

Entalpia e Gas Perfetti

Lezione 1/03/2023

Primo principio per sistemi chiusi

Trasferimento di calore Q .

Il trasferimento di energia a un sistema dall'ambiente sotto forma di *calore Q* , aumenta l'energia interna del sistema (quota di energia sensibile delle molecole). Viceversa, se il *calore Q* viene ceduto dal sistema all'ambiente, l'energia interna del sistema diminuisce perché l'energia trasferita dal sistema all'ambiente proviene dall'energia delle molecole del sistema stesso.

Trasferimento di lavoro L .

Uno scambio di energia non causato da una differenza di temperatura è lavoro L (esempio: pistone che si solleva o si abbassa). Il lavoro compiuto sul sistema dall'ambiente aumenta l'energia del sistema. Il lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente, viceversa, la diminuisce perché l'energia ceduta all'ambiente proviene sempre da energia molecolare del sistema

Primo principio per sistemi chiusi

Poiché:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$$

ed essendo per il Primo Principio della Termodinamica:

$$\Delta E = Q - L$$

Ne consegue che il Primo Principio della Termodinamica applicato a sistemi chiusi (nessuna massa scambiata con l'ambiente), si formula nel seguente modo:

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = Q - L$$

Primo principio per sistemi chiusi e stazionari

$$\Delta U + \Delta Ec + \Delta Ep = Q - L$$

$$\Delta U + \cancel{\Delta Ec} + \cancel{\Delta Ep} = Q - L$$

$$\Delta U = m(u_2 - u_1)$$

$$\Delta Ec = \frac{1}{2} m(v_2^2 - v_1^2)$$

$$\Delta Ep = mg(z_2 - z_1)$$



$$\Delta U = m(u_2 - u_1) = U_2 - U_1$$

$$\Delta Ec = 0, \text{ essendo } v_2 = v_1 = 0$$

$$\Delta Ep = 0 \text{ essendo } z_2 - z_1 = 0$$

Primo principio per sistemi chiusi e stazionari ($dm = 0$, $v = 0$ o costante)

