





# Capitolo 1

## Richiami di termodinamica

### 1.1 Definizioni

- **TERMODINAMICA:** disciplina che studia essenzialmente le trasformazioni reciproche tra lavoro meccanico e calore.
- **SISTEMA (in termodinamica):** Regione dello spazio limitata, o quantità di materia finita, divisibile, idealmente o no, da ciò che la circonda, cioè dall'ambiente circostante.
  - a. Sistemi aperti = possono scambiare materia ed energia con l'ambiente circostante;
  - b. Sistemi chiusi = possono scambiare solo energia con l'ambiente circostante;
  - c. Sistemi isolati = non possono scambiare massa ed energia con l'ambiente circostante.

### 1.2 Analisi dei sistemi termodinamici

- **Analisi microscopica:** studio del comportamento delle singole molecole del sistema
- **Analisi macroscopica:** descrizione del sistema termodinamico in termini di variabili che fanno riferimento alle proprietà medie del sistema.

### 1.3 Coordinate

- **Coordinate termodinamiche:** grandezze che consentono di descrivere compiutamente in termini macroscopici le condizioni (lo stato) di un sistema, e in particolare la sua energia interna.
- **Coordinate meccaniche:** grandezze che consentono di descrivere compiutamente in termini macroscopici l'energia esterna (o meccanica) di un sistema, e in particolare l'energia potenziale e l'energia cinetica. Coordinate meccaniche possono essere per esempio la posizione e la velocità.
- **Coordinate chimiche:** grandezze che consentono di definire la struttura, la composizione chimica e la massa di un sistema.

## 1.4 Grandezze estensive e intensive

- Grandezze intensive: non dipendono dalle dimensioni di un sistema (pressione  $p$ , temperatura  $T$ , densità  $\rho$ , ...)
- Grandezze estensive: viceversa (volume  $V$ , calore  $Q$ , energia interna  $E$ , entalpia  $H$ ). Per queste grandezze useremo lettere minuscole ( $v$ ,  $q$ ,  $e$ ,  $h$ ) quando ci si riferirà a valori specifici, cioè quando saranno riferite a una unità di massa, o a una mole.

## 1.5 Stato, stato di equilibrio

- Stato del sistema: condizione del sistema completamente definita da un numero (minimo) di coordinate.
- Stato di equilibrio: stato in cui il sistema permane indefinitamente in assenza di interventi esterni.
- Equazione di stato: equazione che descrive il legame tra le coordinate termodinamiche in condizioni di equilibrio, per esempio

$$f(p, T, V) = 0$$

In condizioni di equilibrio una grandezza può essere espressa in funzione delle altre che entrano nell'equazione di stato.

## 1.6 Funzioni di stato

Grandezze termodinamiche (energia interna, entalpia, entropia,...) i cui valori dipendono solo dalle coordinate termodinamiche di un certo stato di equilibrio termodinamico, e non dal modo in cui tale stato viene raggiunto.

## 1.7 Sistemi $pVT$

Sistemi isotropi di massa e composizione costanti che esercitano sull'ambiente circostante una pressione idrostatica uniforme. La loro equazione di stato stabilisce una relazione tra le tre coordinate  $p$ ,  $V$ ,  $T$  relativamente a uno stato di equilibrio.

**Esempio 1.1** *Nel caso di un gas ideale, l'equazione di stato di un sistema costituito da una mole di gas è*

$$pv = \frac{RT}{P_m}$$

o anche

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{P_m}$$

dove  $P_m$  è il peso molecolare del gas e  $R$  è la costante universale dei gas.

## 1.8 Equilibrio

Equilibrio termodinamico: si ha quando il sistema si trova contemporaneamente nei tre seguenti stati di equilibrio:

- Equilibrio meccanico: non si esercitano forze non bilanciate né all'interno del sistema, né tra il sistema e l'ambiente circostante.
- Equilibrio chimico: non si verificano processi che alterano la struttura interna del sistema, quali per esempio reazioni chimiche.
- Equilibrio termico: le coordinate termodinamiche non cambiano, tutte le parti del sistema hanno la medesima temperatura, che coincide con quella dell'ambiente circostante.

## 1.9 Trasformazioni termodinamiche

Processi in cui un sistema termodinamico passa da uno stato di equilibrio a un altro.

