

Capitolo 3

Energia e primo principio della termodinamica

Obiettivi del capitolo

- Sono illustrati i concetti chiave correlati all'energia e al primo principio della termodinamica.
- Si introducono i concetti di energia interna, cinetica e potenziale, lavoro e potenza, scambio termico, cicli frigoriferi e pompe di calore.
- Si descriverà l'analisi dei sistemi chiusi e dei processi ciclici.

Sommario

- Identificazione dello stato
- Relazioni p-v-T
- Valori delle proprietà termodinamiche
- Relazioni p-v-T per i gas
- Modello di gas ideale
- Energia interna, entalpia, calore specifico
- Trasformazioni politropiche di gas ideale

Identificazione dello stato di un sistema chiuso

- **Sistema Semplice Comprimibile (SSC)**: sistema chiuso privo di partizioni interne, contenente un fluido.
Il SSC interagisce con l'ambiente con le modalità calore e lavoro di volume. Si assume che E_c ed E_p non varino.
- **Principio di Stato**: per un SSC in stato di equilibrio stabile, chimicamente e fisicamente omogeneo, il numero di proprietà, intensive o specifiche, indipendenti è pari a 2.
- Scelte le 2 proprietà intensive/specifiche indipendenti, tutte le altre proprietà intensive/specifiche sono determinate in funzione di queste.

$$p = p(T, v) \qquad u = u(T, v)$$

- Es.: determinati T e v, deve necessariamente essere

Relazioni $p-v-T - 1$ sistema con diverse componenti

- Regola delle fasi

$$N_v = C - N_f + 2$$

N_v (varianza) = numero delle proprietà intensive indipendenti (es. p, T)

N_f = numero delle fasi

C = numero dei componenti

- Per un sistema semplice monocomponente all'equilibrio: sistema semplice comprimibile costituito da una sostanza con composizione chimica omogenea e invariante

$$N_v = 3 - N_f$$

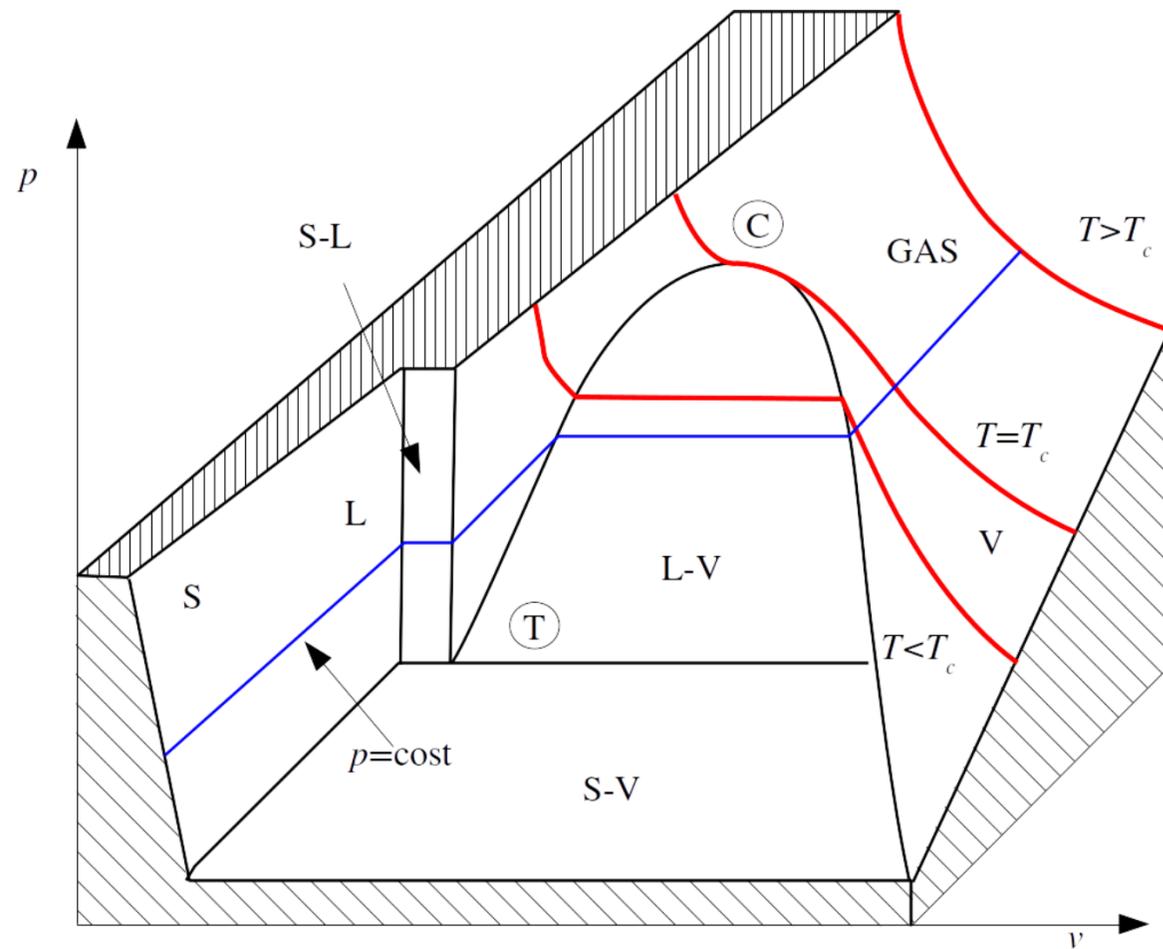
Relazioni p - v - T – sistema monocomponente

$$N_v = 3 - N_f$$

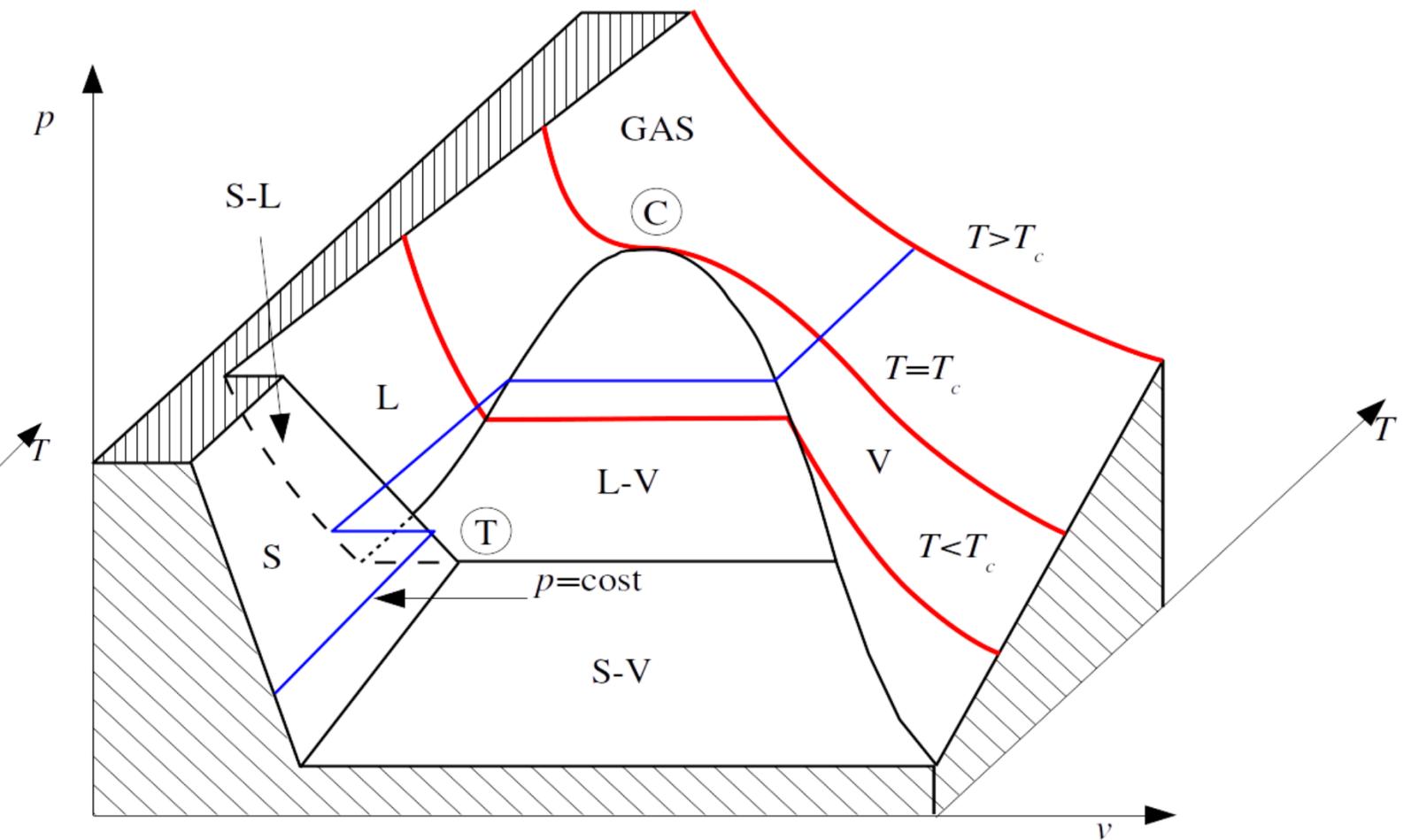
- Sistema monofase $\rightarrow p, T$ indipendenti
- Sistema bifase $\rightarrow p = p(T) \rightarrow p, T$ interdipendenti
- Sistema trifase $\rightarrow p$ e T hanno valore fisso \rightarrow stati di punto triplo

