

Capitolo 4

Determinazione delle proprietà termodinamiche

Fisica Tecnica

Docente: Riccardo Zamolo (rzamolo@units.it)



A.A. 2025/2026

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. Es:

$$p = p(T, v), \quad u = u(T, v), \dots$$

Relazioni p - v - T – sistema con diverse componenti

- Regola delle fasi:

$$N_v = C - N_f + 2$$

N_v (**varianza**) = numero delle proprietà intensive indipendenti tra **pressione** e **temperatura** (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 ($C=1$):

$$N_v = 3 - N_f$$

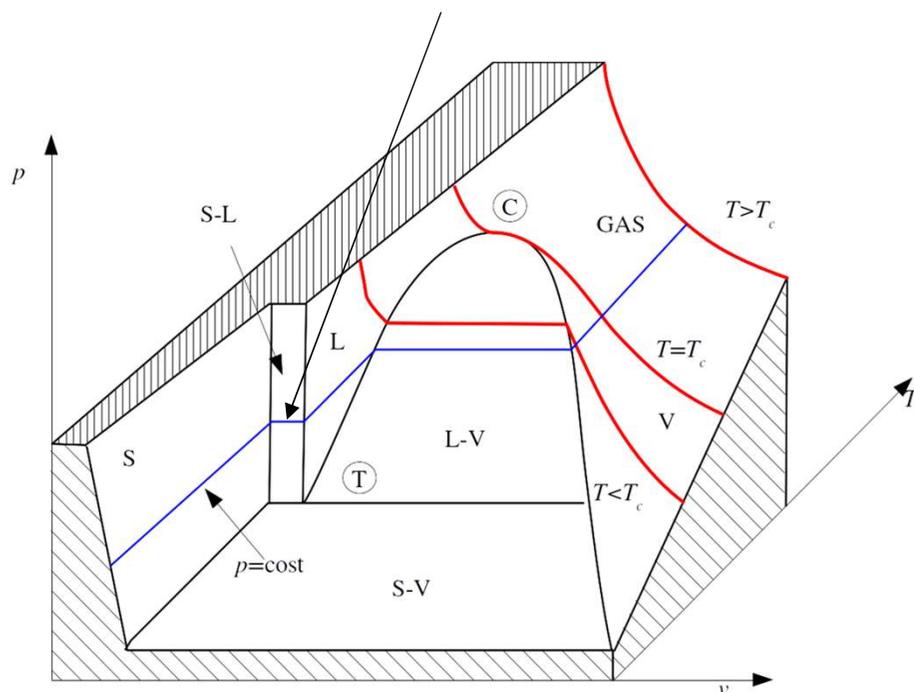
Relazioni p - v - T – sistema monocomponente

$$N_v = 3 - N_f$$

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

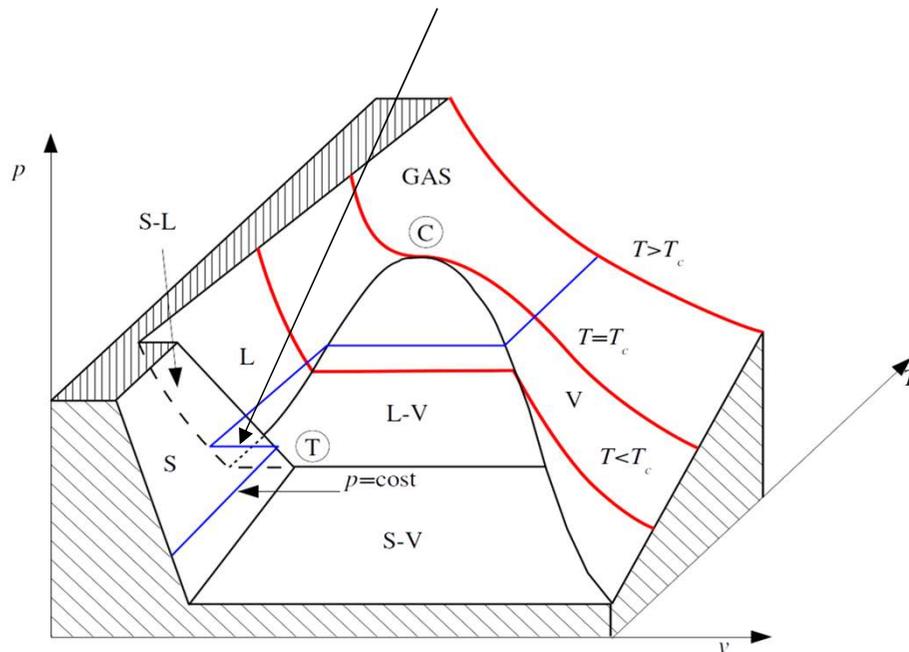
Superfici p - v - T

Sostanza che si contrae solidificando (es. metalli)



