

# Dimostrazioni e proposizioni di Fisica Tecnica – Silvio Moioli

## 1. Lavoro di dilatazione in forma integrale

Si consideri un S.T. in espansione: sia  $P$  la pressione interna del sistema,  $Q$  un punto sulla superficie  $\sigma$  esterna del sistema,  $A$  l'elemento di area vicino a  $Q$  ove grava tale pressione,  $\vec{n}$  la normale all'elemento di area e  $d\vec{l}$  lo spostamento infinitesimo di  $A$  dovuto alla dilatazione.

Per definizione,

$$W = \int \vec{F} d\vec{s}$$

ma in  $Q$  agisce una forza dovuta alla pressione pari a:

$$\vec{F} = PA\vec{n}$$

e siccome  $d\vec{l} = d\vec{s}$  posso scrivere:

$$W = \int_{\sigma} PA\vec{n} d\vec{l} = \int_V PdV$$

per il primo principio della termodinamica, il lavoro di espansione è negativo, quindi sarà:

$$W = - \int_V PdV .$$

## 2. Energia interna in forma differenziale

Per il primo principio della termodinamica:

$$\Delta U = \Delta Q_e + \Delta W_{nf,e}$$

differenziando ottengo:

$$dU = \delta Q_e + \delta W_{nf,e}$$

## 3. Primo principio della termodinamica generalizzato

Considerando che, per definizione:

$$W_e = W_{nf,e} + W_{cf,e}$$

e che:

$$W_{cf,e} = \Delta E_{cin} + \Delta E_{pot}$$

il primo principio della termodinamica  $\Delta U = \Delta Q_e + \Delta W_{nf,e}$  si riscrive come:

$$\Delta E_{cin} + \Delta E_{pot} + \Delta U = \Delta Q_e + \Delta W_e .$$

## 4. Quantità di calore in forma integrale

Per definizione:

$$C_V = \frac{1}{N} \left. \frac{\delta Q_e}{dT} \right|_V$$

da cui si ricava:

$$\delta Q_e = NC_V dT$$

e per integrazione:

$$\Delta Q_e = \int_{T1}^{T2} NC_V dT$$

Con un'analogia dimostrazione vale inoltre:

$$\Delta Q_e = \int_{T1}^{T2} NC_P dT \quad \text{e} \quad \delta Q_e = NC_P dT \quad .$$

### **5. Quantità di calore per calore specifico costante**

Considerando una trasformazione senza variazione del numero di moli e con  $C_P$  o  $C_V$  costanti per il punto 4 si ha:

$$\Delta Q_e = mC_V^* \Delta T = NC_V \Delta T \quad (\text{a volume costante}) \text{ oppure:}$$

$$\Delta Q_e = mC_P^* \Delta T = NC_P \Delta T \quad (\text{a pressione costante}).$$

### **6. Legame energia interna-calore specifico (equazione dei bilanci termici)**

Considerando una trasformazione isocora per cui il solo lavoro è di dilatazione, dato che non c'è variazione di volume, si ottiene:

$$\delta W_{nf,e} = -PdV = 0$$

e per il punto 2:

$$dU = \delta Q_e = NC_V dT = mC_V^* dT$$

Per il punto 5 si ha:

$$\Delta U = \Delta Q_e = NC_V \Delta T = mC_V^* \Delta T$$

**OSS.:** Essendo U funzione di stato, la legge vale per qualunque trasformazione.

### **7. Entalpia in forma differenziale**

Per definizione:

$$H = U + PV$$

differenziando si ha:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad .$$

### **8. Legame entalpia-calore specifico**

Considerando un sistema quasi-statico, isobaro e per cui il solo lavoro è di dilatazione, per il punto 7 si ha:

$$dP = 0 \rightarrow dH = dU + VdP \quad \text{e} \quad \delta W_{nf,e} = -PdV \quad , \text{ cioè}$$

$$dU = \delta Q_e + \delta W_{nf,e} = \delta Q_e - PdV \rightarrow \delta Q_e = dU + PdV$$

ma, ancora, per il punto 7:

$$\delta Q_e = dU + PdV = dH \quad .$$

Inoltre, per il punto 4:

$$dH = NC_p dT \quad \text{e per il punto 5:}$$

$$\Delta H = NC_p \Delta T \quad .$$

**OSS.:** Essendo H funzione di stato, la legge vale per qualunque trasformazione.

## 9. Entropia in forma differenziale

Per definizione:

$$S = \frac{U}{T} + \frac{PV}{T} - \sum_j \frac{\mu_j}{T} N_j$$

Le derivate parziali valgono:

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial N_j} = \frac{-\mu_j}{T}$$

Quindi il differenziale vale:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_j \frac{\mu_j}{T} dN_j \quad .$$

## 10. Equilibrio di due corpi adiacenti a temperature diverse

**Ipotesi:** si consideri un S.T. isolato, composto da due S.T. rispettivamente a temperature  $T_1$  e  $T_2$ ,  $T_1 < T_2$  separati da una parete mobile e permeabile dalle specie chimiche che compongono i due sistemi.

**Tesi:** il calore fluirà dal sistema a temperatura più alta a quello a temperatura più bassa finché  $T_1 = T_2$ .

**Dimostrazione:** per l'estensività della funzione entropia, deve essere:

$$S_{tot} = S_1 + S_2 \quad \text{perciò:}$$

$$dS_{tot} = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1 - \sum_j \frac{\mu_{j,1}}{T_1} dN_{j,1} + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2 - \sum_j \frac{\mu_{j,2}}{T_2} dN_{j,2}, \quad j=1 \dots r \quad .$$

Inoltre, all'equilibrio avrò  $dS_{tot} = 0$  e, siccome il sistema è isolato:

$$V_{tot} = V_1 + V_2 = \text{costante}, \quad dV_{tot} = 0, \quad dV_{tot} = dV_1 + dV_2 \rightarrow dV_1 = -dV_2 \quad ,$$

$$U_{tot} = U_1 + U_2 = \text{costante}, \quad dU_{tot} = 0, \quad dU_{tot} = dU_1 + dU_2 \rightarrow dU_1 = -dU_2 \quad ,$$

$$N_{j,tot} = N_{j,1} + N_{j,2} = \text{costante}, \quad dN_{j,tot} = 0, \quad dN_{j,tot} = dN_{j,1} + dN_{j,2} \rightarrow dN_{j,1} = -dN_{j,2}, \quad j=1 \dots r$$

quindi, sostituendo:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right) dV_1 - \sum_j \left(\frac{\mu_{j,1}}{T_1} - \frac{\mu_{j,2}}{T_2}\right) dN_{j,1} = 0, \quad j=1 \dots r \quad .$$

In generale essendo  $dU_1$ ,  $dV_1$  e  $dN_{j,1}$ ,  $j=1 \dots r$  arbitrari saranno non-nulli, e quindi per raggiungere l'equilibrio dovrà essere soddisfatto il sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \\ \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0, j=1 \dots r \text{ cioè il sistema equivalente:} \\ \frac{\mu_{j,1}}{T_1} - \frac{\mu_{j,2}}{T_2} = 0 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} T_1 = T_2 \\ P_1 = P_2, j=1 \dots r \text{ c.v.d.} \\ \mu_{j,1} = \mu_{j,2} \end{array} \right.$$

### 11. Energia interna in funzione di P, S e $\mu_j$ (relazione fondamentale di tipo energia)

Per il punto 9:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_j \frac{\mu_j}{T} dN_j, \text{ da cui si ricava}$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_j \mu_j dN_j \text{ (forma differenziale)}$$

o per la definizione di entropia:

$$S = \frac{U}{T} + \frac{PV}{T} - \sum_j \frac{\mu_j}{T} N_j \rightarrow U = ST - PV + \sum_j \mu_j N_j \text{ (forma integrata).}$$

