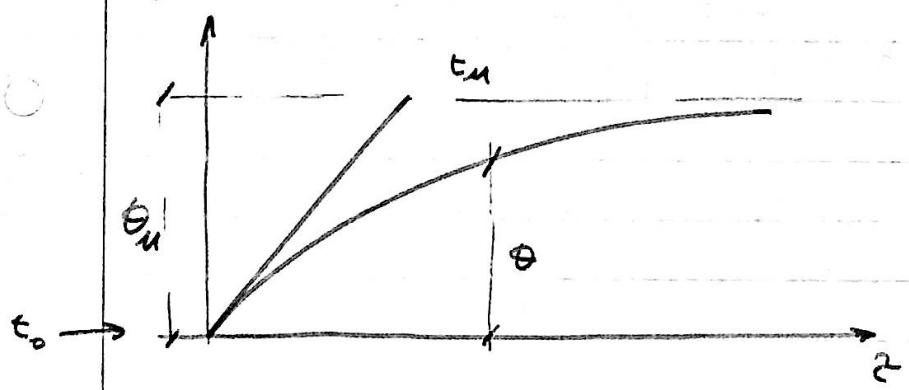
quindi

$$\boxed{t - t_0 = \frac{P}{d \cdot S}\left(1 - e^{-N\zeta}\right)}$$

$$t_M - t_0 = \frac{P}{d \cdot S} = \theta_M$$ surriscaldamento massimo

quindi $$\theta = \theta_M\left(1 - e^{-N\zeta}\right)$$

graficando



costante di tempo $\frac{1}{N} = \frac{E}{q \cdot S} = \left[\frac{kcal}{°C} \; \frac{1}{\frac{kcal}{m^2 °C h} m^2} \right] =$

$= [h]$.

× il suo significato è questo: quel tempo tale che

$$\frac{\theta}{\theta_u} = \frac{e-1}{e} = 0{,}632$$

vediamo ora la rapidità di riscaldamento

$$\frac{d\theta}{dz} = \theta_u N e^{-Nz} = \frac{P}{q \cdot S} \frac{q \cdot S}{E} e^{-Nz} = \frac{P}{E} e^{-Nz}$$

nel pto iniziale ($z = 0$) la tangente alla curva è P/E

cioè $\left(\frac{d\theta}{dz} \right)_0 = \frac{P}{E}$

cosa succederebbe se il raffreddamento continuasse sempre così ?

$$\frac{P}{E}\ [\text{Tempo}] = \frac{P}{E} \cdot \frac{E}{q \cdot S} = \frac{P}{q \cdot S} = \Theta_M$$

$$\text{Tempo} = \frac{1}{N}$$

In pratica si fanno misure di Tempo e Temperatura e si grafica, inoltre si porta la tangente nell'origine e si ha la costante di Tempo

per piccole macchine è dell'ordine di 1 ora
" grandi .. .. giorni
" edifici - - - - - settimane

Come ridurre il surriscaldamento ?

poiché $\Theta_M = \frac{P}{q \cdot S}$ e si può operare

solo su di un po':

x usare la ventilazione forzata

x cambiare fluido, e per impianti elettronici usare H_2 idrogeno