Relazioni $p-v-T$ - 3

Superficie $p-v-T$

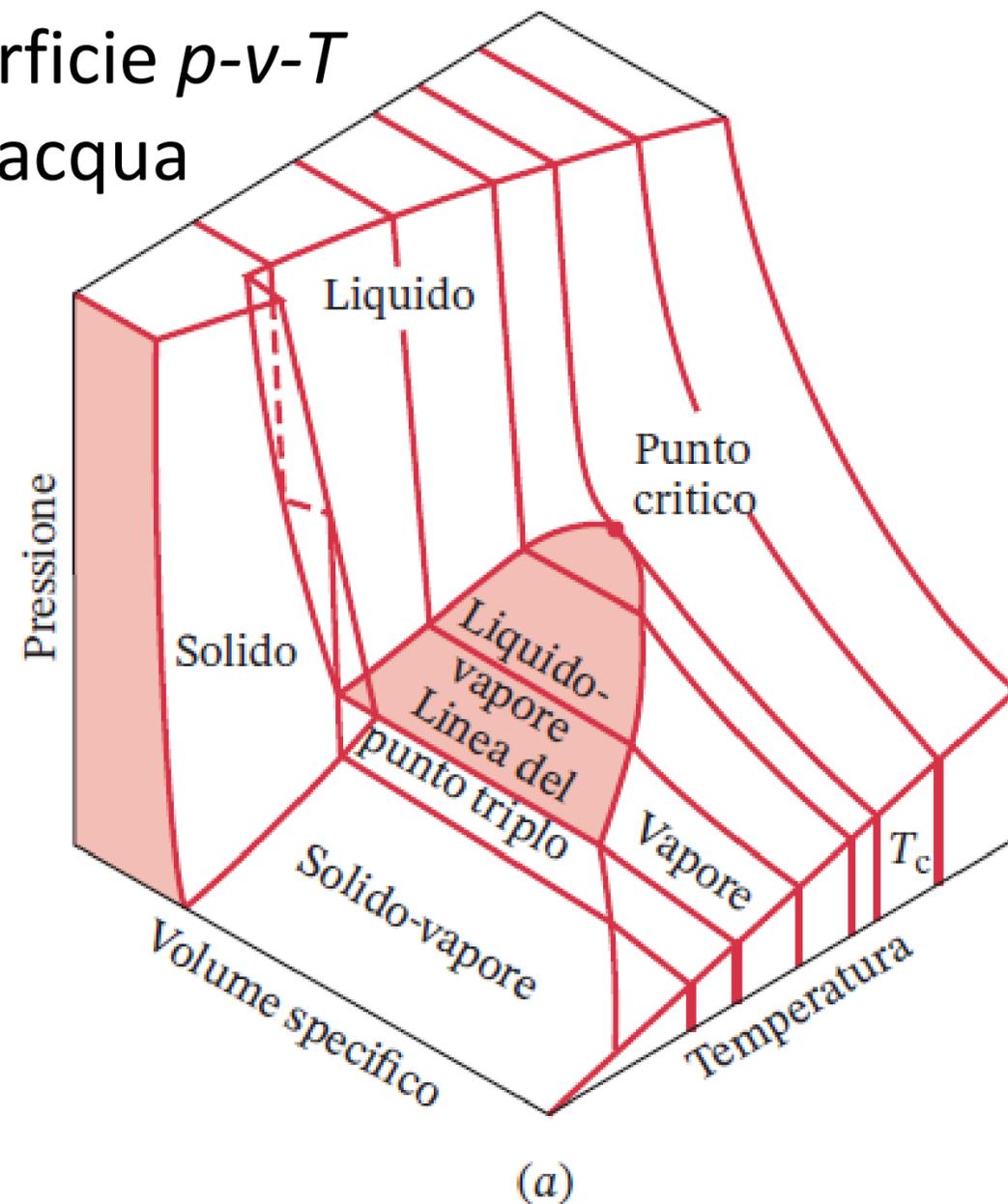


Superficie $p-v-T$ per l'acqua



Relazioni $p-v-T$ - 4

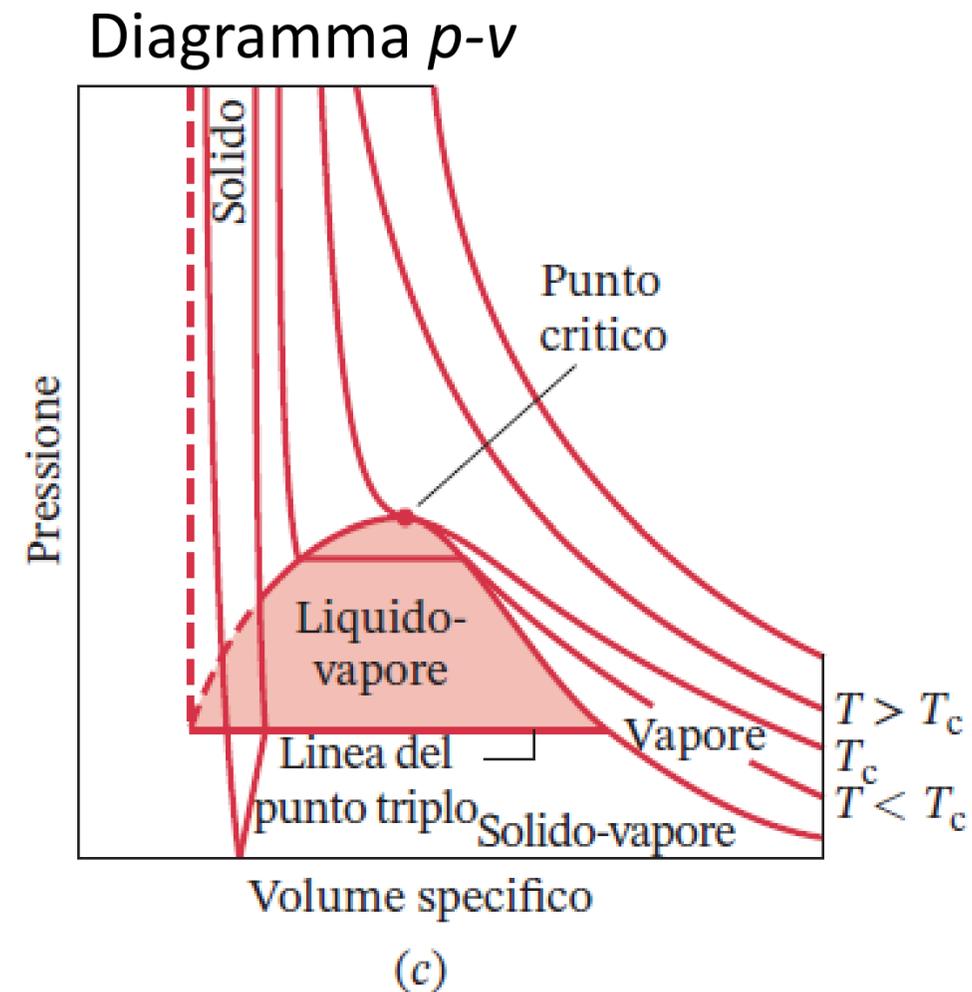
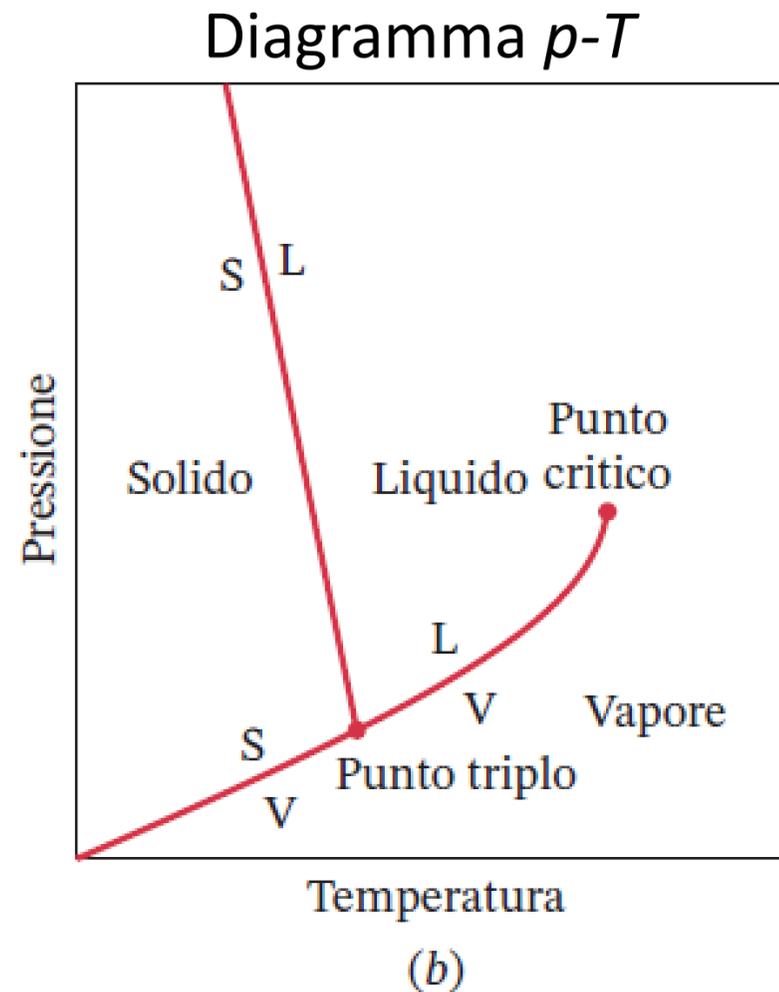
Superficie $p-v-T$
per l'acqua