- Isoterme: avvengono a temperatura costante;
- Isobare: avvengono a pressione costante;
- Isocore: avvengono a volume costante;
- Adiabatiche: avvengono senza scambio di calore tra il sistema e l'ambiente;
- quasi statiche: avvengono passando attraverso un numero molto grande (infinito) di stati di equilibrio.

## 1.10 Lavoro, calore e trasformazioni termodinamiche

- Lavoro: grandezza fisica definita come il prodotto di una forza che agisce su un corpo per lo spostamento che il corpo subisce sotto la sua azione.
- Calore: ente che viene scambiato fra un sistema e l'ambiente circostante esclusivamente in virtù di una differenza di temperatura.
- Trasformazione termodinamica: trasformazione del sistema che cambia lo stato termodinamico. In una trasformazione termodinamica, il lavoro e il calore non dipendono solo

dagli stati iniziale e finale (non sono quindi funzioni di stato), ma anche dal percorso seguito, le quantità infinitesime di lavoro e di calore sono quindi dei differenziali non esatti ( $\delta L$  e  $\delta Q$ ), cioè non sono il differenziale di una funzione delle coordinate termodinamiche.

- Convenzione: sono positive le grandezze assorbite dal sistema e negative quelle cedute

### 1.11 Primo principio della termodinamica

In un sistema chiuso, ma non isolato, facendo compiere una trasformazione al sistema fornendo calore  $Q$  in una certa fase e facendogli compiere lavoro  $L$  in un'altra in modo che si torni allo stato iniziale, si verifica che  $L/Q = -1$ , cioè  $L + Q = 0$ . Se si considera ora solo questa trasformazione chiusa, cioè che riporta il sistema nello stato iniziale, come la concatenazione di due trasformazioni aperte, il termine  $L + Q$  relativo alla prima deve essere uguale, a meno del segno, a quello relativo alla seconda. Quindi  $L + Q$  è una funzione di stato, anche se  $L$  e  $Q$  singolarmente non lo sono. Questa funzione si chiama energia interna  $E$  e risulta

$$\Delta E = L + Q$$

Questa relazione rappresenta il primo principio della termodinamica. È un principio di conservazione dell'energia per sistemi chiusi. Per quanto detto l'energia interna è un differenziale esatto.

Più in generale, considerando anche possibili variazioni dell'energia cinetica  $E_k$  e potenziale  $E_p$  di un sistema, per l'energia totale  $E_t$  si potrà scrivere

$$\Delta E_t = \Delta E + \Delta E_k + \Delta E_p = L + Q$$

Le energie specifiche cinetica e potenziale sono date da

$$\begin{aligned} e_k &= \frac{1}{2}u^2 \\ e_p &= gz \end{aligned}$$

dove  $u$  è la velocità,  $z$  è la altezza rispetto al riferimento e  $g$  è l'accelerazione di gravità. La forma differenziale del primo principio è

$$dE = \delta L + \delta Q$$

**Esempio 1.2** *In un sistema  $pVT$  per trasformazioni quasi statiche si ha*

$$dE = \delta Q - pdV$$

**Esempio 1.3** *In un sistema  $pVT$ , nel caso di trasformazioni quasi statiche a volume costante ( $\delta L = 0$ )*

$$dE = \delta Q$$

*cioè il calore trasmesso va a modificare l'energia interna del sistema.*

## 1.12 Entalpia e calori specifici

Consideriamo ancora sistemi  $pVT$ .

- Entalpia: è una coordinata termodinamica definita da

$$H = E + pV$$

o, in termini specifici,

$$h = e + pv = e + \frac{p}{\rho}$$

Nei sistemi  $pVT$  l'entalpia può essere vista come  $H = f(p, T)$ , o  $H = f(T, V)$ , cioè come funzione di due coordinate termodinamiche secondo l'equazione di stato.