$$\Delta U = m(u_2 - u_1) = U_2 - U_1$$

$$\Delta Ec = 0, \text{ essendo } v_2 = v_1 = 0$$

$$\Delta Ep = 0 \text{ essendo } z_2 - z_1 = 0$$

$$\Delta U + \Delta Ec + \Delta Ep = Q - L$$

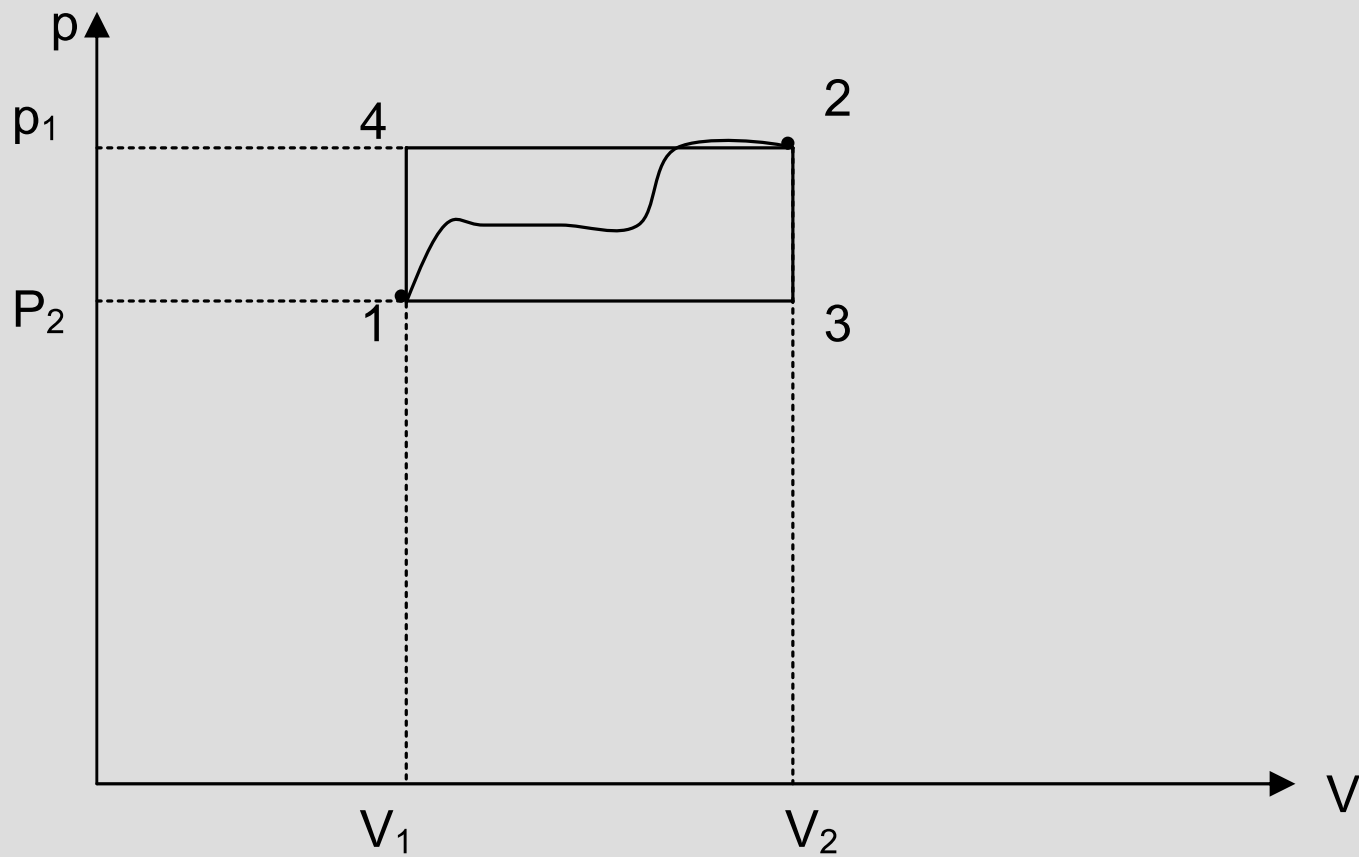


$$\Delta U = Q - L \quad \text{equivalente a: } Q - L = \Delta U$$

In forma specifica:

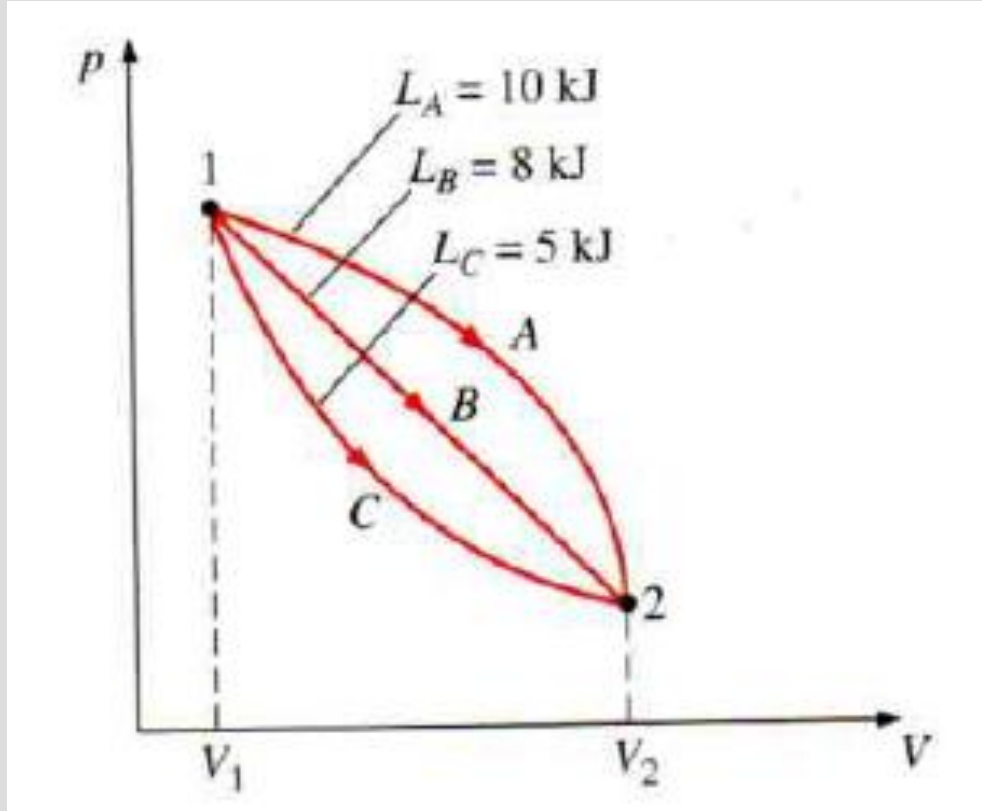
$$\Delta u = q - l \quad \text{equivalente a: } q - l = \Delta u$$