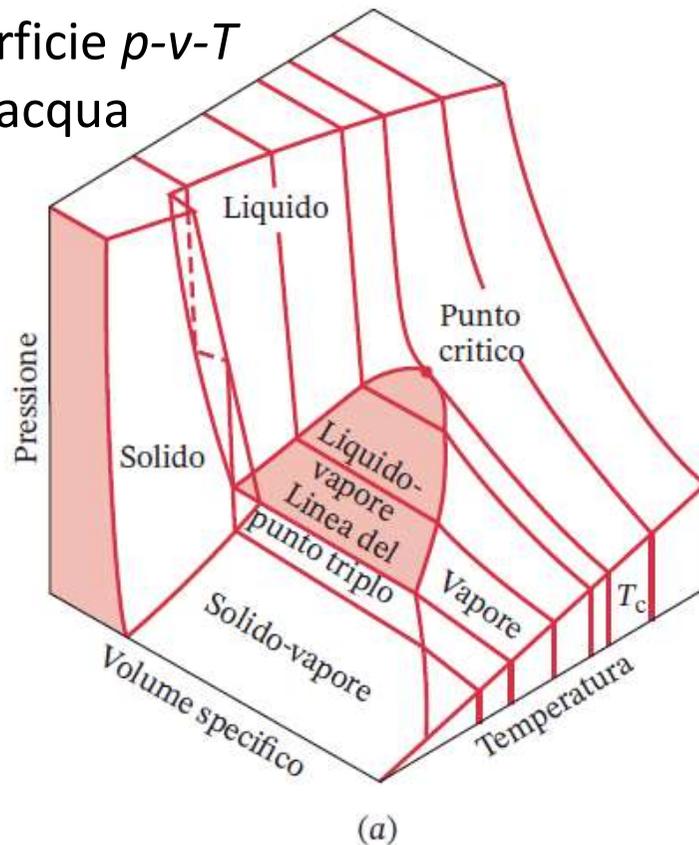
Superfici $p-v-T$

Sostanza che si espande solidificando (es. acqua)



Relazioni p - v - T

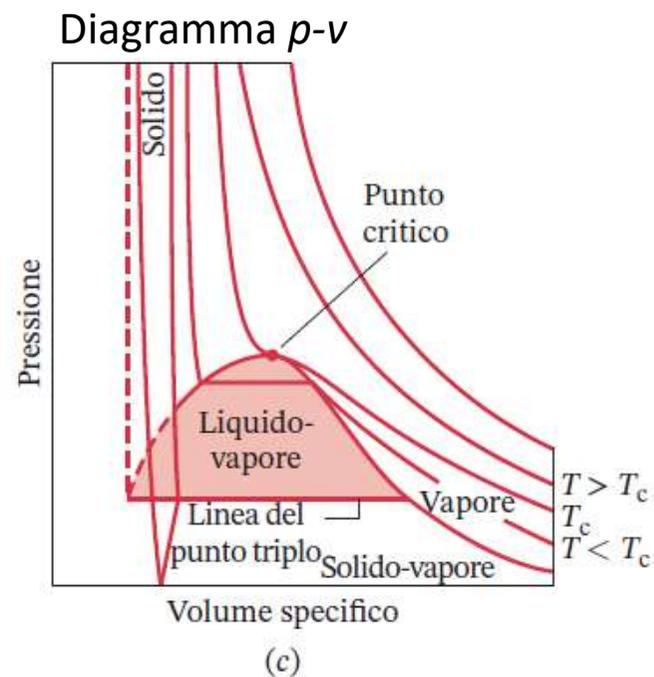
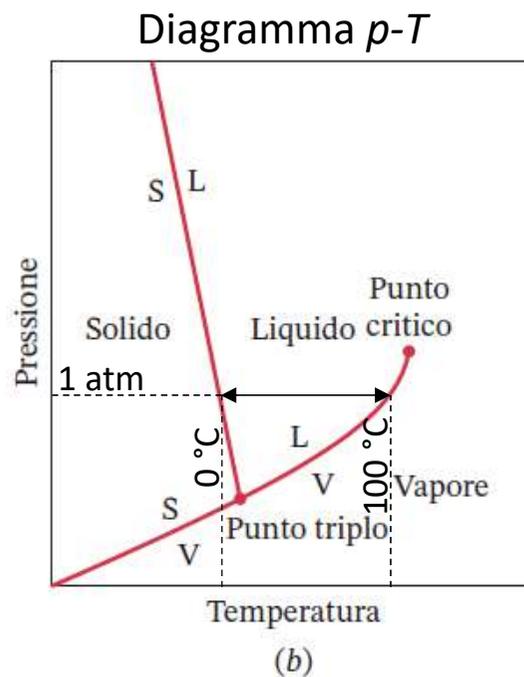
Superficie p - v - T
per l'acqua