### 12. Legame entropia-calore

Considerando un sistema chiuso ( $dN_j = 0, j=1 \dots r$ ), con solo lavoro di dilatazione ( $\delta W_{nf,e} = -PdV$ ) per il punto 2 si ha:

$$dU = \delta Q_e + \delta W_{nf,e} = \delta Q_e - PdV \text{ ora per il punto 11:}$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_j \mu_j dN_j = TdS - PdV.$$

Uguagliando le ultime due scritte si ottiene:

$$\delta Q_e = TdS$$

$$dS = \frac{\delta Q_e}{T} \text{ (forma differenziale), oppure}$$

$$\Delta S = \int_{Q_1}^{Q_2} \frac{\delta Q_e}{T} \text{ (forma integrata).}$$

### 13. Legame entropia-calore per le isoterme

Con le stesse ipotesi del punto precedente, in una trasformazione isoterma integrando si trova:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_e}{T}.$$

### 14. Legame entropia-calore specifico

Sotto le stesse ipotesi del punto 12, vale:

$$\delta Q_e = TdS$$

quindi posso scrivere:

$$C_V = \frac{1}{N} \left. \frac{\delta Q_e}{dT} \right|_V = \frac{T}{N} \left. \frac{dS}{dT} \right|_V = T \left. \frac{ds}{dT} \right|_V \quad e$$

$$C_P = \frac{1}{N} \left. \frac{\delta Q_e}{dT} \right|_P = \frac{T}{N} \left. \frac{dS}{dT} \right|_P = T \left. \frac{ds}{dT} \right|_P \quad .$$

## 15. Equazione di Gibbs-Duhem

Per il punto 11 valgono:

$$dU = TdS - PdV + \sum_j \mu_j dN_j \quad e \quad U = ST - PV + \sum_j \mu_j N_j \quad ,$$

differenziando la seconda si ottiene:

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_j \mu_j dN_j + \sum_j N_j d\mu_j$$

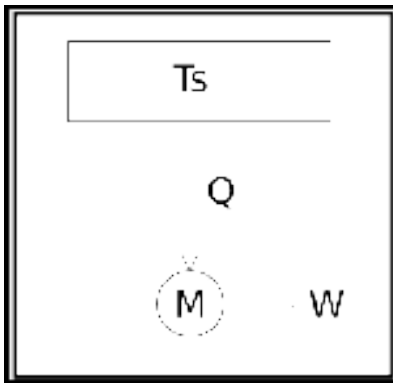
ed eguagliando:

$$TdS - PdV + \sum_j \mu_j dN_j = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_j \mu_j dN_j + \sum_j N_j d\mu_j$$

che semplificando si riduce a:  $SdT - VdP + \sum_j N_j d\mu_j = 0$  .

## 16. Dimostrazione dell'enunciato di Kelvin

**Ipotesi:** si consideri un S.T. isolato, composto da un serbatoio di calore a temperatura  $T_s$  e da una macchina termica ideale (in grado di trasformare qualsiasi quantità di calore in ingresso  $Q$  in pari lavoro meccanico  $W$ ).



**Tesi:** la trasformazione di calore preso dal serbatoio in lavoro da parte della macchina termica è impossibile.

**Dimostrazione:** per l'estensività della funzione entropia, deve essere:

$$S_{tot} = S_s + S_m \quad , \quad ma$$

$$S_m = S_m(U, V, \vec{N}) = costante \quad per \quad l'idealità \quad della \quad macchina, \quad quindi:$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_s + \Delta S_m = \Delta S_s \quad .$$

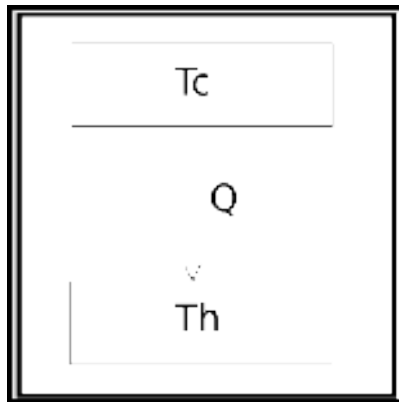
Dal momento che il serbatoio non compie lavoro per definizione e che il sistema è isolato, valgono le ipotesi dei punti 12 e 13 e posso scrivere:

$$\Delta S_s = \frac{\Delta Q_e}{T_s}$$

ma essendo  $T_s > 0$  in quanto temperatura assoluta e  $\Delta Q_e < 0$  in quanto uscente dal serbatoio, si conclude che  $\Delta S_s = \Delta S_{tot} < 0$  ossia la trasformazione è impossibile c.v.d.

## 17. Dimostrazione dell'enunciato di Clausius

**Ipotesi:** si consideri un S.T. isolato, composto da due serbatoi di calore rispettivamente a temperatura  $T_h$  e  $T_c$ , con  $T_h > T_c$ .



**Tesi:** è impossibile che una qualsiasi quantità di calore  $Q$  fluisca spontaneamente dal serbatoio a temperatura più bassa a quello a temperatura più elevata.

**Dimostrazione:** per l'estensività della funzione entropia, deve essere:

$\Delta S_{tot} = \Delta S_c + \Delta S_h$ , ma dal momento che i serbatoi non compiono lavoro per definizione, che il sistema è isolato, e che le trasformazioni sono isoterme valgono le ipotesi dei punti 12 e 13 e posso scrivere:

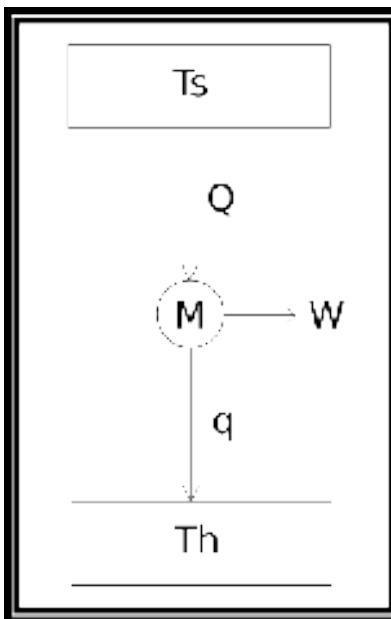
$$\Delta S_{tot} = -\frac{Q}{T_c} + \frac{Q}{T_h} \quad \text{cioè}$$

$$\Delta S_{tot} = \left(\frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_c}\right)Q$$

Per essere possibile, deve essere  $\Delta S_{tot} > 0$ , ossia  $T_h < T_c$  che è contro le ipotesi, dunque la trasformazione è impossibile c.v.d.