- Superficie tridimensionale che rappresenta in coordinate (p, v, T) tutti gli stati di equilibrio stabile di una sostanza pura.
- **Temperatura di saturazione:** temperatura alla quale avviene il passaggio di fase per una determinata pressione
- **Pressione di saturazione:** pressione alla quale avviene il passaggio di fase per una determinata temperatura

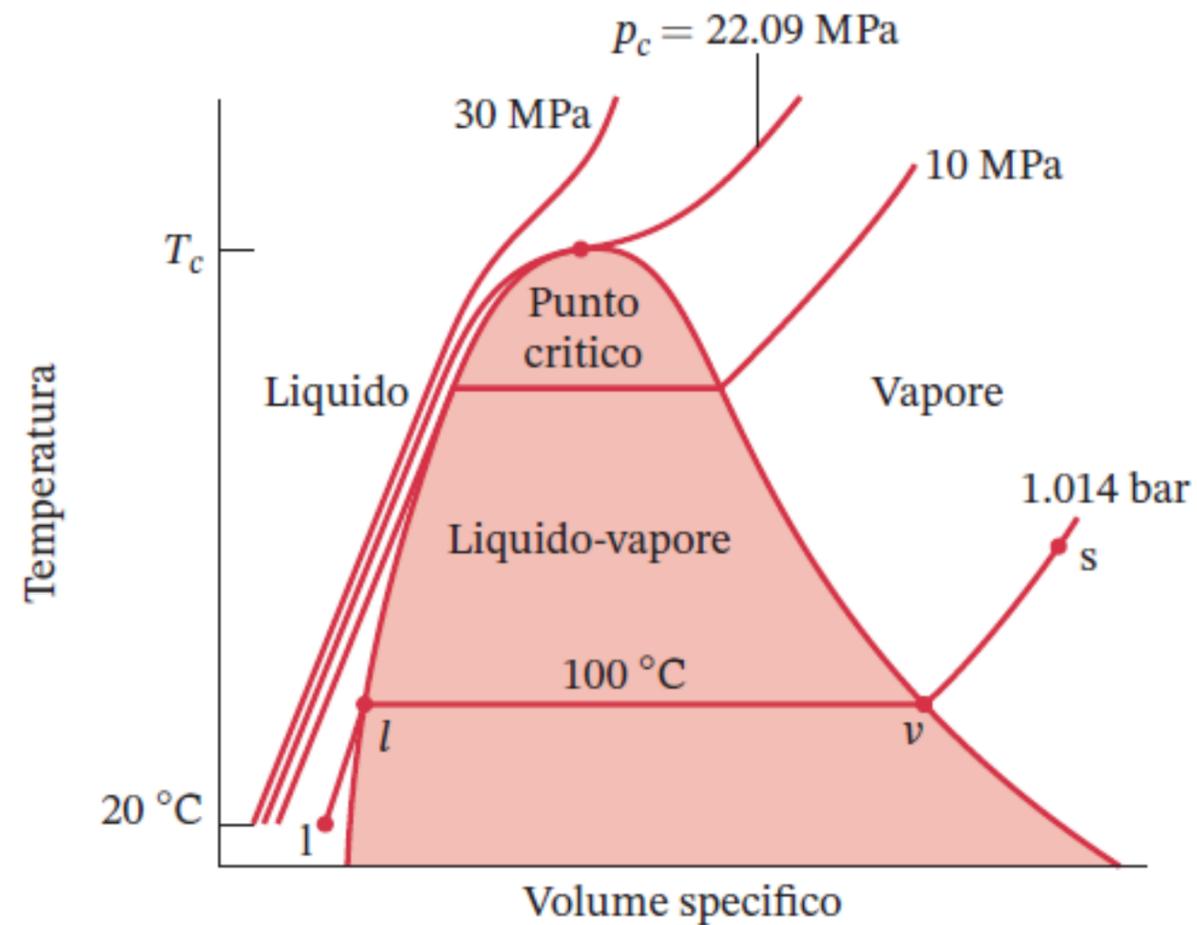
Relazioni $p-v-T$ - 5

- La superficie (p, v, T) può essere proiettata sui piani (p, T) , (p, v) e (T, v) per ottenere i corrispondenti diagrammi termodinamici a due dimensioni.