- 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 $p-v-T$ - proiezioni

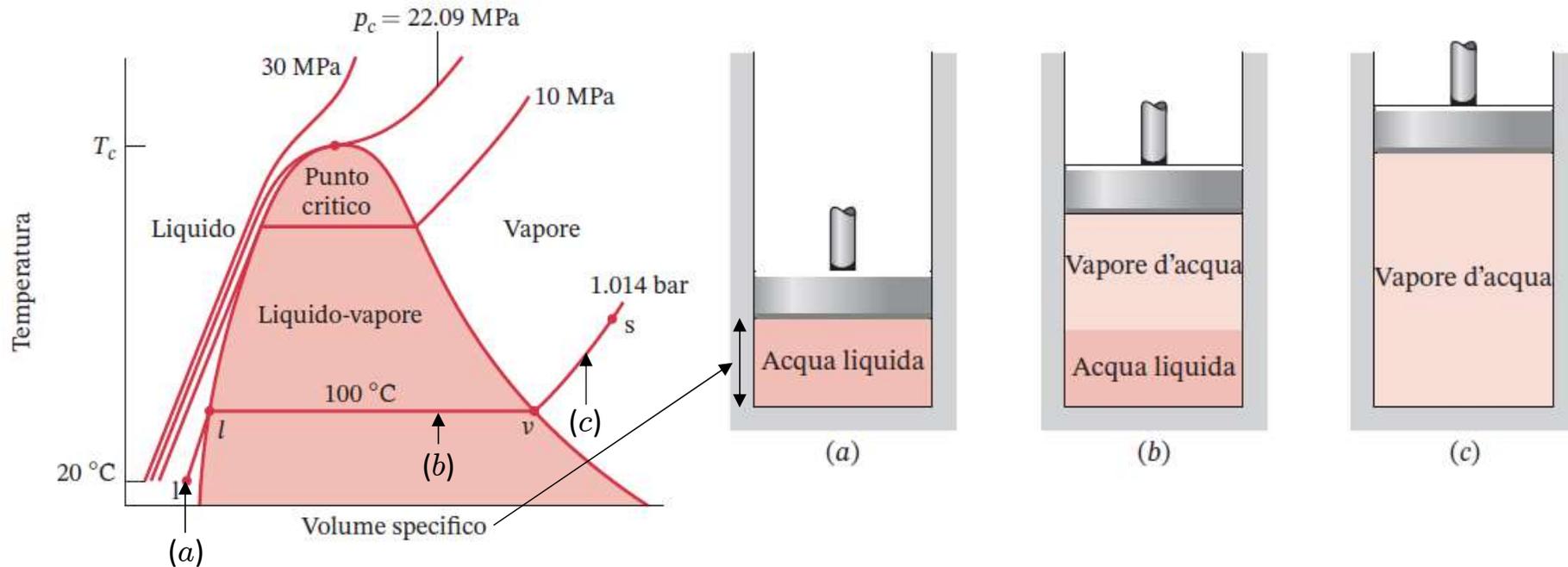
- La superficie (p,v,T) può essere proiettata sui piani (p,T) , (p,v) e (T,v) per ottenere i corrispondenti diagrammi termodinamici a due dimensioni. Es. acqua:



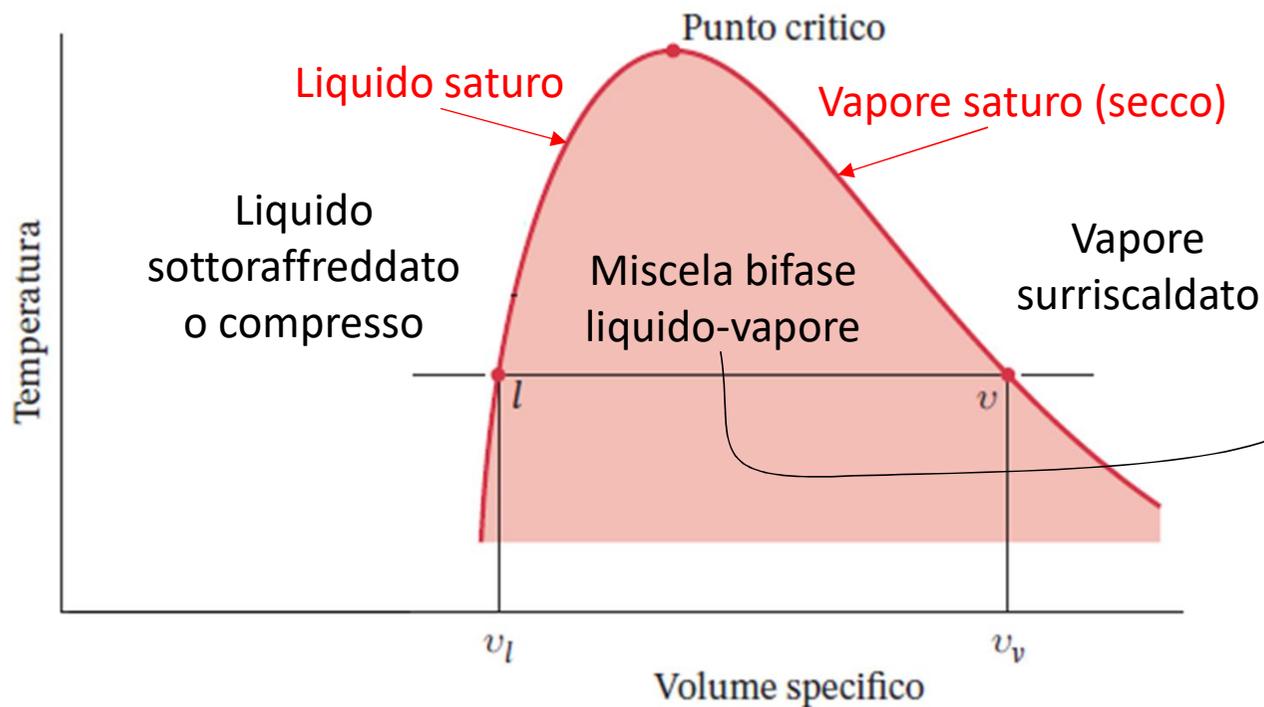
Relazioni $p-v-T$ - proiezione

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

Esempio di trasformazione isobara (es. $p = 1.014 \text{ bar} = 1 \text{ atm}$)



Stati e fasi (liquido-vapore)