- In forma differenziale

$$dH = dE + d(pV) = \delta L + \delta Q + d(pV)$$

- Nel caso di trasformazioni quasi statiche a volume costante ( $\delta L = 0, dV = 0$ )

$$dH = \delta Q + Vdp$$

- Nel caso di trasformazioni quasi statiche a pressione costante ( $dp = 0$ )

$$dH = \delta L + \delta Q + d(pV) = -pdV + \delta Q + pdV = \delta Q$$

- Capacità termica: rapporto tra il calore  $Q$  fornito a un sistema e la differenza di temperatura ( $T_2 - T_1$ ) da esso causata

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

- Calore specifico a pressione costante: nei sistemi  $pVT$  fa riferimento al rapporto tra variazioni infinitesime quando la trasformazione avviene a pressione costante

$$c_p = \left( \frac{\delta q}{dT} \right)_{p=\text{cost}} = \left( \frac{dh}{dT} \right)_{p=\text{cost}}$$

- Calore specifico a volume costante: nei sistemi  $pVT$  fa riferimento al rapporto tra variazioni infinitesime quando la trasformazione avviene a volume costante

$$c_v = \left( \frac{\delta q}{dT} \right)_{v=\text{cost}} = \left( \frac{de}{dT} \right)_{v=\text{cost}}$$

### 1.12.1 Gas perfetti

Ricordando che per i gas perfetti vale la relazione  $\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{P_m}$  e che  $h = e + \frac{p}{\rho} = e + \frac{RT}{P_m}$ , differenziando questa relazione rispetto a  $T$  si ha

$$\frac{dh}{dT} = \frac{de}{dT} + \frac{R}{P_m}$$

da cui

$$c_p = c_v + \frac{R}{P_m}$$

### 1.12.2 Solidi e liquidi

Per i solidi e i liquidi si usa fare riferimento soltanto al calore specifico a pressione costante, dato che una variazione di temperatura comporta (almeno in teoria) una variazione di volume.

### 1.13 Equazione della politropica

Per dedurre l'equazione della politropica per trasformazioni adiabatiche, isoterme, isobare, si suppone che il fluido in esame sia un gas perfetto, per cui  $pv = \frac{RT}{P_m}$ . Questa ipotesi, per gas reali, è valida in intervalli limitati. A partire dalle relazioni

$$\begin{aligned} de &= c_v dT \\ dh &= c_p dT \\ \delta q &= dh - v dp = de + p dv \end{aligned}$$

segue che

$$\begin{aligned} \delta q &= c_p dT - v dp \\ \delta q &= c_v dT + p dv \end{aligned}$$

#### 1.13.1 Trasformazioni adiabatiche

Poiché  $\delta q = 0$ , si ha che

$$\begin{aligned} c_p dT - v dp &= 0 \\ c_v dT + p dv &= 0 \end{aligned}$$

Ricavando  $dT$  dalla seconda e sostituendo nella prima

$$\frac{c_p}{c_v} = -\frac{v}{p} \frac{dp}{dv}$$



## Capitolo 1 Richiami di termodinamica

o anche, ponendo  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$  ( $\simeq 1.2 \div 1.5$ ),

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dv}{v}$$

che integrata diventa

$$\ln p = -\gamma \ln v + \ln k$$

cioè

$$\begin{aligned} p v^\gamma &= k \\ p &= k \rho^\gamma \end{aligned}$$

L'equazione

$$p = k \rho^n$$

è la generica equazione della politropica, che nel caso specifico è valida per  $n = \gamma$ .

### 1.13.2 Trasformazioni isoterme

Nel caso di trasformazioni isoterme  $dT = 0$  e, dalle relazioni precedenti,

$$\begin{aligned} \delta q &= -v dp \\ \delta q &= +p dv \end{aligned}$$

per cui

$$\frac{dv}{v} = -\frac{dp}{p}$$

Vale quindi ancora la

$$p = k \rho^n$$

con  $n = 1$

### 1.13.3 Trasformazioni isobare

Per trasformazioni isobare, cioè con  $p = \text{cost.}$ , si può ancora supporre

$$p = k \rho^n$$

con  $n = 0$ .

### 1.14 Trasmissione del calore

La trasmissione del calore può avvenire per conduzione, convezione e irraggiamento.

### 1.14.1 Conduzione

La trasmissione avviene senza trasporto macroscopico di materia. È governato dall'equazione di Fourier

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \Phi(t) = -\lambda A \frac{dT(t)}{dx}$$

dove  $\lambda$  è la conduttività termica e dipende dalle caratteristiche del materiale,  $A$  è la superficie di scambio e  $\Phi$  è il flusso termico.