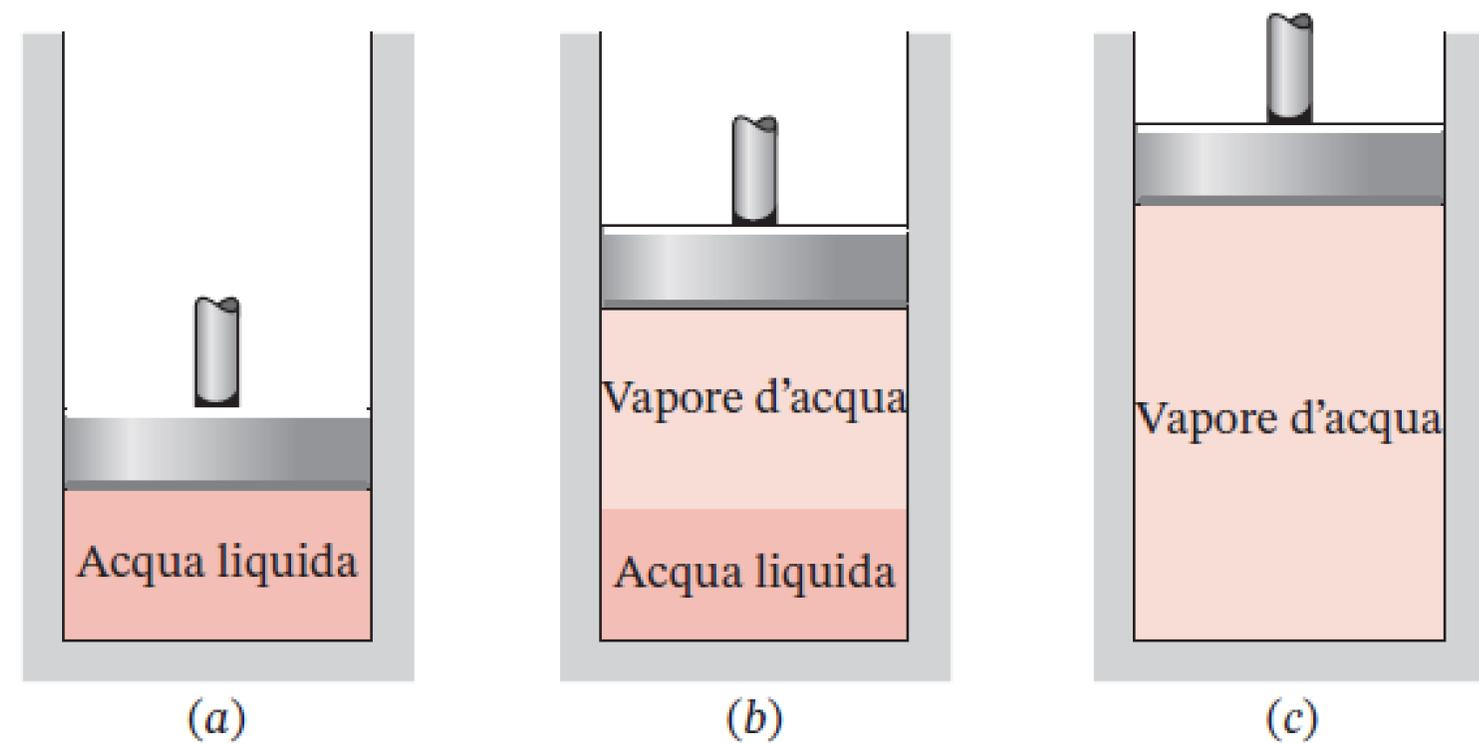


Relazioni $p-v-T$ - 5

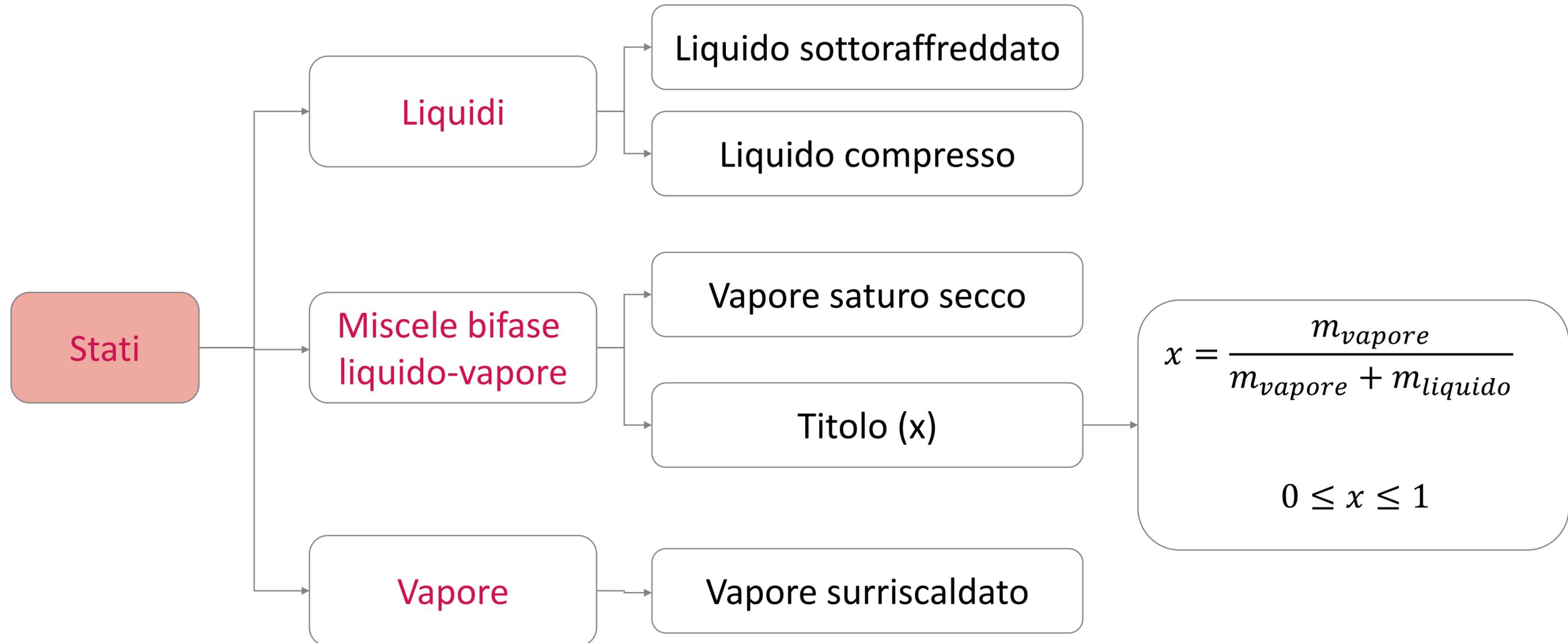
Diagramma $T-v$
(semplificato – no fase solida)



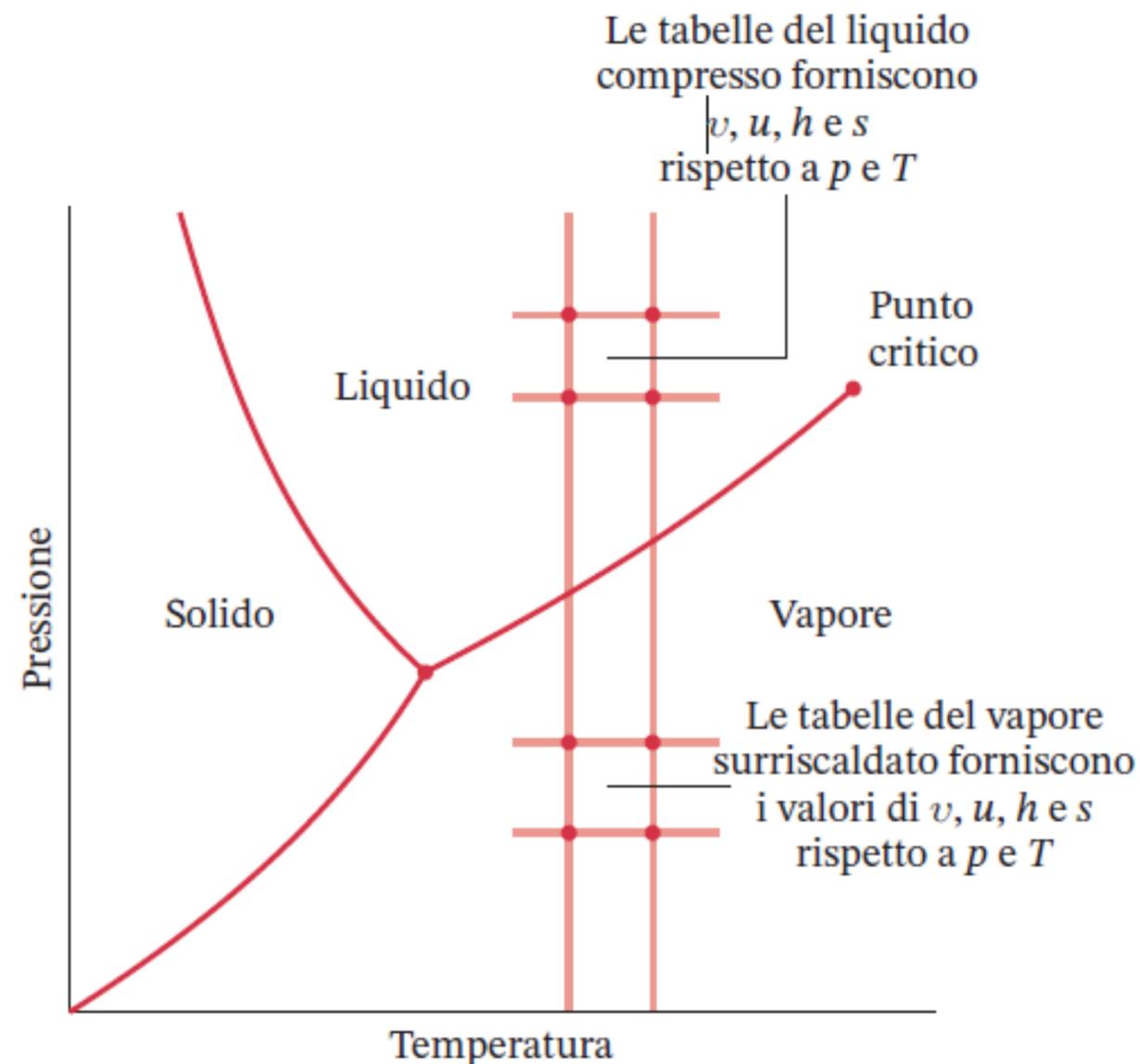
Esempio di trasformazione isobara di acqua da liquido a vapore