Titolo (di vapore) x per miscela bifase:

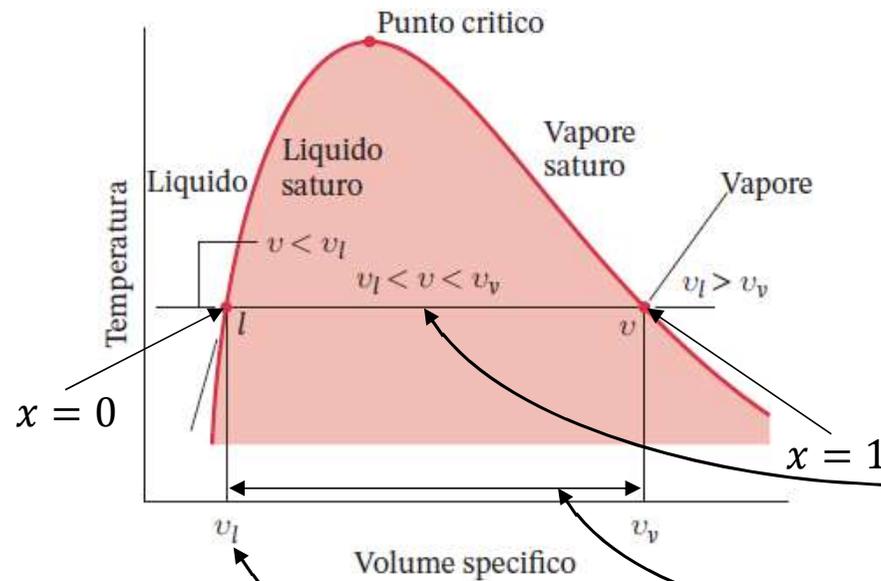
$$x = \frac{m_{vapore}}{m_{vapore} + m_{liquido}} = \frac{m_{vapore}}{m_{tot}}$$

$$0 \leq x \leq 1$$

Proprietà a saturazione (liquido/vapore saturo, acqua)

t °C	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	0.006117	1.0002	205.9	0.0000	2374.9197	0.0006	2500.9152	0.0000	9.1555
10	0.012282	1.0003	106.3	42.0200	2388.6468	42.0213	2519.2083	0.1511	8.8998
20	0.023393	1.0018	57.76	83.9118	2402.3221	83.9141	2537.4334	0.2965	8.6660
30	0.042470	1.0044	32.88	125.7297	2415.9121	125.7340	2555.5452	0.4368	8.4520
40	0.073849	1.0079	19.52	167.5256	2429.3922	167.5330	2573.5103	0.5724	8.2555
50	0.123519	1.0121	12.03	209.3293	2442.7331	209.3418	2591.2889	0.7038	8.0748
60	0.199464	1.0171	7.667	251.1601	2455.9010	251.1804	2608.8349	0.8313	7.9081
70	0.312009	1.0228	5.040	293.0333	2468.8580	293.0652	2626.0964	0.9551	7.7540
80	0.474145	1.0291	3.405	334.9636	2481.5621	335.0124	2643.0159	1.0756	7.6111
90	0.701818	1.0360	2.359	376.9667	2493.9671	377.0394	2659.5300	1.1929	7.4781
100	1.014180	1.0435	1.672	419.0603	2506.0227	419.1662	2675.5699	1.3072	7.3541
110	1.433787	1.0516	1.209	461.2644	2517.6745	461.4152	2691.0613	1.4188	7.2381
120	1.986744	1.0603	0.891	503.6010	2528.8647	503.8117	2705.9258	1.5279	7.1291
130	2.702800	1.0697	0.668	546.0945	2539.5329	546.3836	2720.0811	1.6346	7.0264

Proprietà termodinamiche – miscele bifase

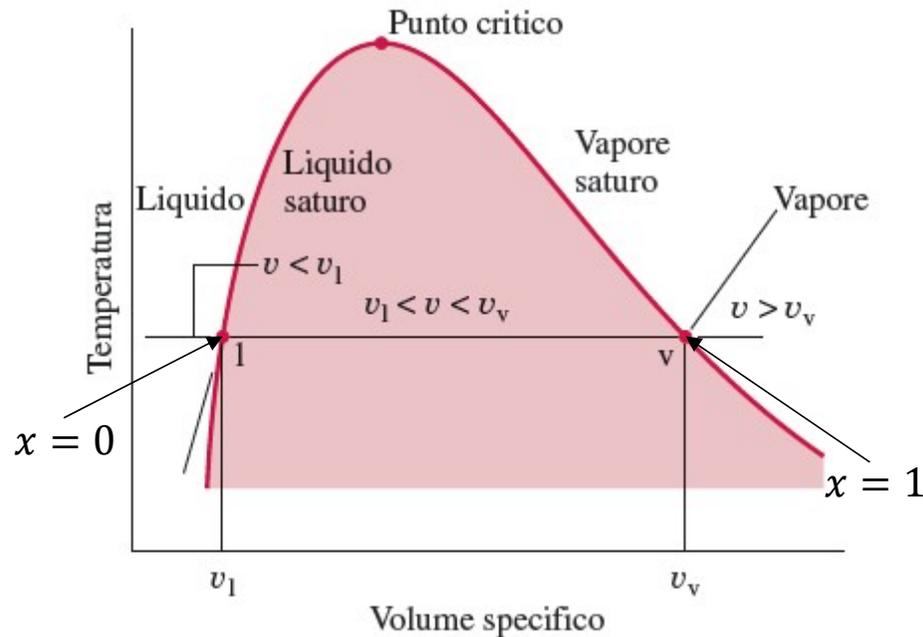


Calcolo del volume **specifico** v
attraverso il titolo x :

$$\begin{aligned}
 v &= \frac{V_{tot}}{m_{tot}} = \frac{v_l \cdot m_l + v_v \cdot m_v}{m_{tot}} \\
 &= (1 - x) \cdot v_l + x \cdot v_v \\
 &= v_l + x \cdot (v_v - v_l)
 \end{aligned}$$