## 18. Rendimento massimo di una macchina ideale per trasformazioni quasi-statiche

Considerando il S.T. isolato in figura composto da due serbatoi di calore a temperature  $T_c$  e  $T_h$  rispettivamente e dalla macchina termica ideale  $M$ :



per l'estensività della funzione entropia si può scrivere:

$\Delta S_{tot} = \Delta S_c + \Delta S_h + \Delta S_M$ , per l'idealità della macchina inoltre  $\Delta S_M = 0$  quindi:

$\Delta S_{tot} = \Delta S_c + \Delta S_h$ . Perché la trasformazione sia possibile, inoltre:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_c + \Delta S_h \geq 0$$

Dal momento che i serbatoi non compiono lavoro per definizione, che il sistema è isolato e che le trasformazioni sono isoterme valgono le ipotesi dei punti 12 e 13 e posso scrivere:

$$-\frac{Q}{T_h} + \frac{q}{T_c} \geq 0 \quad \text{cioè} \quad \frac{Q}{q} \leq \frac{T_h}{T_c} \quad . \quad \text{Nel caso quasi-statico quindi sarà} \quad \frac{Q}{q} = \frac{T_h}{T_c} \quad .$$

Per definizione di rendimento, si ha:

$$\eta = \frac{W}{Q}$$

e per idealità della macchina:

$$W = Q - q$$

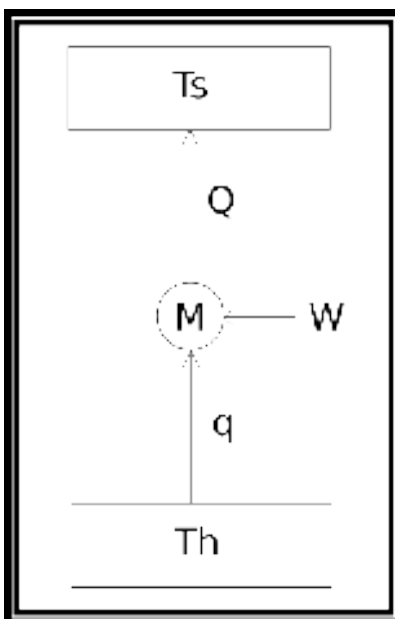
da cui:

$$\eta_{max} = \frac{Q - q}{Q} = 1 - \frac{q}{Q} \quad , \quad \text{ma per quanto sopra:}$$

$$\eta_{max} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad .$$

### **19. Rendimento massimo di una macchina frigorifera ideale per trasformazioni quasi-statiche**

Considerando il S.T. isolato in figura composto da due serbatoi di calore a temperature  $T_c$  e  $T_h$  rispettivamente e dalla macchina termica ideale M:



per l'estensività della funzione entropia si può scrivere:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_c + \Delta S_h + \Delta S_M, \text{ per l'idealità della macchina inoltre } \Delta S_M = 0 \text{ quindi:}$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_c + \Delta S_h. \text{ Perché la trasformazione sia possibile, inoltre:}$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_c + \Delta S_h \geq 0$$

Dal momento che i serbatoi non compiono lavoro per definizione, che il sistema è isolato, e che le trasformazioni sono isoterme valgono le ipotesi dei punti 12 e 13 e posso scrivere:

$$\frac{Q}{T_h} - \frac{q}{T_c} \geq 0 \text{ cioè } \frac{Q}{q} \geq \frac{T_h}{T_c}. \text{ Nel caso quasi-statico quindi sarà } \frac{Q}{q} = \frac{T_h}{T_c}.$$

Per definizione di rendimento, si ha:

$$\eta = \frac{q}{W}$$

e per idealità della macchina:

$$W = Q - q$$

da cui:

$$\eta_{max} = \frac{q}{Q - q} = \frac{\frac{q}{Q}}{1 - \frac{q}{Q}} = \frac{\frac{T_c}{T_h} (1 - \frac{T_c}{T_h})^{-1}}{1 - \frac{T_c}{T_h} (1 - \frac{T_c}{T_h})^{-1}} = \dots = \frac{T_c}{T_c - T_h}.$$

## 20. Coefficiente di dilatazione isobara per un gas perfetto

Per definizione:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P, \text{ con } v = \frac{V}{m}.$$

Per un gas perfetto, per definizione, vale



$PV = NRT$  , ossia

$$Pv = R^* T \quad , \text{ da cui } v = R^* \frac{T}{P} .$$

Sostituendo si ottiene:

$$\alpha = \frac{1}{T} .$$

## 21. Coefficiente di comprimibilità isoterma per un gas perfetto

Per definizione:

$$K_p = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T$$

ma per il punto precedente:

$$v = R^* \frac{T}{P} \quad , \text{ da cui:}$$

$$K_p = \frac{1}{P}$$

## 22. Legame tra calori specifici per un gas perfetto (legge di Mayer)

Per definizione:

$$C_V = \frac{1}{N} \frac{\delta Q_e}{dT} \Big|_V \quad \text{e} \quad C_P = \frac{1}{N} \frac{\delta Q_e}{dT} \Big|_P \quad \text{da cui subito si ricava:}$$

$$C_P - C_V = \frac{1}{N} \left( \frac{\delta Q_e}{dT} \Big|_P - \frac{\delta Q_e}{dT} \Big|_V \right) .$$

Per i gas perfetti, l'unico lavoro possibile è  $\delta W_{nf,e} = -PdV$  e siccome il gas è nelle stesse condizioni  $\Delta U = 0$  , da cui

$$\delta Q_e = PdV .$$

Sostituendo nell'espressione di cui sopra:

$$C_P - C_V = \frac{1}{N} \left( \frac{PdV}{dT} \Big|_P - \frac{PdV}{dT} \Big|_V \right) = \frac{1}{N} \left( \frac{PdV}{dT} \Big|_P \right) .$$

Inoltre per il fatto che il gas è perfetto:

$$PV = NRT \rightarrow V = \frac{NRT}{P} \rightarrow \frac{dV}{dT} = \frac{NR}{P} \quad \text{da cui:}$$

$$C_P - C_V = R . \quad \text{Per dimostrazione analoga vale anche:}$$

$$C_P^* - C_V^* = R^* .$$

## 23. Variazione di entropia per un gas perfetto

Considerando un S.T. chiuso  $dN_j = 0 \quad j = 1 \dots r$  e che non compie lavori non conservativi  $\delta W_{nf,e} = 0$  per il punto 9 vale:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_j \frac{\mu_j}{T} dN_j, \text{ cioè}$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV. \text{ Per il punto 6 vale anche:}$$

$$dU = mC_V^* dT \text{ e per la legge dei gas perfetti:}$$

$$PV = mR^* T \rightarrow P = \frac{mR^* T}{V} \text{ quindi il differenziale dell'entropia si può riscrivere come:}$$

$$dS = \frac{mC_V^* dT}{T} + \frac{mR^*}{V} dV \text{ ed integrando:}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mC_V^*}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{mR^*}{V} dV = mC_V^* \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + mR^* \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

OSS.: Essendo S funzione di stato, la legge vale per qualunque trasformazione.

## 24. Legame entalpia-energia interna per un liquido o solido perfetto

Per il punto 7 vale:

$$dH = NC_p dT \text{ ossia } dH = mC_p^* dT.$$

ma per definizione  $C_p^* = C_V^* + R^*$ , e per il punto 6:  $dU = mC_V^* dT$ .

In conclusione:

$$dH = dU \text{ cioè } H = U$$

## 25. Variazione di entropia per un liquido o solido perfetto

Per il punto 23 vale sempre:

$\Delta S = mC_V^* \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + mR^* \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ , ma dal momento che i liquidi e i solidi perfetti per definizione non sono comprimibili ( $dV = 0$ ):

$$\Delta S = mC_V^* \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right).$$

## 26. Legame pressione-volume nelle trasformazioni adiabatiche

Considerando un S.T. isolato in grado di scambiare lavoro con l'esterno in maniera adiabatica, contenente un gas perfetto in espansione, per il punto 1 si ha:

$$dU = \delta Q_e + \delta W_{nf,e} = \delta W_{nf,e} = -PdV.$$

Inoltre vale  $PV = mR^* T$ , cioè  $P = \frac{mR^* T}{V}$ .