Cambiamenti di fase



Valori delle proprietà termodinamiche - 1

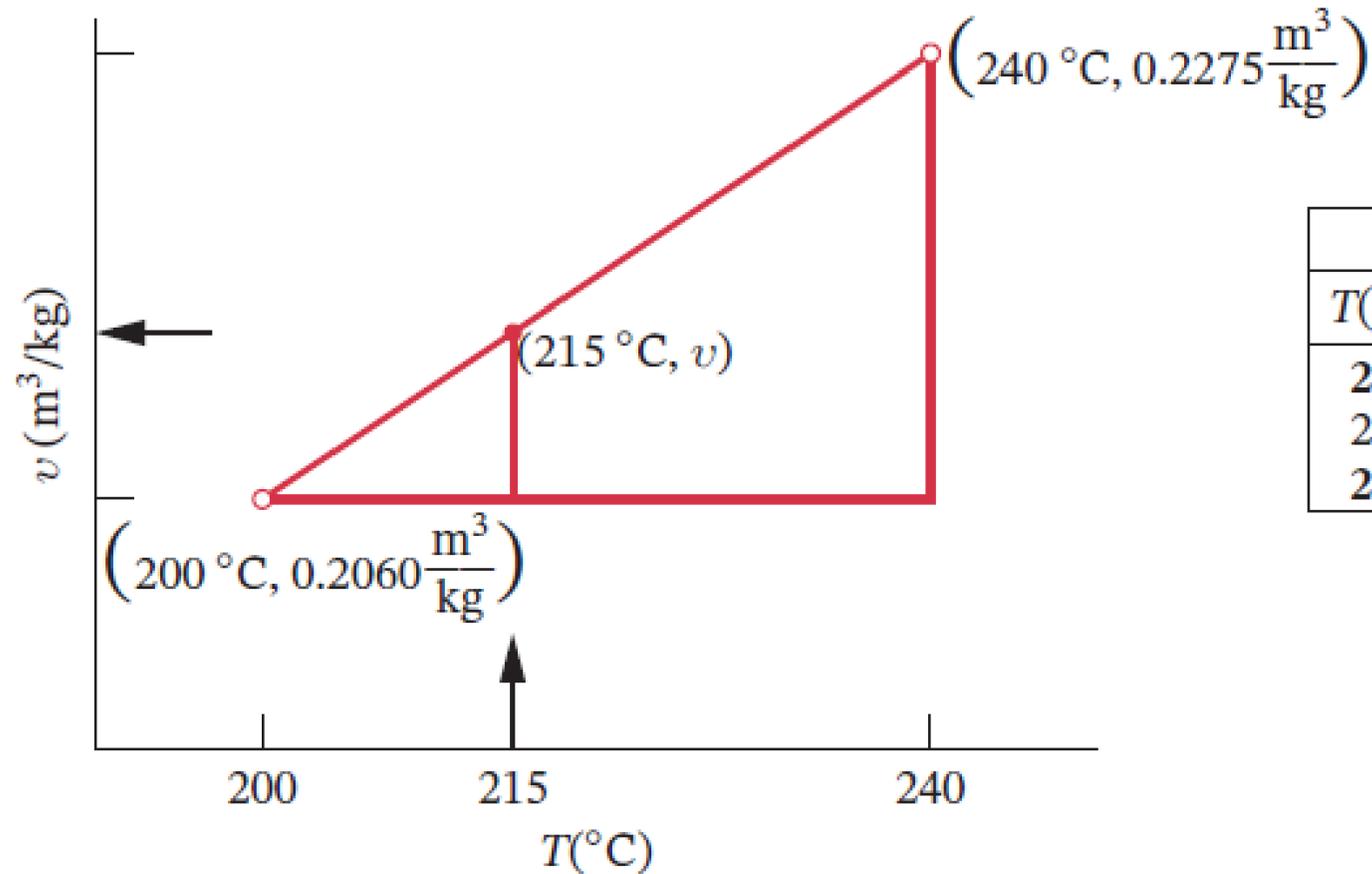


La determinazione delle proprietà termodinamiche di liquidi, vapori saturi e vapori surriscaldati si può eseguire mediante l'uso di tabelle riferite alla sostanza pura esaminata.

Sono disponibili tabelle per i fluidi di più comune impiego (es. acqua)

Valori delle proprietà termodinamiche - 2

Esempio di interpolazione lineare



$p = 10 \text{ bar}$	
$T(\text{°C})$	$v \text{ (m}^3/\text{kg)}$
200	0.2060
215	$v = ?$
240	0.2275

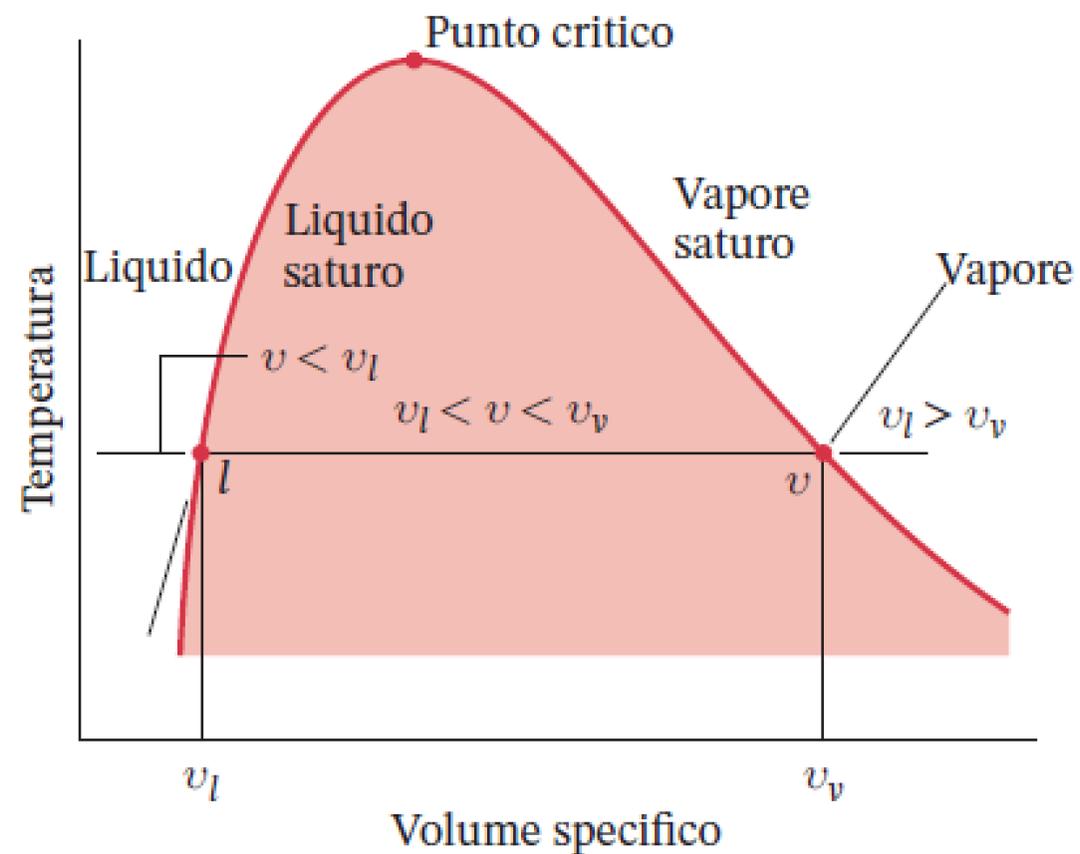
Tabelle per liquidi sottoraffreddati e vapori surriscaldati

Proprietà a saturazione

t °C	T K	p bar	volume specifico m ³ /kg		Energia interna kJ/kg		Entalpia kJ/kg		entropia specifica kJ/(kg K)	
			Liquido x 10 ³	vapore	liquido	vapore	liquido	vapore	liquido	vapore
0.01	273.16	0.006117	1.0002	205.9912	0.0000	2374.9197	0.0006	2500.9152	0.0000	9.1555
10	283.15	0.012282	1.0003	106.3032	42.0200	2388.6468	42.0213	2519.2083	0.1511	8.8998
20	293.15	0.023393	1.0018	57.7567	83.9118	2402.3221	83.9141	2537.4334	0.2965	8.6660
30	303.15	0.042470	1.0044	32.8783	125.7297	2415.9121	125.7340	2555.5452	0.4368	8.4520
40	313.15	0.073849	1.0079	19.5151	167.5256	2429.3922	167.5330	2573.5103	0.5724	8.2555
50	323.15	0.123519	1.0121	12.0269	209.3293	2442.7331	209.3418	2591.2889	0.7038	8.0748
60	333.15	0.199464	1.0171	7.6672	251.1601	2455.9010	251.1804	2608.8349	0.8313	7.9081
70	343.15	0.312009	1.0228	5.0395	293.0333	2468.8580	293.0652	2626.0964	0.9551	7.7540
80	353.15	0.474145	1.0291	3.4052	334.9636	2481.5621	335.0124	2643.0159	1.0756	7.6111
90	363.15	0.701818	1.0360	2.3591	376.9667	2493.9671	377.0394	2659.5300	1.1929	7.4781
100	373.15	1.014180	1.0435	1.6718	419.0603	2506.0227	419.1662	2675.5699	1.3072	7.3541
110	383.15	1.433787	1.0516	1.2093	461.2644	2517.6745	461.4152	2691.0613	1.4188	7.2381
120	393.15	1.986744	1.0603	0.8912	503.6010	2528.8647	503.8117	2705.9258	1.5279	7.1291
130	403.15	2.702800	1.0697	0.6680	546.0945	2539.5329	546.3836	2720.0811	1.6346	7.0264

Valori delle proprietà termodinamiche - 3

Calcolo proprietà per miscele bifase



Calcolo del volume specifico v
di un vapore saturo a titolo x

$$v = (1 - x) \cdot v_l + x \cdot v_v$$
$$\equiv v_l + x \cdot (v_v - v_l)$$

Tabelle Proprietà vapore surriscaldato

		P		6.00E+03 Pa		
t	T	v	u	h	s	
°C	K	m ³ /kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kg K)	
80	353.15	27.133	2487.201	2649.998	8.581	
120	393.15	30.220	2544.668	2725.990	8.785	
160	433.15	33.303	2602.696	2802.514	8.970	
200	473.15	36.383	2661.481	2879.782	9.141	
240	513.15	39.463	2721.129	2957.905	9.299	
280	553.15	42.541	2781.704	3036.951	9.448	
320	593.15	45.619	2843.248	3116.963	9.587	
360	633.15	48.697	2905.792	3197.974	9.720	
400	673.15	51.774	2969.363	3280.010	9.845	
440	713.15	54.852	3033.984	3363.095	9.965	
480	753.15	57.929	3099.674	3447.249	10.080	
520	793.15	61.006	3166.454	3532.492	10.190	