Trasformazioni



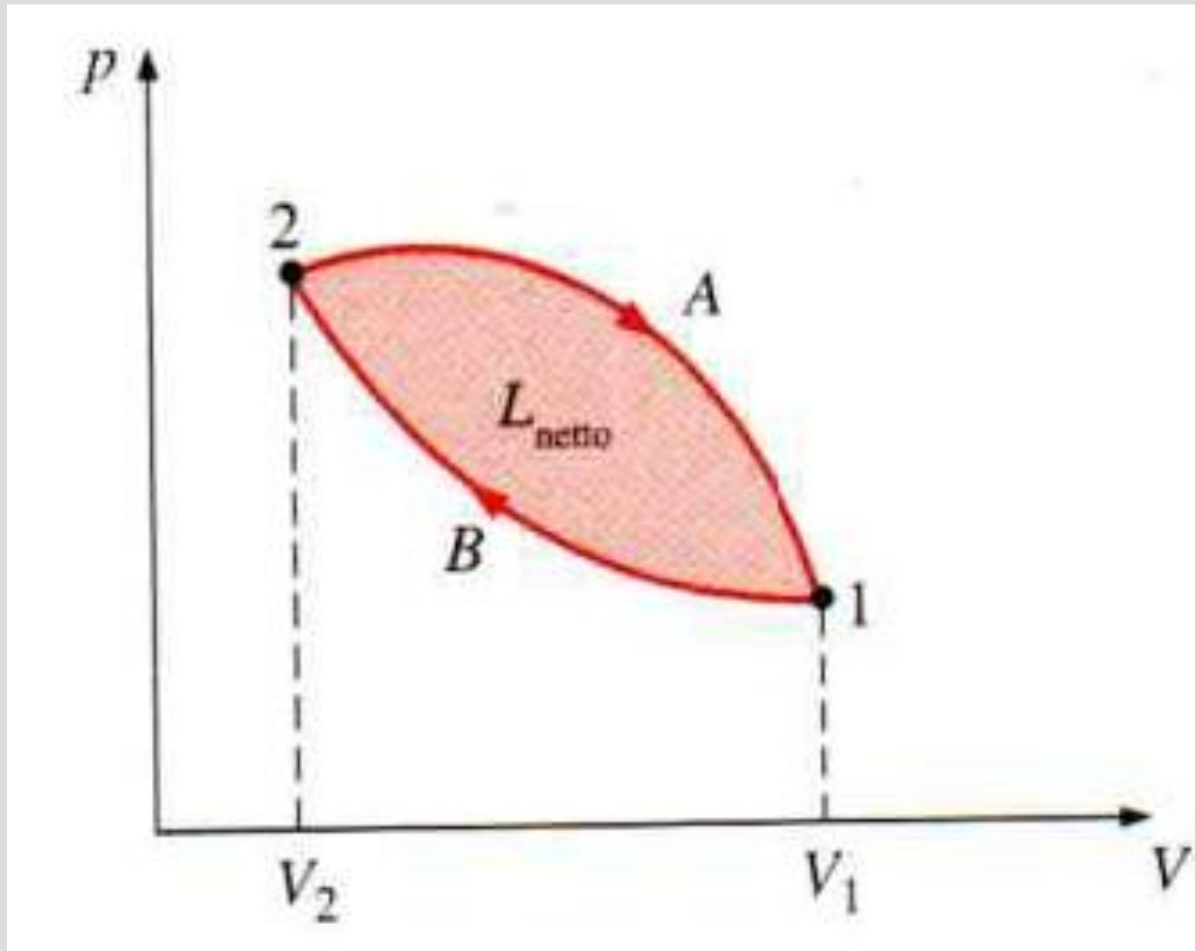
Il tipo di percorso effettuato dipende dai diversi valori delle quantità di scambio (calore e lavoro) impiegate, ma, qualunque sia il percorso seguito, i valori di p e di V , nonché di tutte le altre grandezze di stato variano allo stesso modo, per cui la pressione varia da p_1 a p_2 ed il volume da V_1 a V_2 .