Ricordando che, per il punto 6:

$dU = mC_v^* dT$  posso scrivere:

$dU = mC_v^* dT = -\frac{mR^* T}{V} dV$  che, integrata, assume la forma:

$$C_v^* \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = R^* \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) \rightarrow \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) \rightarrow \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R^*}{C_v^*}}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_1}{V_2}^{\frac{R^*}{C_v^*}} \rightarrow T_1 V_1^{\frac{R^*}{C_v^*}} = T_2 V_2^{\frac{R^*}{C_v^*}}, \text{ ossia } TV^{\frac{R^*}{C_v^*}} = \text{costante}$$

Infine, essendo  $T = \frac{PV}{mR^*}$  posso anche scrivere:

$$\left(\frac{PV}{mR^*}\right)^{\frac{R^*}{C_v^*}} = \text{costante} \text{ ossia dividendo per } mR^* \text{ (costante): } (PV)^{\frac{R^*}{C_v^*}} = \text{costante} \text{ ossia:}$$

$$PV^{\frac{R^*+C_v^*}{C_v^*}} = \text{costante} \text{ che per il punto 22 si riscrive come:}$$

$$PV^k = \text{costante}, k = \frac{C_p^*}{C_v^*}$$

## 27. Isoentropicità delle trasformazioni adiabatiche quasi-statiche

Vale il punto 12:  $\Delta S = \int_{Q_1}^{Q_2} \frac{\delta Q_e}{T}$  ma  $\delta Q_e = 0$  dunque  $\Delta S = 0$ .

## 28. Gradi di libertà di un S.T. (regola delle fasi di Gibbs)

Considerando un sistema con M fasi ed r componenti chimiche all'equilibrio, per il punto 10 posso scrivere le seguenti equazioni indipendenti:

$$T_1 = T_2 = \dots = T_M \text{ (le temperature degli M sistemi monofase devono essere uguali, M-1 equazioni)}$$

$$P_1 = P_2 = \dots = P_M \text{ (le pressioni degli M sistemi monofase devono essere uguali, M-1 equazioni)}$$

$\mu_{j,1} = \mu_{j,2} = \dots = \mu_{j,M}$  con  $j = 1..r$  (i potenziali chimici di ogni sostanza degli M sistemi monofase devono essere uguali, (M-1)\*r equazioni)

$$S_1 dT_1 - V_1 dP_1 + \sum_j N_{j,1} d\mu_{j,1} = \dots = S_M dT_M - V_M dP_M + \sum_j N_{j,M} d\mu_{j,M} = 0 \text{ (deve valere}$$

l'equazione di Gibbs-Duhem per gli M sistemi monofase, M equazioni)

Riassumendo, posso scrivere  $(M-1)(r+2) + M = Mr + 3M - r - 2$  relazioni indipendenti. Perché il sistema sia matematicamente risolubile (ossia possa essere in equilibrio), il numero di equazioni linearmente indipendenti deve essere minore o uguale al numero di variabili, ossia:

$$Mr + 3M - r - 2 \leq M(r+2) \rightarrow M \leq r + 2$$

Dato un numero di fasi, questo pone un vincolo al massimo numero di variabili termodinamiche indipendenti. Questo numero è espresso dall'equazione:

$$f = |r + 2 - M|$$

dove  $f$  si definisce grado di libertà del sistema.

## 29. Legame volumi specifici-titolo (regola della leva)

Considerando un sistema bifase chiuso composto da una componente liquida e una allo stato di vapore, si può sempre scrivere:

$V_{tot} = V_l + V_v$ , ossia, dividendo per la massa totale del sistema:

$\frac{V_{tot}}{m_{tot}} = \frac{V_l}{m_{tot}} + \frac{V_v}{m_{tot}}$  che per definizione di volume specifico  $v = \frac{V}{m}$  diventa:

$\frac{V_{tot}}{m_{tot}} = \frac{v_l m_l}{m_{tot}} + \frac{v_v m_v}{m_{tot}}$ . Ora, per la definizione di titolo  $X = \frac{m_v}{m_{tot}}$ :

$\langle v \rangle = (1 - X)v_l + Xv_v$ .

## 30. Equazione di Clausius-Clapeyron

Supponendo un sistema bifase con una sola componente chimica all'equilibrio e a pressione costante, per il punto 15 per ognuno dei sotto-sistemi semplici vale:

$SdT - VdP + N_j d\mu_j = 0$ . Quindi posso scrivere le equazioni:

$S' dT - V' dP + N' d\mu' = 0$  e

$S'' dT - V'' dP + N'' d\mu'' = 0$  che possono essere riscritte, considerando le variabili massiche, come:

$s' dT - v' dP + d\mu' = 0$  e

$s'' dT - v'' dP + d\mu'' = 0$ . Inoltre, essendo il sistema all'equilibrio, per il punto 10:

$\mu' = \mu'' \rightarrow d\mu' = d\mu''$  e cioè:

$-s' dT + v' dP = -s'' dT + v'' dP$  da cui si ricava:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}$$

Dal momento che qualsiasi sistema bifase si trova sempre a una stessa temperatura di saturazione, la differenza  $\Delta s = s'' - s'$  per il punto 13 può essere scritta come:

$\Delta s = s'' - s' = \frac{\Delta Q_e}{T_{sat} m}$ . Poiché la pressione è costante, si definisce entalpia di saturazione massica la

quantità  $h' \rightarrow'' = \frac{\Delta Q_e}{m}$ , e la relazione precedente assume la forma:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h' \rightarrow''}{T_{sat} (v'' - v')}$$

## 31. Bilancio di massa nei volumi di controllo a regime stazionario

Considerando un volume di controllo con fluido incomprimibile ( $\rho = costante$ ), per definizione risulta:

$\dot{m} = \langle \rho V \rangle A$  ossia:  $\dot{m} = \rho \langle V \rangle A$ . Considerando n imbocchi, la massa deve conservarsi, quindi si può scrivere:

$$\sum_{i=0}^n \langle V \rangle A = 0 .$$

### 32. Bilancio di energia nei volumi di controllo a regime stazionario

Per il punto 3 vale:

$\Delta E_{cin} + \Delta E_{pot} + \Delta U = \Delta Q_e + \Delta W_e$ . Analogamente varrà il bilancio sulle potenze, quindi:

$\Delta \dot{E}_{cin} + \Delta \dot{E}_{pot} + \Delta \dot{U} = \Delta \dot{Q}_e + \Delta \dot{W}_e$  e dividendo entrambi i membri per  $\dot{m}$  :

$\frac{\Delta \dot{E}_{cin}}{\dot{m}} + \frac{\Delta \dot{E}_{pot}}{\dot{m}} + \frac{\Delta \dot{U}}{\dot{m}} = \frac{\Delta \dot{Q}_e}{\dot{m}} + \frac{\Delta \dot{W}_e}{\dot{m}}$  che si può più semplicemente riscrivere come:

$$\Delta e_{cin} + \Delta e_{pot} + \Delta u = \frac{\Delta \dot{Q}_e}{\dot{m}} + \frac{\Delta \dot{W}_e}{\dot{m}} .$$

Nei volumi di controllo, inoltre, esiste sempre un lavoro detto di pulsione con la associata potenza, che sono definite come segue:

$$L_p = P v, v = \dot{m} v^* \quad \text{e} \quad \frac{L_p}{\dot{m}} = P v^* .$$

Per completezza, inoltre, si introduce anche un termine detto “perdite di carico” che rappresentano il lavoro dissipato dal fluido in calore a causa degli attriti nell'unità di tempo. Normalmente le perdite di carico si indicano con la scrittura  $-\Delta \frac{P_{diss}}{\rho}$  (il segno è negativo poiché il lavoro è uscente).

Considerando un sistema ad un ingresso ed un'uscita possiamo quindi scrivere:

$$\frac{V_2^2}{2} - \frac{V_1^2}{2} + gh_2 - gh_1 + u_2 - u_1 = \frac{\dot{W}_{e,m}}{\dot{m}} + \frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}} + P_1 v_1^* - P_2 v_2^* - \frac{\Delta P_{diss}}{\rho} ,$$

dove con  $\dot{W}_{e,m}$  si intendono i lavori meccanici (non-pulsione e non-perdite di carico).