		P		3.50E+04 Pa		
t	T	v	u	h	s	
°C	K	m ³ /kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kg K)	
80	353.15	4.625	2483.308	2645.174	7.756	
120	393.15	5.163	2542.463	2723.179	7.965	
160	433.15	5.697	2601.273	2800.661	8.153	
200	473.15	6.228	2660.480	2878.456	8.325	
240	513.15	6.758	2720.380	2956.902	8.484	
280	553.15	7.287	2781.118	3036.162	8.633	
320	593.15	7.816	2842.775	3116.324	8.773	
360	633.15	8.344	2905.401	3197.444	8.905	
400	673.15	8.872	2969.033	3279.564	9.031	
440	713.15	9.400	3033.701	3362.713	9.151	
480	753.15	9.928	3099.428	3446.919	9.266	
520	793.15	10.456	3166.238	3532.204	9.376	

Valori delle proprietà termodinamiche - 4

Calcolo energia interna ed entalpia specifiche

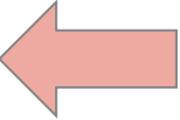
Entalpia $H = U + pV$ (J)

Entalpia specifica $h = u + pv$ (J/kg)

Entalpia molare $\bar{h} = \bar{u} + p\bar{v}$ (J/kmol)

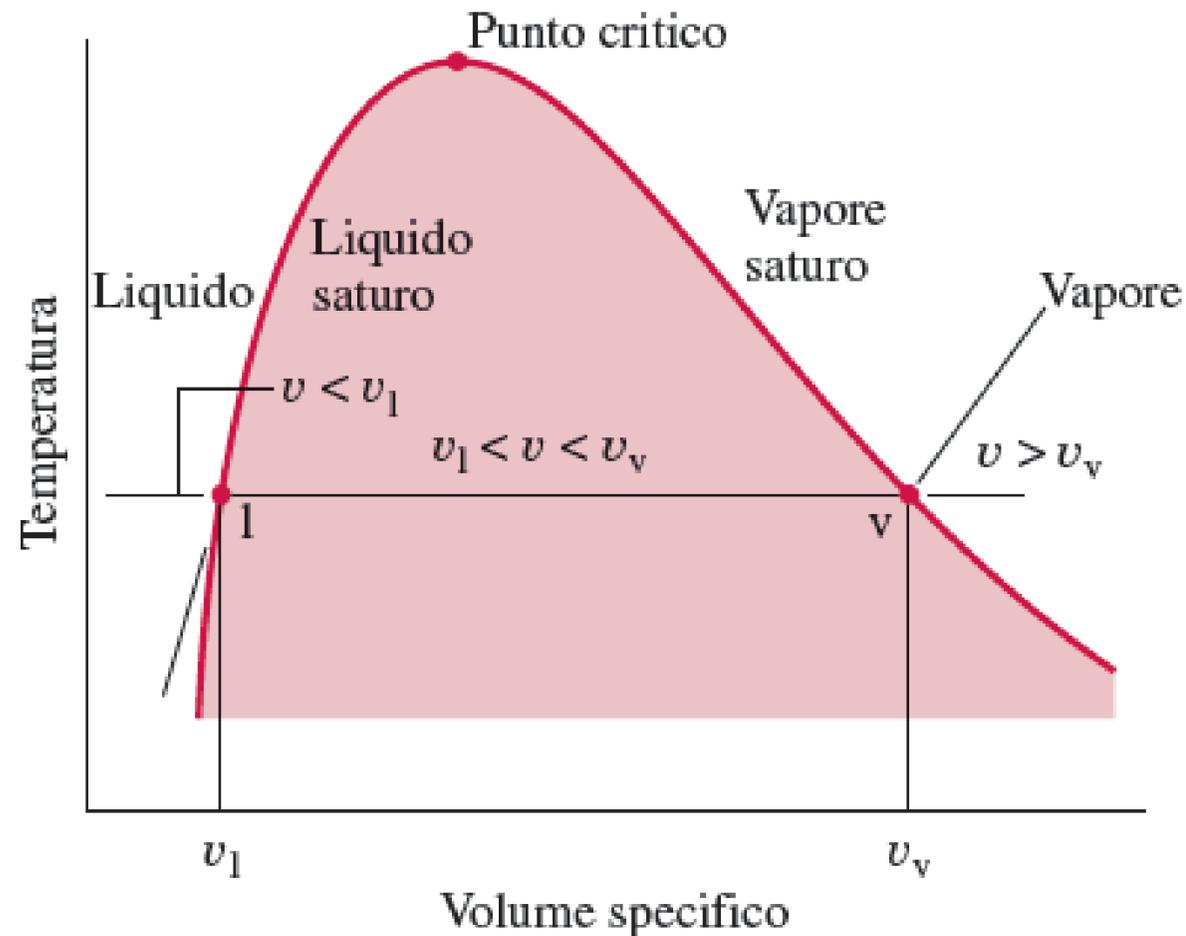
Tabelle per liquidi sottoraffreddati e vapori surriscaldati

Forniscono i valori di u, h

$h = h(p, T)$ $u = u(p, T)$ (J/kg)  u, h calcolate rispetto a **stati di riferimento** (valori di riferimento)

Valori delle proprietà termodinamiche - 5

Calcolo energia interna ed entalpia per miscele bifase



$$u = (1 - x)u_l + xu_v \equiv u_l + x(u_v - u_l)$$

Energia interna differenziale

$$(u_v - u_l) = u_{lv}$$

$$h = (1 - x)h_l + xh_v \equiv h_l + x(h_v - h_l)$$

Calore latente di vaporizzazione

$$(h_v - h_l) = h_{lv}$$

Valori delle proprietà termodinamiche - 6

Calori specifici

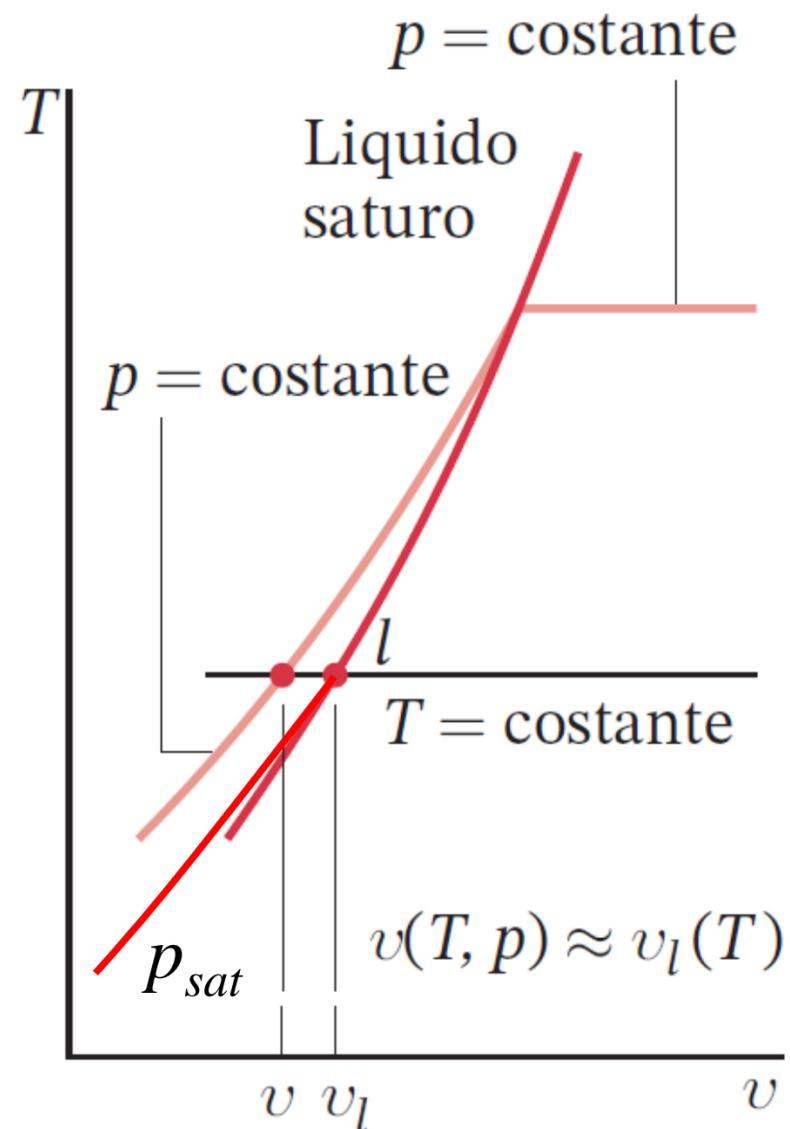
Calore specifico a volume costante $c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v$ (J/(kg°C))