Proprietà termodinamiche – miscele bifase

Calcolo energia interna ed entalpia (specifiche)



Energia interna specifica [J/kg]:

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

Energia interna differenziale:

$$u_{lv} \equiv (u_v - u_l)$$

Entalpia specifica: $h = u + pv$ [J/kg]

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

Calore latente di vaporizzazione:

$$h_{lv} \equiv (h_v - h_l)$$

Proprietà termodinamiche – Calori specifici

Calore specifico $c \equiv \frac{\delta q}{dT}$, ricordando 1° princ. ($\delta q = du + p \cdot dv = dh - v \cdot dp$) e che il calore scambiato *dipende dal percorso* scelto:

- calore specifico a *volume costante* ($dv = 0$):
$$c_v = \left. \frac{du}{dT} \right|_{v=const} = \frac{\partial u(T, v)}{\partial T} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

- calore specifico a *pressione costante* ($dp = 0$):
$$c_p = \left. \frac{dh}{dT} \right|_{p=const} = \frac{\partial h(T, p)}{\partial T} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

Rapporto tra calori specifici
$$k \equiv \frac{c_p}{c_v}$$

Valori delle proprietà termodinamiche

Modello di sostanza **incomprimibile**

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

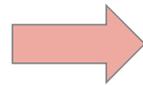
$$v = \text{cost}$$

$$u = u(T)$$

$$c_p = \left. \frac{dh}{dT} \right|_{p=\text{cost}} = \left. \frac{d(u + pv)}{dT} \right|_{p=\text{cost}} \overset{v = \text{cost}}{=} \frac{du(T)}{dT} = c_p(T)$$

$$c_v(T) = \frac{du(T)}{dT} = c_p(T) = c(T)$$

Se inoltre $c = \text{cost}$



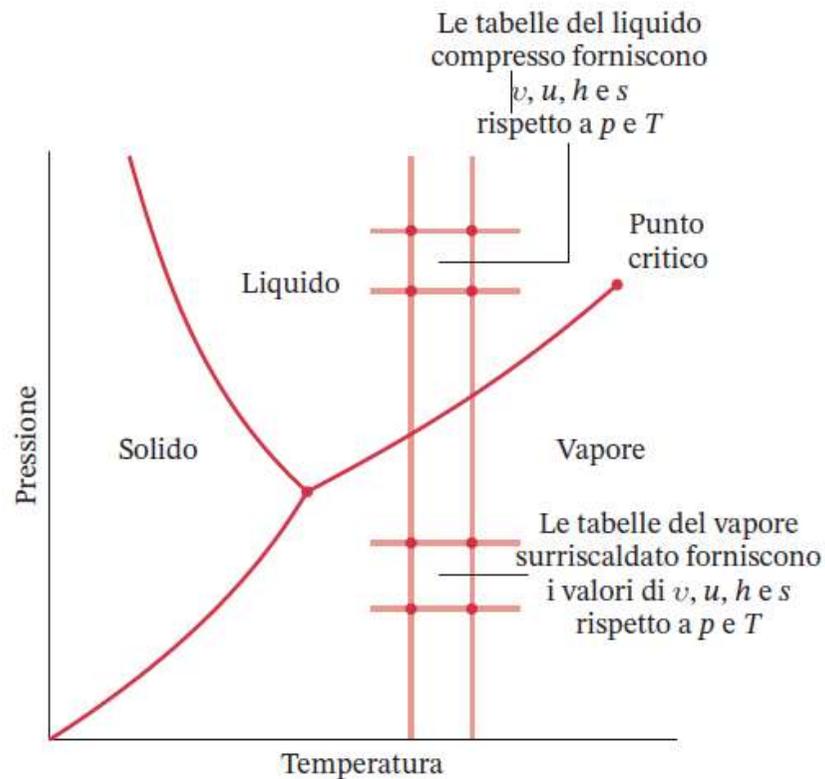
$$u_2 - u_1 = c \cdot (T_2 - T_1)$$

$$h_2 - h_1 = c \cdot (T_2 - T_1) + v \cdot (p_2 - p_1)$$

Se v e $p_2 - p_1$ «piccoli» (es. acqua in tipiche applicazioni):

$$h_2 - h_1 \approx c \cdot (T_2 - T_1)$$

Proprietà termodinamiche



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)