Riordinando l'equazione si ottiene:

$$\frac{\dot{W}_{e,m}}{\dot{m}} + \frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}} + (u_1 + P_1 v_1^* + \frac{V_1^2}{2} + gh_1) - (u_2 + P_2 v_2^* + \frac{V_2^2}{2} + gh_2) - \frac{\Delta P_{diss}}{\rho} = 0 .$$

Infine si osserva che  $u_i + P_i v_i^* = h_i$ , quindi la relazione diventa:

$$\frac{\Delta \dot{Q}_e}{\dot{m}} + \frac{\Delta \dot{W}_{e,m}}{\dot{m}} + \frac{1}{2} V_1^2 + gz_1 + h_1 - \frac{1}{2} V_2^2 - gz_2 - h_2 - \Delta P_{diss} = 0 .$$

### 33. Legame temperatura-volume specifico nelle trasformazioni adiabatiche di gas perfetti

Per la legge dei gas perfetti vale:

$PV = mR^* T$ , che dividendo ambo i membri per la massa si può riscrivere come:

$Pv = R^* T$  ossia:  $P = \frac{R^* T}{v}$ . Ma per le trasformazioni adiabatiche vale:

$PV^k = costante \rightarrow Pv^k = costante$  che sostituendo diventa:

$$\frac{R^* T}{v} v^k = costante \quad \text{ossia:}$$

$$Tv^{k-1} = costante \quad .$$

### **34. Legame temperatura-pressione nelle trasformazioni adiabatiche di gas perfetti**

Per le trasformazioni adiabatiche vale:

$PV^k = costante \rightarrow Pv^k = costante$  , e per la legge dei gas ideali:

$$v = \frac{R^* T}{P} \quad . \text{ Sostituendo:}$$

$$P \left( \frac{R^* T}{P} \right)^k = costante \rightarrow P \frac{T^k}{P^k} = costante \rightarrow P^{1-k} T^k = costante \quad \text{ed estraendo la radice k-esima:}$$

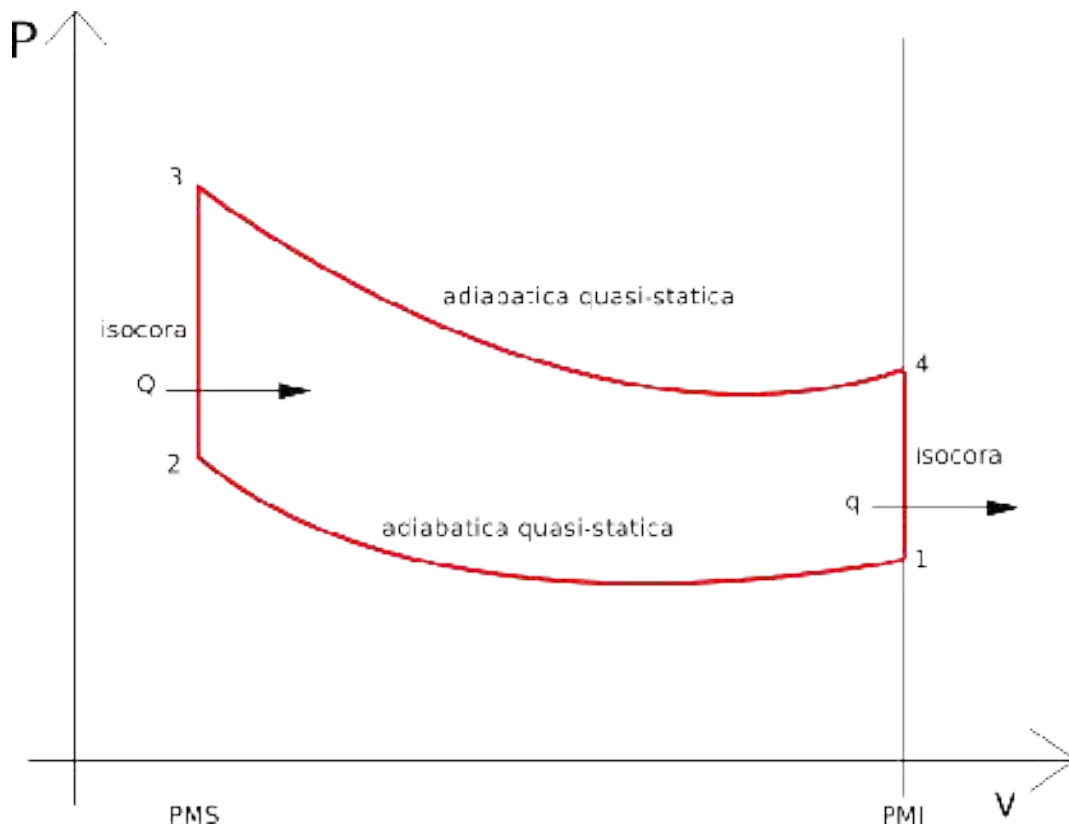
$$P^{\left(\frac{1-k}{k}\right)} T = costante \quad .$$

### **35. Rendimento del ciclo Otto**

Dalla definizione di ciclo Otto e considerate le seguenti ipotesi:

1. il fluido evolvente è il gas aria, considerato ideale e perfetto;
2. tutte le trasformazioni sono quasi-statiche;
3. c'è sempre il rinnovo del fluido;
4. la sorgente calda è un deposito di calore

si può tracciare un grafico P-V qualitativo delle trasformazioni come segue:



Per la definizione di rendimento e per l'idealità della macchina segue:

$$\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{q}{Q}, \text{ e per l'idealità del fluido evolvente risulta:}$$

$$q = mC_v^*(T_4 - T_1) \text{ (considero solamente il valore assoluto) e}$$

$$Q = mC_v^*(T_3 - T_2) \text{ quindi si può riscrivere il rendimento come:}$$

$$\eta = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1 \left( \frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{T_2 \left( \frac{T_3}{T_2} - 1 \right)}$$

Poiché il fluido evolvente è un gas perfetto, nelle due trasformazioni adiabatiche per il punto 33 sarà:

$$T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_2^{k-1} \text{ e } T_3 v_3^{k-1} = T_4 v_4^{k-1}, \text{ ma } v_1 = v_4 \text{ e } v_3 = v_2 \text{ da cui:}$$

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}. \text{ Questo significa che:}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \text{ ma per il punto 33 vale anche:}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{v_1^{k-1}}{v_2^{k-1}} \text{ e per la definizione di rapporto volumetrico di compressione } \left( \rho = \frac{V_{PMI}}{V_{PMS}} = \frac{v_2}{v_1} \right):$$

$$\rho = \frac{V_{PMI}}{V_{PMS}} = \frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{1}{\rho}\right)^{k-1} \quad . \text{ In conclusione:}$$