Trasformazioni



Il lavoro fatto durante una trasformazione dipende dal percorso seguito da 1 a 2, ma, qualunque sia il percorso seguito, i valori di p e di V , nonché di tutte le altre grandezze di stato variano allo stesso modo, per cui la pressione varia da p_1 a p_2 ed il volume da V_1 a V_2

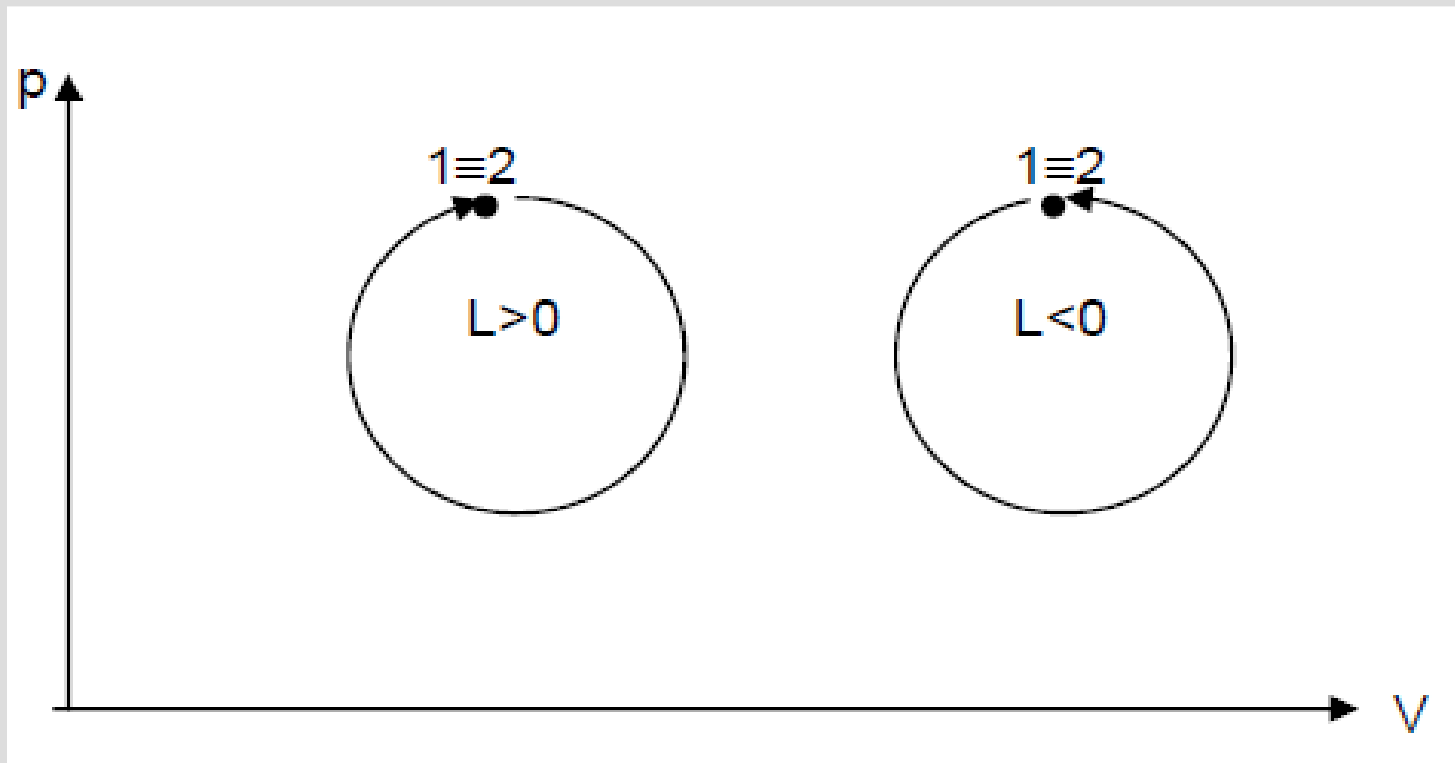
Ciclo termodinamico



In una trasformazione ciclica, il lavoro netto è la differenza tra il lavoro compiuto dal sistema e il lavoro compiuto sul sistema

Ciclo termodinamico