Calore specifico a pressione costante $c_p = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p$ (J/(kg°C))

Rapporto c_p/c_v $k = \frac{c_p}{c_v}$

Valori delle proprietà termodinamiche - 7

Valori approssimati per liquidi



$$v(p, T) \approx v_l(T) \quad (\text{m}^3/\text{kg})$$

$$u(p, T) \approx u_l(T) \quad (\text{J}/\text{kg})$$

$$h(p, T) \approx h_l(T) + v_l(T)[p - p_{sat}(T)] \quad (\text{J}/\text{kg})$$

$$v(T, p) \approx v_l(T)$$

Valori delle proprietà termodinamiche - 8

Modello di sostanza incomprimibile

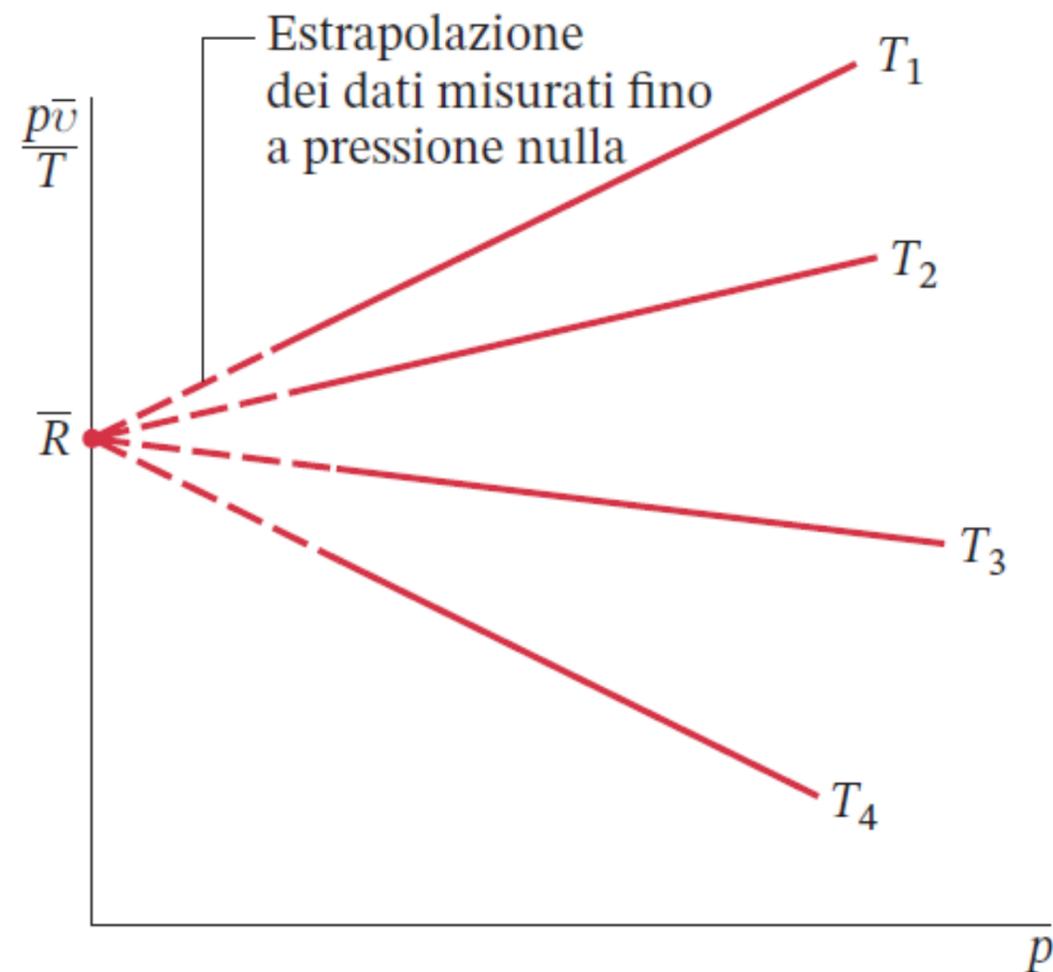
Si assume che il volume specifico sia costante e l'energia interna sia funzione della sola temperatura.

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \begin{aligned} v &= \text{cost} \\ u &\approx u(T) \end{aligned} \Rightarrow c(T) = c_v(T) = c_p(T) = \frac{du}{dT} \end{aligned}$$

Se inoltre $c = \text{cost}$ \Rightarrow

$$\begin{aligned} u_2 - u_1 &= c \cdot (T_2 - T_1) \\ h_2 - h_1 &= c \cdot (T_2 - T_1) + v \cdot (p_2 - p_1) \approx c \cdot (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

Relazioni p - v - T per i gas - 1

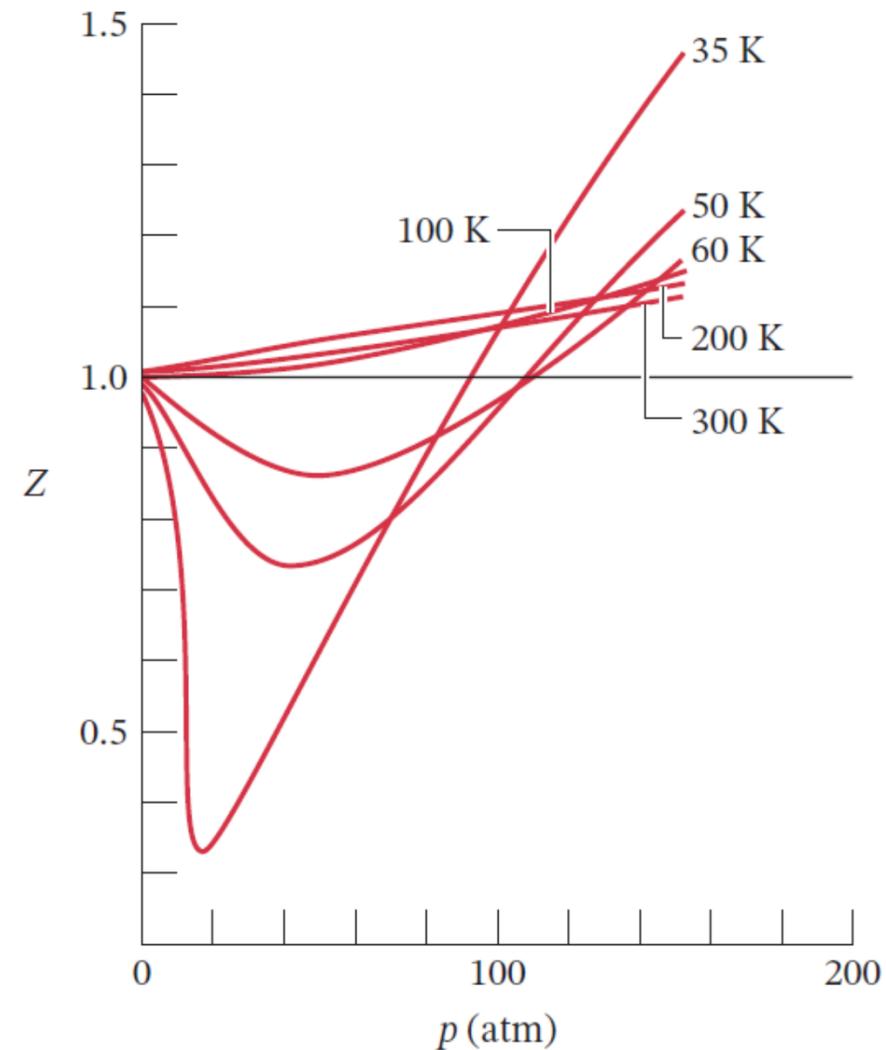


Costante universale dei gas

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{p\bar{v}}{T} = \bar{R} = 8.314 \quad \text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$$

- Il limite vale per tutti i gas
- Costante Universale \bar{R}

Relazioni p - v - T per i gas - 2



Volume molare

$$\bar{v} = v \cdot M$$

Costante specifica di un gas

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

Fattore di comprimibilità

$$Z = \frac{p\bar{v}}{\bar{R}T} = \frac{pv}{RT}$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1$$