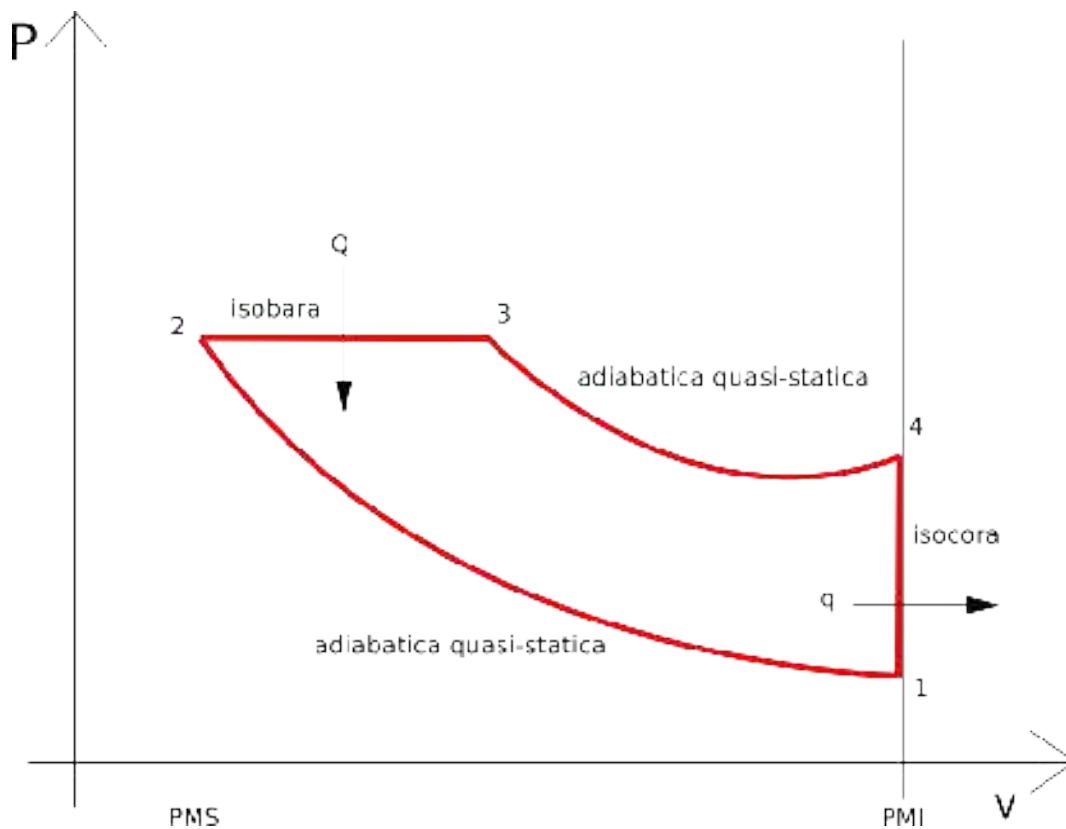
$$\eta_{OT} = 1 - \rho^{1-k} \quad .$$

### 35. Rendimento del ciclo Diesel

Dalla definizione di ciclo Diesel e considerate le seguenti ipotesi:

1. il fluido evolvente è il gas aria, considerato ideale e perfetto;
2. tutte le trasformazioni sono quasi-statiche;
3. c'è sempre il rinnovo del fluido;
4. la sorgente calda è un deposito di calore

si può tracciare un grafico P-V qualitativo delle trasformazioni come segue:



Per la definizione di rendimento e per l'idealità della macchina segue:

$$\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{q}{Q} \quad , \text{ e per l'idealità del fluido evolvente risulta:}$$

$$q = mC_v^*(T_4 - T_1) \quad (\text{considero solamente il valore assoluto}) \text{ e}$$

$$Q = mC_p^*(T_3 - T_2) \quad \text{quindi si può riscrivere il rendimento come:}$$



$$\eta = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{k(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1 \left( \frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{kT_2 \left( \frac{T_3}{T_2} - 1 \right)}$$

Poiché il fluido evolvente è un gas perfetto, nelle due trasformazioni adiabatiche per il punto 33 sarà:

$$T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_2^{k-1} \quad \text{da cui:}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{k-1} \quad \text{e per definizione di rapporto volumetrico di compressione, inoltre:}$$

$$\rho = \frac{V_{PMI}}{V_{PMS}} = \frac{v_2}{v_1}, \quad \text{quindi:}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{1}{\rho} \right)^{k-1}$$

Per definizione di rapporto di introduzione e dal momento che la trasformazione da 2 a 3 è isobara, vale anche:

$$\tau = \frac{V_{FC}}{V_{PMS}} = \frac{v_3}{v_2} = \frac{R^* T_3}{P_3} \frac{P_2}{R^* T_2} = \frac{T_3}{T_2}$$

Siccome le trasformazioni tra 1 e 2 e tra 3 e 4 sono adiabatiche, per il punto 33 devono valere le relazioni:

$$T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_2^{k-1} \quad \text{e}$$

$$T_4 v_4^{k-1} = T_3 v_3^{k-1} \quad \text{. Dividendo la prima per la seconda si ottiene:}$$

$$\frac{T_4 v_4^{k-1}}{T_1 v_1^{k-1}} = \frac{T_3 v_3^{k-1}}{T_2 v_2^{k-1}} \quad \text{da cui:}$$

$$\frac{T_4 v_4^{k-1}}{T_1 v_1^{k-1}} = \frac{T_3 v_3^{k-1}}{T_2 v_2^{k-1}} \quad \text{ma per quanto detto sopra} \quad \tau = \frac{v_3}{v_2} = \frac{T_3}{T_2} \quad \text{quindi:}$$

$$\frac{T_4}{T_1} = \tau (\tau 1)^{k-1} = \tau^k$$

Infine, sostituendo i tre risultati ottenuti (  $\frac{T_3}{T_2} = \tau$  ,  $\frac{T_4}{T_1} = \tau^k$  ,  $\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{1}{\rho} \right)^{k-1}$  ) all'espressione del

rendimento (  $\eta = 1 - \frac{T_1 \left( \frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{kT_2 \left( \frac{T_3}{T_2} - 1 \right)}$  ) si ottiene:

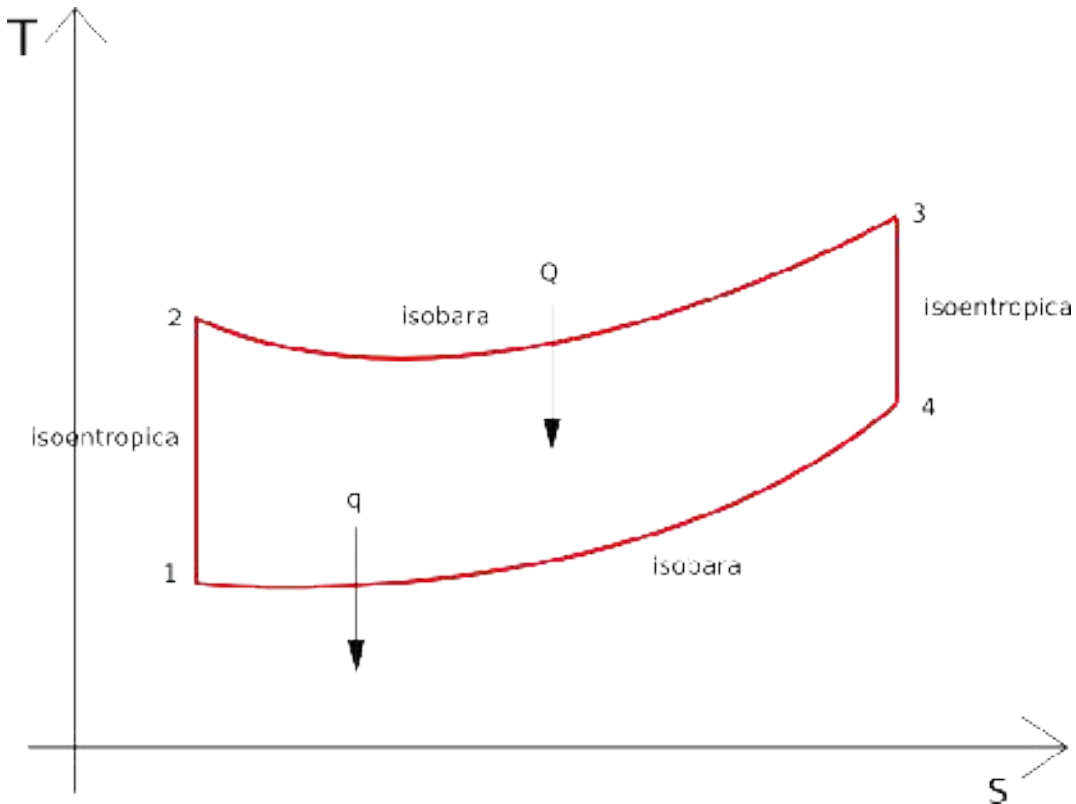
$$\eta_D = 1 - \frac{\rho^{k-1} \tau^k - 1}{k \tau - 1}$$