Se la trasformazione è chiusa o ciclica, il lavoro risulta positivo se la trasformazione avviene in senso orario (*ciclo diretto*), negativo in caso contrario (*ciclo inverso*)



Trasformazioni cicliche

- Se la trasformazione è di tipo ciclico (stato iniziale del sistema coincidente con lo stato finale), **le grandezze di stato non subiscono alcuna variazione essendo coincidenti gli stati iniziale e finale**, mentre **il lavoro ed il calore complessivamente scambiati risultano diversi da zero**.
- Essendo:

$$Q - L = \Delta U$$

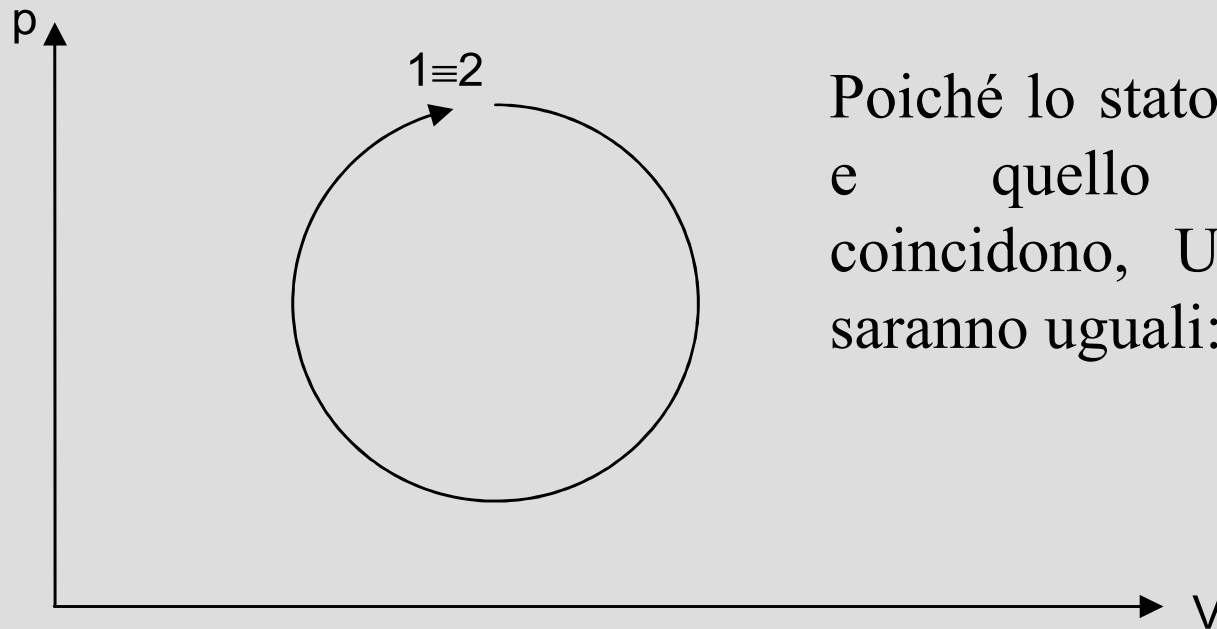
$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$