Relazioni $p-v-T$ per i gas - 3

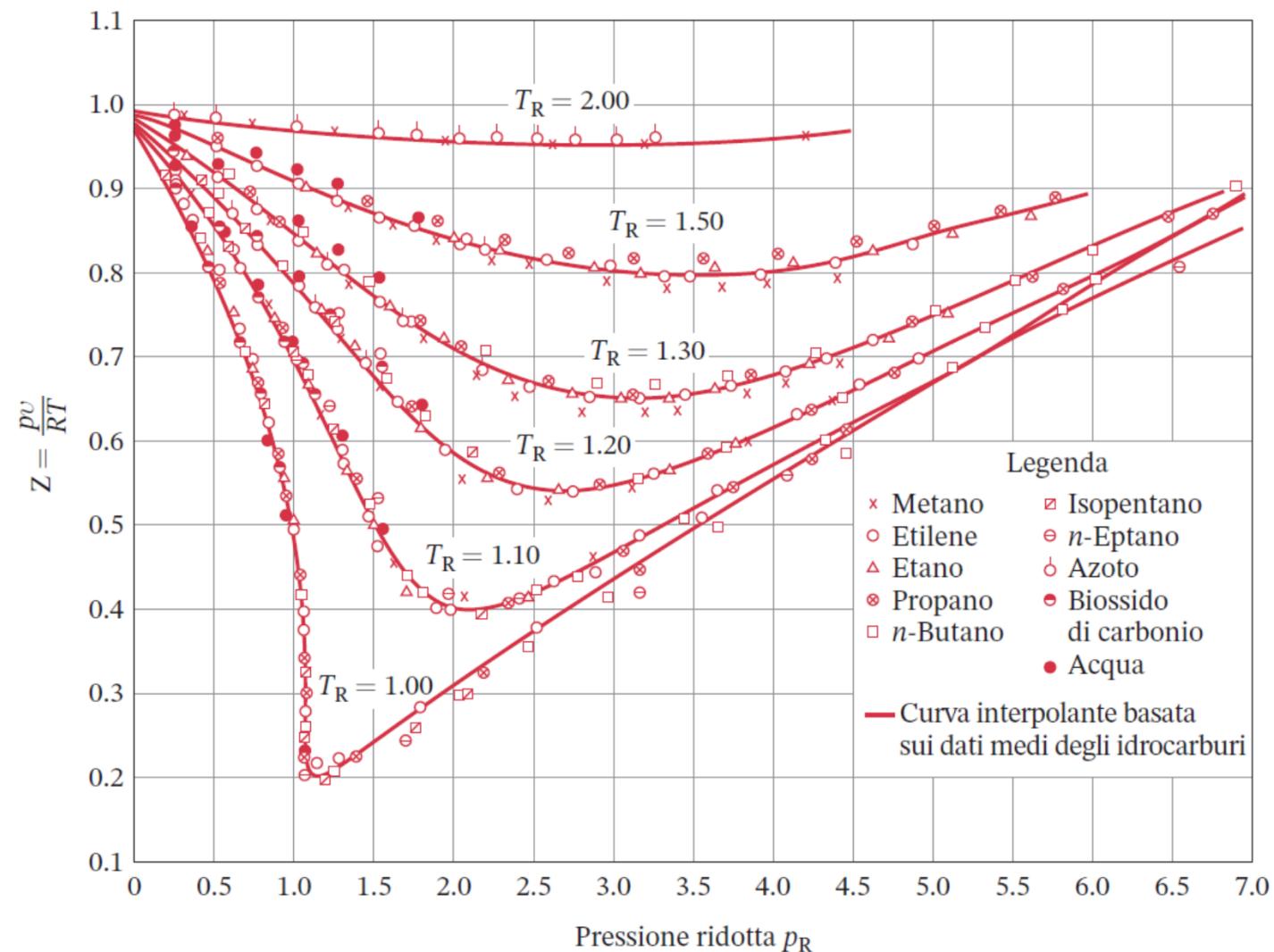


diagramma generalizzato di comprimibilità

Principio degli stati corrispondenti: per uguali valori della pressione ridotta p_r e della temperatura ridotta T_r gas diversi presentano *approssimativamente* lo stesso volume ridotto v_r .

Coordinate ridotte

$$p_R = \frac{p}{p_c} \quad T_R = \frac{T}{T_c}$$

Volume pseudoridotto

$$v'_R = \frac{\bar{v}}{\bar{R}T_c/p_c}$$

p_c T_c
valori al punto critico

Modello di gas ideale - 1

Dal diagramma di comprimibilità si nota che Z tende ad 1 per valori di $p \ll p_c$ ma anche per $T > 2 T_c$: queste zone corrispondono al modello di **gas ideale**.

Equazione di stato dei gas perfetti

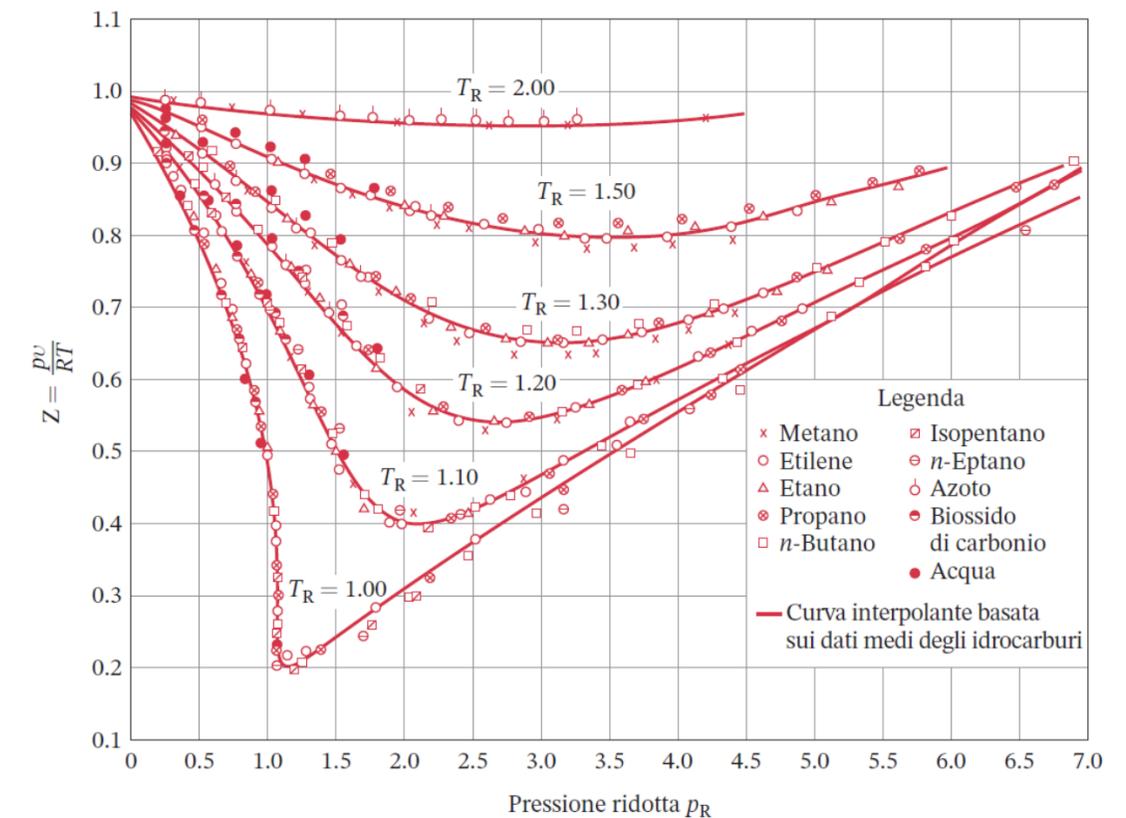
$$pv = RT$$

Altre formulazioni

$$p\bar{v} = \bar{R}T$$

$$pV = mRT$$

$$pV = n\bar{R}T$$



Modello di gas ideale - 2

Formulazione del modello di gas ideale

Se vale legge gas perfetti $pv = RT \Rightarrow u = u(T) \Rightarrow h = h(T) = u(T) + RT$

Modello gas ideale

$$\left\{ \begin{array}{l} pv = RT \\ u = u(T) \\ h = h(T) = u(T) + RT \end{array} \right.$$

Modello di gas ideale - 3

Variazione di energia interna ed entalpia di gas ideale

$$u(T_2) - u(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) dT \quad h(T_2) - h(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT$$

$$u(T_2) - u(T_1) = c_v(T_2 - T_1) \quad h(T_2) - h(T_1) = c_p(T_2 - T_1) \quad \longrightarrow \quad \text{Se } c = \text{cost}$$

Relazione c_p - c_v per gas ideali

$$\begin{aligned} c_p(T) &= c_v(T) + R \\ \bar{c}_p(T) &= \bar{c}_v(T) + \bar{R} \quad (\text{molare}) \end{aligned} \quad k = \frac{c_p(T)}{c_v(T)} \quad c_p = \frac{k R}{k - 1} \quad c_v = \frac{R}{k - 1}$$

Modello di gas ideale - 4

Trasformazione politropica (sistema chiuso)

$$pV^n = \text{cost} \rightarrow p_1 V_1^n = p_2 V_2^n \text{ (tra due stati)}$$

Per gas ideale:

$$T_1 p_1^{\frac{1-n}{n}} = T_2 p_2^{\frac{1-n}{n}} \quad T_1 V_1^{n-1} = T_2 V_2^{n-1}$$

Lavoro politropico

Lavoro politropico di gas perfetto

$$\int_1^2 p dV = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-n} = \frac{mR(T_2 - T_1)}{1-n} \quad \text{per } n \neq 1$$
$$\int_1^2 p dV = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = mRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{per } n = 1$$