### 36. Rendimento del ciclo Joule-Bryton

Dalla definizione di ciclo Joule-Bryton e considerate le seguenti ipotesi:

1. il fluido evolvente è il gas aria, considerato ideale e perfetto;
2. tutte le trasformazioni sono quasi-statiche;
3. c'è sempre il rinnovo del fluido;
4. la sorgente calda è un deposito di calore

si può tracciare un grafico P-V qualitativo delle trasformazioni come segue:



Per la definizione di rendimento e per l'idealità della macchina segue:

$$\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{q}{Q}, \text{ e per l'idealità del fluido evolvente risulta:}$$

$$q = mC_p^*(T_4 - T_1) \text{ (considero solamente il valore assoluto) e}$$

$$Q = mC_p^*(T_3 - T_2) \text{ quindi si può riscrivere il rendimento come:}$$

$$\eta = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1 \left( \frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{T_2 \left( \frac{T_3}{T_2} - 1 \right)}.$$

Poiché il fluido evolvente è un gas perfetto, nelle due trasformazioni adiabatiche per il punto 33 sarà:

$$T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_2^{k-1} \text{ e } T_3 v_3^{k-1} = T_4 v_4^{k-1}, \text{ ma } v_1 = v_4 \text{ e } v_3 = v_2 \text{ da cui:}$$

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \quad .$$

Per le stesse ragioni per il punto 34, si può anche scrivere:

$$T_1 P_1^{\frac{1-k}{k}} = T_2 P_2^{\frac{1-k}{k}} \rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{P_2^{\frac{1-k}{k}}}{P_1^{\frac{1-k}{k}}}$$

Per la definizione di rapporto manometrico di compressione, inoltre:

$$\beta = \frac{P_{max}}{P_{min}} = \frac{P_2}{P_1} \quad \text{quindi:}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \beta^{\frac{1-k}{k}} \quad .$$

Sostituendo i risultati ottenuti all'espressione del rendimento (  $\eta = 1 - \frac{T_1(\frac{T_4}{T_1} - 1)}{kT_2(\frac{T_3}{T_2} - 1)}$  ) si ottiene:

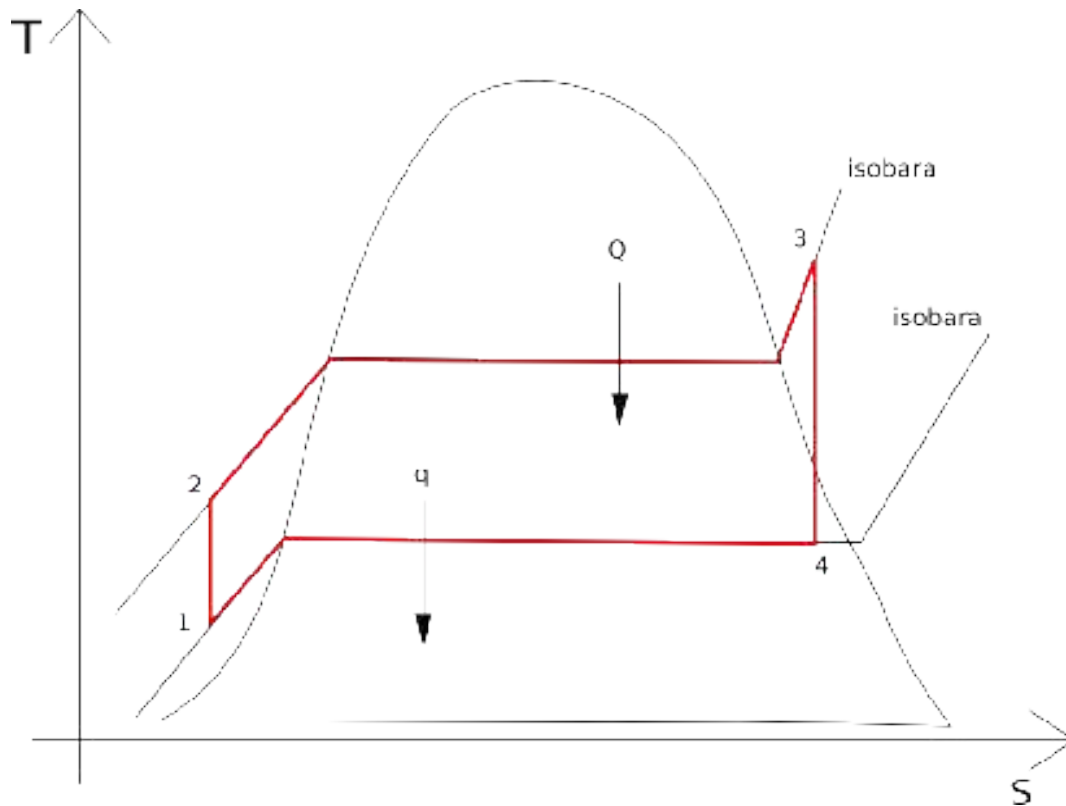
$$\eta_{JB} = 1 - \beta^{\frac{1-k}{k}} \quad .$$

### **37. Rendimento del ciclo Rankine**

Dalla definizione di ciclo Rankine e considerate le seguenti ipotesi:

1. tutte le trasformazioni sono quasi-statiche;
2. c'è sempre il rinnovo del fluido;
3. la sorgente calda è un deposito di calore

si può tracciare un grafico P-V qualitativo delle trasformazioni come segue:



Per la definizione di rendimento e per l'idealità della macchina segue:

$$\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{q}{Q}, \text{ e per il significato di entalpia (calore scambiato a pressione costante):}$$

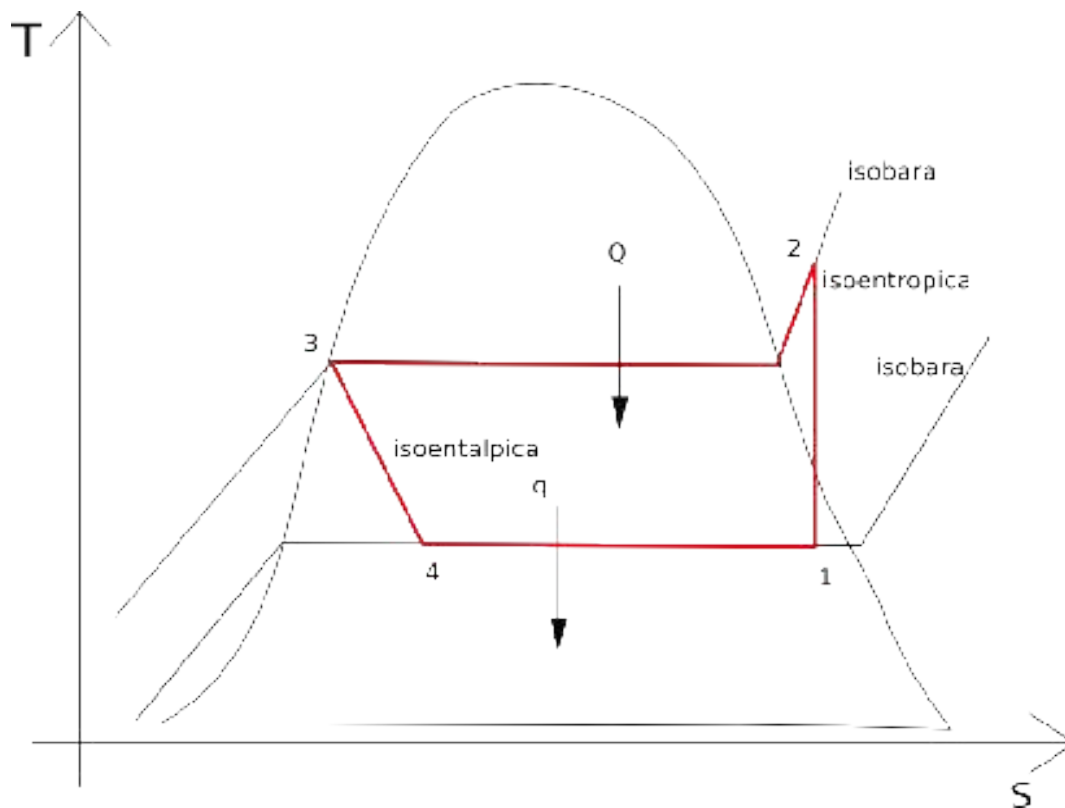
$$\eta_R = 1 - \frac{h_4 - h_1}{h_3 - h_2}.$$