Per esempio, il flusso tra due superfici parallele poste a distanza  $l$  e con temperature  $T_1$  e  $T_2$  è

$$\Phi = \frac{\lambda A}{l} (T_1 - T_2)$$

### 1.14.2 Convezione

È dovuto al movimento di un fluido, che può essere causato dalla non uniformità della temperatura del fluido stesso (convezione naturale), o forzato dall'esterno (convezione forzata). Nel caso di trasmissione di un solido a un fluido, o viceversa, si può pensare che la trasmissione di calore avvenga per convezione o per conduzione, in questo caso supponendo che si formi uno strato limite di fluido attraverso il quale si ha il flusso termico. In ogni caso si può porre

$$\Phi = -kA\Delta T$$

dove il coefficiente  $k$  [ $kg/s^3 K$ ] dipende dal fluido.

Se il fluido è un liquido

$$k = k_0 \left( \frac{u}{u_0} \right)^{0.8}$$

dove  $u_0$  è una velocità di riferimento.

Se il fluido è un gas si ha invece

$$k = k_0 \left( \frac{u}{u_0} \right)^{0.6}$$

### 1.14.3 Irraggiamento

È dovuto alla propagazione di onde elettromagnetiche. Il flusso termico emesso da un corpo a temperatura assoluta  $T$  e superficie  $A$  è

$$\Phi = \sigma_u A T^4$$

dove  $\sigma_u$  è la costante di radiazione del corpo nero.

Il flusso termico tra due superfici parallele di area  $A$  e con temperature  $T_1$  e  $T_2$  è

$$\Phi = \sigma_u A (T_1^4 - T_2^4)$$

### 1.15 Definizioni ausiliarie

Peso atomico = massa relativa di un atomo, espressa in unità di massa atomica ( $u$ ), scelta arbitrariamente. Oggi si adotta  $1/12$  dell'isotopo del carbonio 12.

Peso molecolare  $P_m$  = somma dei pesi atomici di tutti gli atomi di una molecola.

Mole = peso molecolare espresso in grammi.

Grammole = mole.

### 1.16 Coefficiente di attrito $C_f$

Il coefficiente di attrito dipende dal tipo di flusso, laminare o turbolento, che si instaura. Il suo valore è quindi funzione del numero di Reynolds

$$\text{Re} = \frac{\rho u D}{\mu}$$

dove  $\mu$  è la viscosità dinamica ( $8.57 * 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  per l'acqua a  $27^\circ$ ), oltre che dalla ruvidezza delle pareti.

Una formula empirica che può essere utilizzata, sia per moto laminare sia per moto turbolento, è

$$C_f = \frac{0.0791}{\text{Re}^{0.25}}$$

### 1.17 Lista dei simboli e delle costanti

|        |   |   |
|--------|---|---|
| $p$    | = | pressione [ $Pa = kg/ms^2 = N/m^2$ ]              |
| $v$    | = | volume specifico [ $m^3/kg$ ]                     |
| $V$    | = | volume [ $m^3$ ]                                  |
| $\rho$ | = | densità [ $kg/m^3$ ]                              |
| $\mu$  | = | densità lineare ( $=\rho A$ ) [ $Kg/m$ ]          |
| $T$    | = | temperatura [ $K$ ]                               |
| $h$    | = | entalpia specifica [ $J/kg = m^2/s^2$ ]           |
| $H$    | = | entalpia [ $J = kgm^2/s^2 = Nm$ ]                 |
| $e$    | = | energia interna specifica [ $J/kg = m^2/s^2$ ]    |
| $E$    | = | energia interna [ $J = kgm^2/s^2 = Nm$ ]          |
| $e_k$  | = | energia cinetica specifica [ $J/kg = m^2/s^2$ ]   |
| $E_k$  | = | energia cinetica [ $J$ ]                          |
| $e_p$  | = | energia potenziale specifica [ $J/kg = m^2/s^2$ ] |
| $E_p$  | = | energia potenziale [ $J$ ]                        |
| $L$    | = | lavoro [ $J$ ]                                    |
| $\Psi$ | = | potenza [ $W = J/s$ ]                             |
| $\psi$ | = | potenza per unità di lunghezza [ $W/m$ ]          |
| $Q$    | = | calore [ $J$ ]                                    |
| $c_p$  | = | calore specifico a pressione costante [ $J/KgK$ ] |
| $c_v$  | = | calore specifico a volume costante [ $J/KgK$ ]    |
| $\Phi$ | = | flusso di calore [ $W = J/s$ ]                    |
| $\phi$ | = | flusso di calore per unità di lunghezza [ $W/m$ ] |
| $R$    | = | costante universale dei gas [ $8314Nm/KgK$ ]      |