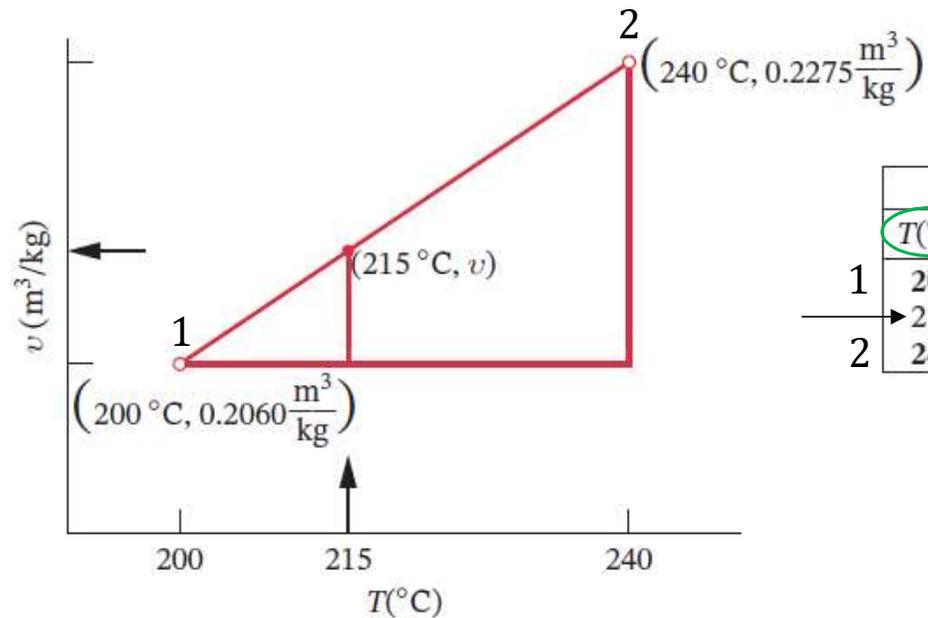
Esempio tabelle proprietà vapori surriscaldati

p = 6000 Pa				
t	v	u	h	s
°C	m ³ /kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kg K)
80	27.133	2487.201	2649.998	8.581
120	30.220	2544.668	2725.990	8.785
160	33.303	2602.696	2802.514	8.970
200	36.383	2661.567	2879.782	9.141
240	39.463	2721.129	2957.905	9.299
280	42.541	2781.704	3036.951	9.448
320	45.619	2843.248	3116.963	9.587
360	48.697	2905.792	3197.974	9.720
400	51.774	2969.363	3280.010	9.845
440	54.852	3033.984	3363.095	9.965
480	57.929	3099.674	3447.249	10.080
520	61.006	3166.454	3532.492	10.190

p = 35000 Pa				
t	v	u	h	s
°C	m ³ /kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/(kg K)
80	4.625	2483.308	2645.174	7.756
120	5.163	2542.463	2723.179	7.965
160	5.697	2601.273	2800.661	8.153
200	6.228	2660.483	2878.456	8.325
240	6.758	2720.380	2956.902	8.484
280	7.287	2781.118	3036.162	8.633
320	7.816	2842.775	3116.324	8.773
360	8.344	2905.401	3197.444	8.905
400	8.872	2969.033	3279.564	9.031
440	9.400	3033.701	3362.713	9.151
480	9.928	3099.428	3446.919	9.266
520	10.456	3166.238	3532.204	9.376

Proprietà termodinamiche

Esempio di interpolazione lineare



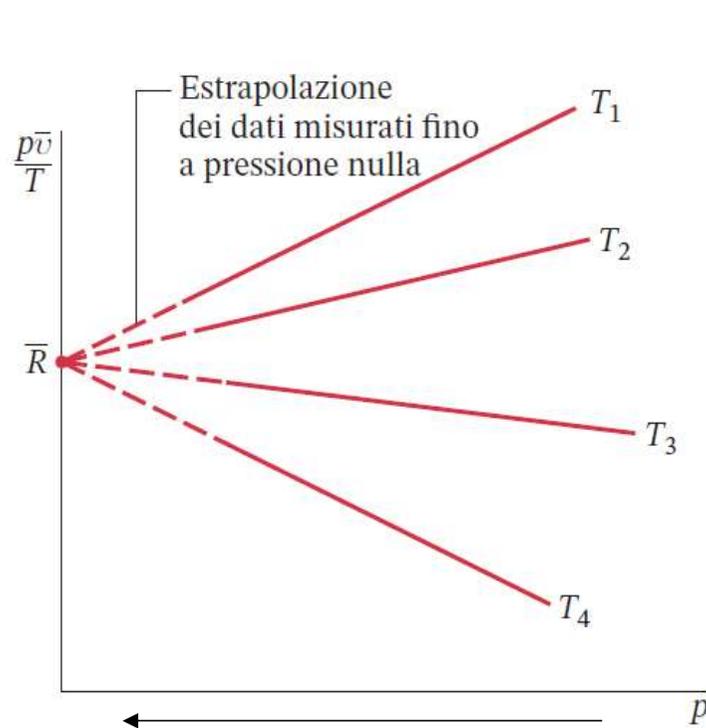
	$T(^{\circ}\text{C})$	$v(\text{m}^3/\text{kg})$
1	200	0.2060
→	215	$v = ?$
2	240	0.2275