### **38. Coefficient of Performance del ciclo frigorifero**

Dalla definizione di ciclo frigorifero e considerate le seguenti ipotesi:

1. tutte le trasformazioni sono quasi-statiche;
2. c'è sempre il rinnovo del fluido;
3. la sorgente calda è un deposito di calore

si può tracciare un grafico P-V qualitativo delle trasformazioni come segue:



Per la definizione di COP:

$COP = \frac{q}{W}$ , e per il significato di entalpia (calore scambiato a pressione costante) vale:

$$\eta_F = 1 - \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1}$$

### 39. Legame umidità relativa-umidità assoluta

Per la definizione di aria umida, l'aria secca è una miscela di gas perfetti e il vapore acqueo è anch'esso un gas perfetto. Pertanto si può scrivere:

$$P_v V = m_v R_v^* T \quad \text{e} \quad P_{as} V = m_{as} R_{as}^* T \quad \text{ossia:}$$

$$m_v = \frac{P_v V}{R_v^* T} \quad \text{e} \quad m_{as} = \frac{P_{as} V}{R_{as}^* T} \quad . \quad \text{Per la definizione di umidità assoluta, inoltre:}$$

$$X = \frac{m_v}{m_{as}} \quad \text{cioè} \quad X = \frac{R_{as}^* P_v}{R_v^* P_{as}} = \frac{R_{as}^* P_v}{R_v^* (P_{tot} - P_v)} \quad . \quad \text{Calcolando il rapporto} \quad \frac{R_{as}^*}{R_v^*} \quad \text{e utilizzando la}$$

definizione di umidità relativa  $\varphi = \frac{P_v}{P_{sat}(T)}$  si ottiene infine:

$$X \simeq 0.622 \frac{\varphi P_{sat}(T)}{P_{tot} - \varphi P_{sat}(T)}$$

#### 40. Temperatura in un punto qualsiasi di un sistema che scambia calore per conduzione (Equazione di Fourier)

Si consideri un volume infinitesimo V con un vertice nel punto di coordinate (x,y,z) di dimensioni Δx, Δy e Δz, con coefficiente di conduttività termica costante k. In generale, deve valere il punto 6:

$\Delta U = mC_V^* \Delta T$  che può anche essere riscritto sotto forma di potenza:

$$\Delta \dot{U} = mC_V^* \frac{dT}{dt} .$$

D'altra parte, la potenza interna del volume può essere pensata come somma di due contributi: la potenza esterna entrante dalle sue facce e la potenza generata internamente al volume stesso. E' quindi lecito scrivere:

$$mC_V^* \frac{dT}{dt} = \dot{q}_{in} + \dot{q}_{gen} .$$

La potenza entrante, inoltre, non può che essere determinata dalla differenza della potenza in ingresso a ciascuna faccia e la potenza in uscita alla faccia opposta (poiché si parla di trasmissione di calore per conduzione). Si può dunque esprimere  $\dot{q}_{in}$  come:

$$\dot{q}_{in} = \dot{q}_x - \dot{q}_{x+\Delta x} + \dot{q}_y - \dot{q}_{y+\Delta y} + \dot{q}_z - \dot{q}_{z+\Delta z} .$$

Nel caso più generale,  $\dot{q}$  sarà una funzione vettoriale di x, y e z, ed almeno per intervalli sufficientemente piccoli, per lo sviluppo di Taylor, varrà:

$$\dot{q}_{x+\Delta x} = \dot{q}_x + \frac{\partial \dot{q}_x}{\partial x} \Delta x \quad \text{ossia} \quad \dot{q}_x - \dot{q}_{x+\Delta x} = -\frac{\partial \dot{q}_x}{\partial x} \Delta x \quad \text{come anche le analoghe:}$$

$$\dot{q}_y - \dot{q}_{y+\Delta y} = -\frac{\partial \dot{q}_y}{\partial y} \Delta y \quad \text{e} \quad \dot{q}_z - \dot{q}_{z+\Delta z} = -\frac{\partial \dot{q}_z}{\partial z} \Delta z .$$

Riscrivendo  $\dot{q}_{in}$  con le relazioni sopra descritte si ottiene:

$$\dot{q}_{in} = -\frac{\partial \dot{q}_x}{\partial x} \Delta x - \frac{\partial \dot{q}_y}{\partial y} \Delta y - \frac{\partial \dot{q}_z}{\partial z} \Delta z .$$

Per il Postulato di Fourier vale anche:

$\dot{q} = -k \nabla T$  che può essere riscritta sotto forma di potenza moltiplicando ambi i membri per una superficie:

$$\dot{q} = -k S \nabla T .$$

Applicando il Postulato per calcolare le tre potenze entranti  $\dot{q}_x$ ,  $\dot{q}_y$  e  $\dot{q}_z$  si ottengono le seguenti relazioni:

$$\dot{q}_x = -k \Delta y \Delta z \frac{\partial T}{\partial x} , \quad \dot{q}_y = -k \Delta x \Delta z \frac{\partial T}{\partial y} \quad \text{e} \quad \dot{q}_z = -k \Delta x \Delta y \frac{\partial T}{\partial z} .$$

Sostituendo quanto ricavato nell'espressione di  $\dot{q}_{in}$  si ottiene:

$$\dot{q}_{in} = -\frac{\partial(-k \Delta y \Delta z \frac{\partial T}{\partial x})}{\partial x} \Delta x - \frac{\partial(-k \Delta x \Delta z \frac{\partial T}{\partial y})}{\partial y} \Delta y - \frac{\partial(-k \Delta x \Delta y \frac{\partial T}{\partial z})}{\partial z} \Delta z ,$$

$$\dot{q}_{in} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} V + k \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} V + k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} V = kV \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) .$$

Infine, tramite la definizione di Laplaciano, si può riscrivere la relazione in forma compatta:

$$\dot{q}_{in} = kV \Delta T .$$

Per quanto riguarda la potenza generata internamente, è sempre possibile scriverla in forma di potenza volumetrica moltiplicata per il volume relativo:

$$\dot{q}_{gen} = \dot{q}_{gen}''' V . \text{ Discorso analogo vale per la massa del volume: } m = \rho V .$$

Si può quindi riscrivere l'equazione della potenza interna enunciata precedentemente come:

$$\rho V C_V^* \frac{dT}{dt} = kV \Delta T + \dot{q}_{gen}''' V \rightarrow \rho C_V^* \frac{dT}{dt} = k \Delta T + \dot{q}_{gen}''' .$$

Detta diffusività termica la quantità  $\alpha = \frac{k}{\rho C_V}$  e riordinando i termini, si ottiene l'Equazione di

Fourier:

$$\Delta T + \frac{\dot{q}_{gen}'''}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{dT}{dt} .$$