$$\text{perchè } U_1 = U_2$$

$$Q - L = 0$$

$$Q = L$$

Trasformazioni cicliche



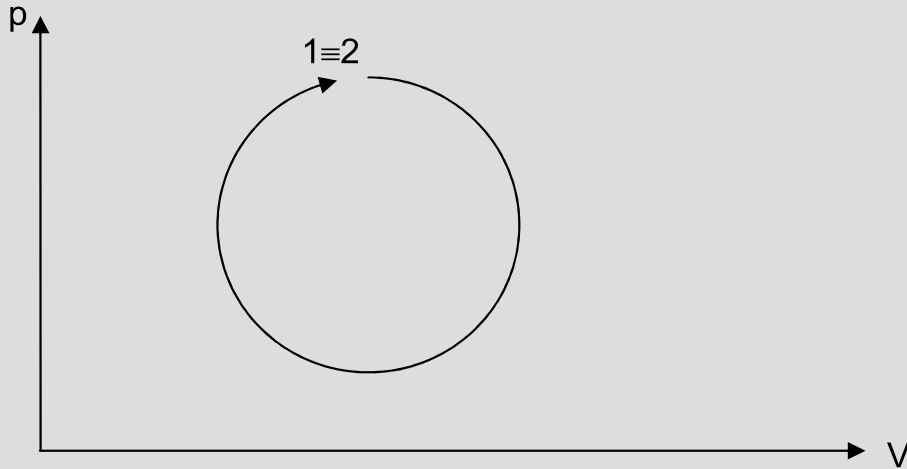
Poiché lo stato iniziale e quello finale coincidono, U_1 e U_2 saranno uguali:

$$U_1 = U_2 \longrightarrow \Delta U = 0$$

Quindi, essendo il Primo Principio della Termodinamica $\Delta U = Q - L$, questo si riformula:

$$Q - L = 0$$

Trasformazioni cicliche



$$U_1 = U_2 \longrightarrow \Delta U = 0$$

Quindi:

$$Q - L = 0$$

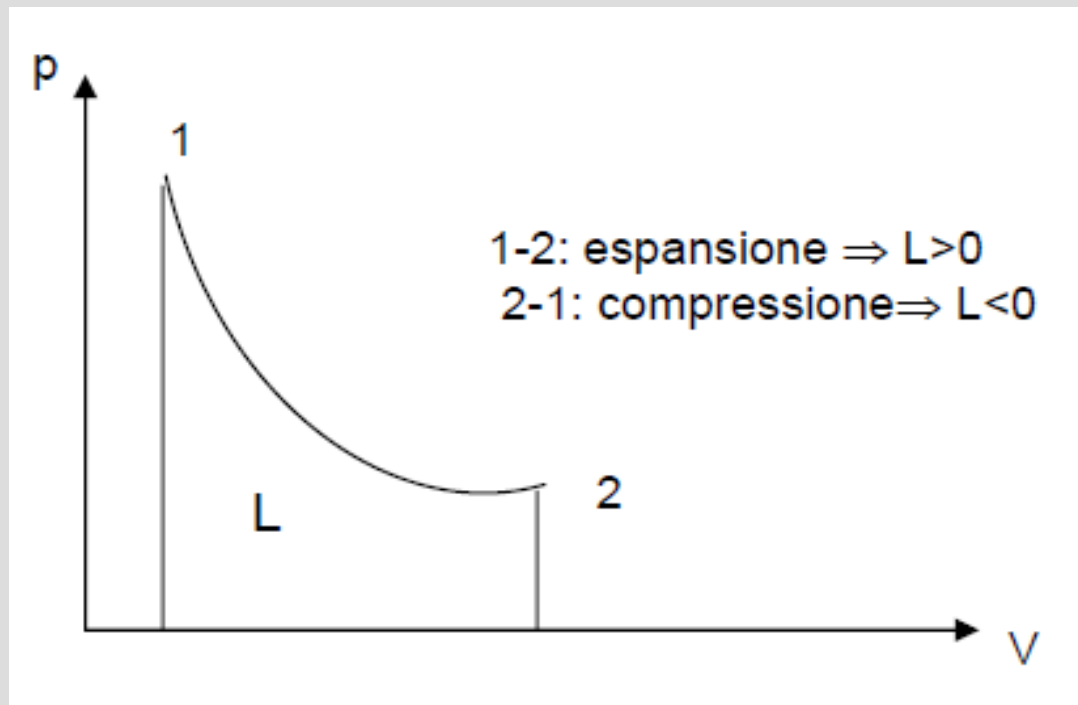
Se un sistema stazionario chiuso compie una **trasformazione termodinamica ciclica**, la **variazione di energia interna è nulla**, pertanto **il calore scambiato con l'ambiente esterno è numericamente pari al lavoro scambiato**.

Lavoro termodinamico

$$dL = p \cdot A \cdot dx = p \cdot dV$$

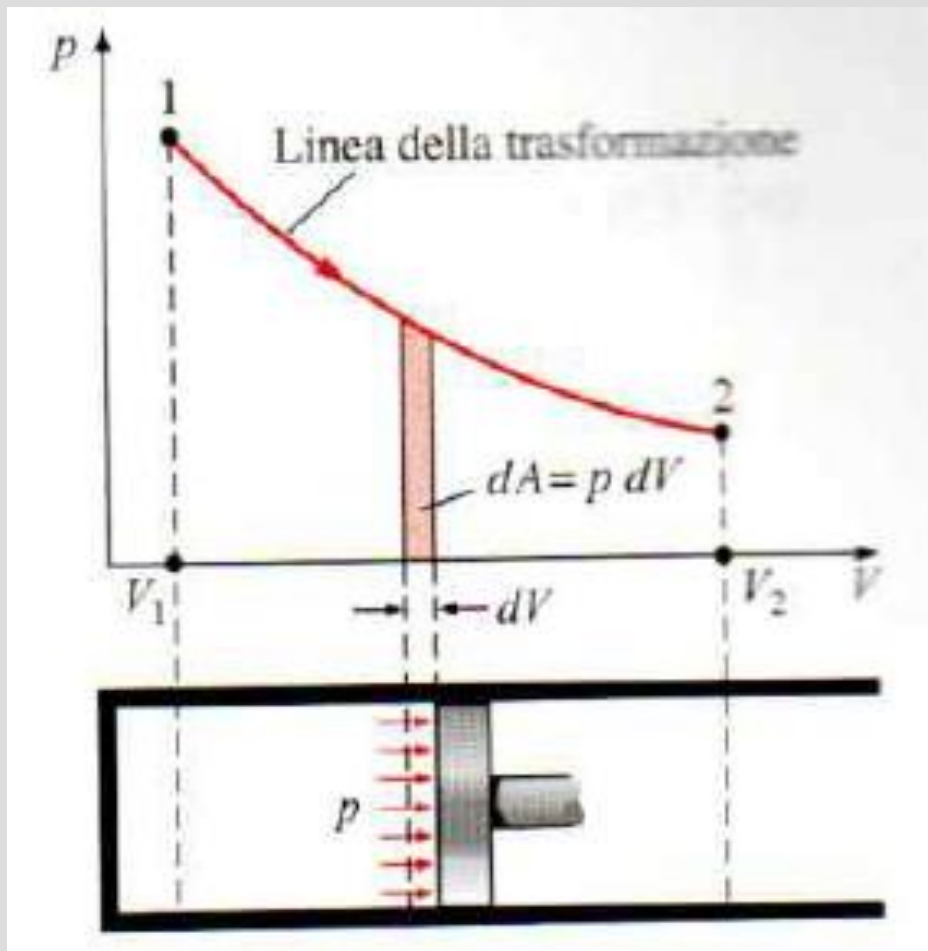
$$L_{12} = \int_1^2 p \cdot dV \quad (\text{J}) \quad \text{e} \quad l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv \quad (\text{J/kg})$$