Tabelle per liquidi
sottoraffreddati e vapori
surriscaldati

$$(N_f = 1 \Rightarrow N_v = 3 - N_f = 2)$$

Relazioni p - v - T per i gas - 1

Costante universale dei gas



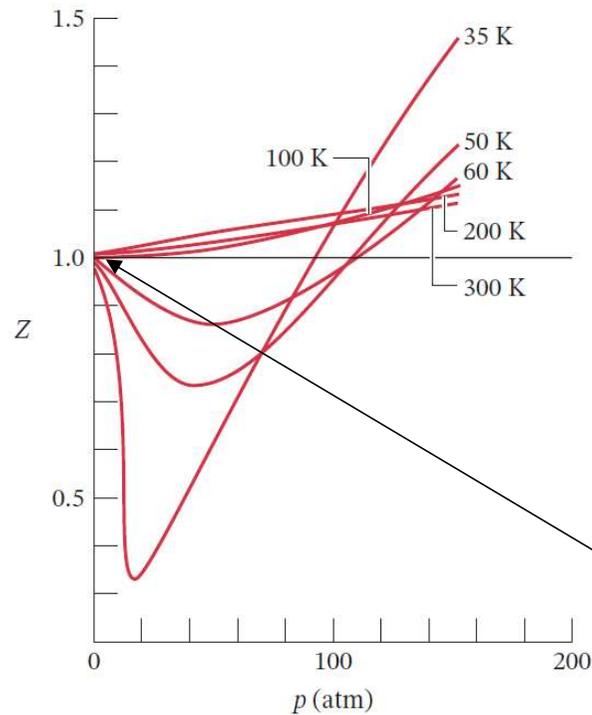
Volume molare $\bar{v} = v \cdot M$ [m³/kmol]

Massa molare M [kg/kmol]

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{p\bar{v}}{T} = \bar{R} = 8.314 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \quad \left[= \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$$

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

Relazioni p - v - T per i gas - 2



Volume molare

$$\bar{v} = v \cdot M \quad \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} \right]$$

Costante specifica di un gas di massa molare M

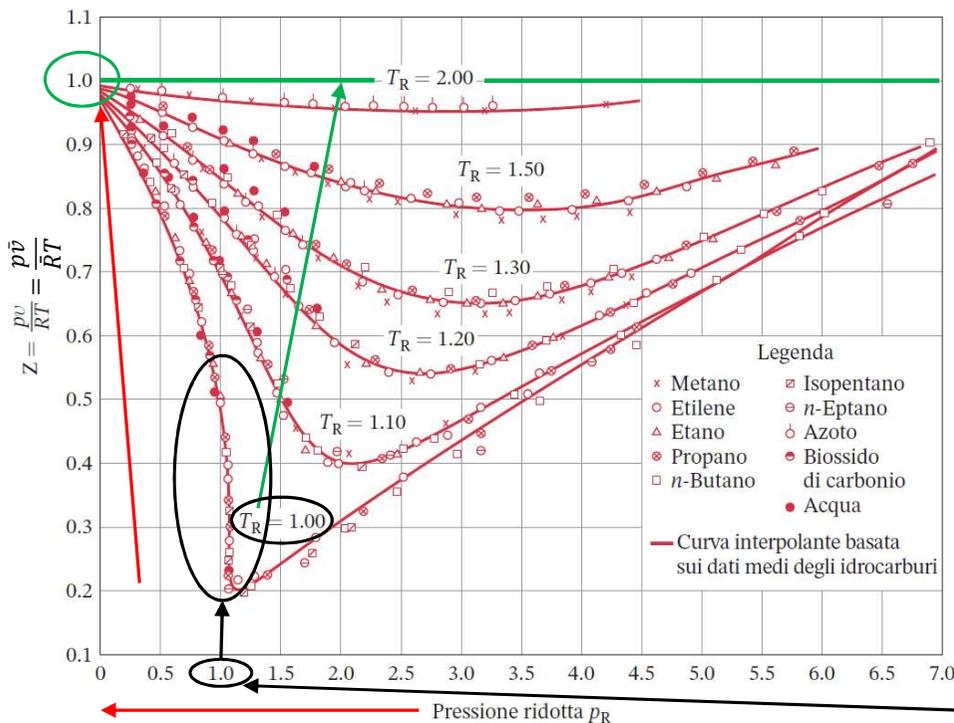
$$R = \frac{\bar{R}}{M} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

Fattore di comprimibilità

$$Z = \frac{p\bar{v}}{\bar{R}T} = \frac{pv}{RT} \quad [-]$$

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

Relazioni p - v - T per i gas - 3



Principio degli stati corrispondenti: per uguali valori della pressione ridotta p_r e della temperatura ridotta T_r **gas diversi** presentano *approssimativamente gli stessi* valori del fattore di comprimibilità Z .
 (Es. aria: $T_c = -140\text{ °C}$, $p_c = 38\text{ bar}$)

Coordinate ridotte

$$p_R = \frac{p}{p_c} \quad \uparrow \quad T_R = \frac{T}{T_c} \quad [\text{temp. in K}]$$

Volume critico pseudoridotto

$$v'_R = \frac{v_c}{v'_c} = \frac{p_c \cdot v_c}{R \cdot T_c} =$$

$$= Z(p_R = T_R = 1) = Z_c$$

valore che si discosta di più dal comportamento ideale

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 $p_R \ll 1$ ma anche per $T_R > 2$: queste zone corrispondono al modello di **gas ideale/perfetto**.

Equazione di stato dei
gas ideali/perfetti

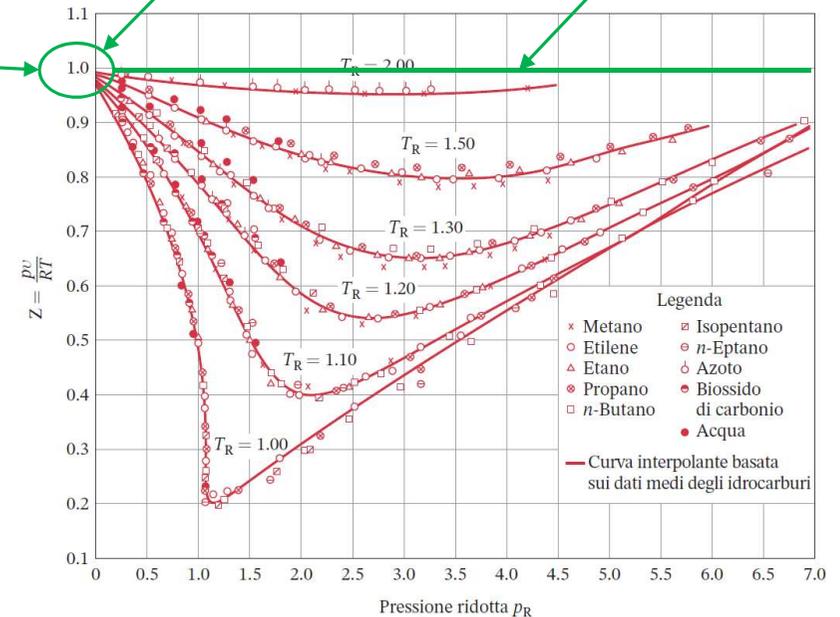
$$p\bar{v} = \bar{R}T \quad (Z = 1)$$

$$pv = RT \quad \left(\begin{array}{l} \bar{v} = v \cdot M \\ \bar{R} = R \cdot M \end{array} \right)$$

Altre formulazioni

$$pV = mRT \quad (v = V/m)$$

$$pV = n\bar{R}T \quad (M = m/n)$$



Modello di gas ideale - 2

Formulazione del modello di gas ideale:

$$pv = RT$$

$$u = u(T) \quad \longrightarrow \quad h = u + pv = u(T) + RT = h(T)$$

$$\longrightarrow \quad c_v = \frac{du(T)}{dT} = c_v(T)$$

$$\longrightarrow \quad c_p = \frac{dh(T)}{dT} = c_p(T)$$

Modello di gas ideale - 3

Variatione di energia interna ed entalpia di gas ideale

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

Se c_p e c_v costanti:

$$u(T_2) - u(T_1) = c_v(T_2 - T_1), \quad h(T_2) - h(T_1) = c_p(T_2 - T_1)$$

Relazione c_p - c_v per gas ideali

$$h(T) = u(T) + RT \quad k = \frac{c_p(T)}{c_v(T)} = k(T) \quad \Rightarrow \quad c_p = \frac{k \cdot R}{k - 1}, \quad c_v = \frac{R}{k - 1}$$
$$\rightarrow \frac{d}{dT}$$

$$c_p(T) = c_v(T) + R$$

Per definire un gas ideale bastano k (che dipende da tipo di gas mono/biatomico/ecc.) e $R = \bar{R}/M$ (massa molare M).

Modello di gas ideale - 4

Trasformazione politropica=prototipo di trasformazione generica (sistema chiuso)

$$pV^n = \text{cost} \rightarrow p_1V_1^n = p_2V_2^n \quad (n = 0 \text{ isobara, } n \rightarrow \infty \text{ isocora, } n = 1 \text{ isoterma per gas ideale, ...)}$$

Per gas ideale ($pV = mRT$):

$$p^{1-n}T^n = \text{cost} \quad TV^{n-1} = \text{cost}$$

Lavoro politropico:

$$\int_1^2 p dV = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{1-n}$$

Se gas ideale:

$$= \frac{mR(T_2 - T_1)}{1-n}$$

per $n \neq 1$

$$\int_1^2 p dV = p_1V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= mRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

per $n = 1$ (isoterma per gas ideale, temp. T)

Modello di gas ideale - 5

Trasformazione politropica, sistema chiuso con gas ideale ($pv = RT$):

$$pv^n = cost, \quad p^{1-n}T^n = cost \quad Tv^{n-1} = cost$$

Calore specifico c_n di politropica, gas ideale ($n \neq 1$):

$$\delta q = \delta l + du = p \cdot dv + du$$

$$du = c_v dT = \frac{R}{k-1} dT$$

$$Tv^{n-1} = cost \Rightarrow \frac{dT}{T} + (n-1) \frac{dv}{v} = 0 \Rightarrow p \cdot dv = \frac{1}{1-n} \frac{pv}{T} dT = \frac{R}{1-n} dT$$

$$\delta q = R \left(\frac{1}{k-1} + \frac{1}{1-n} \right) dT \Rightarrow c_n = \frac{\delta q}{dT} = R \left(\frac{1}{k-1} + \frac{1}{1-n} \right)$$

$$c_n(\text{isobara: } n=0) = c_p, \quad c_n(\text{isocora: } n \rightarrow \infty) = c_v, \quad c_n(\text{isoterma: } n \rightarrow 1^{\mp}) \rightarrow \pm\infty$$

$$c_n(n=k) = 0 \Rightarrow \text{trasf. adiabatica } (q=0)$$