Il lavoro risulta positivo se la trasformazione comporta un aumento di volume (espansione), negativo in caso contrario (compressione).



Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

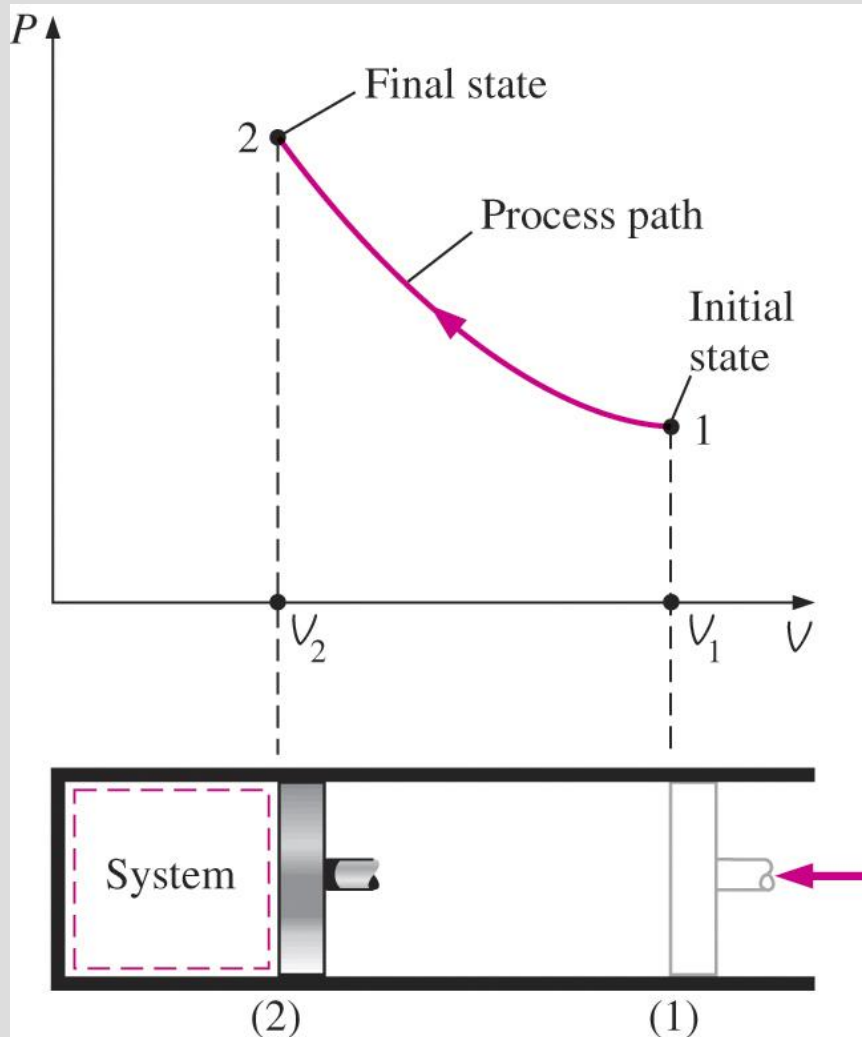
Con riferimento alla generica trasformazione 1-2:



$$dL = p dV$$

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Con riferimento alla generica trasformazione 1-2:



$$L_{12} = \int_1^2 p \cdot dV$$

$$l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv$$

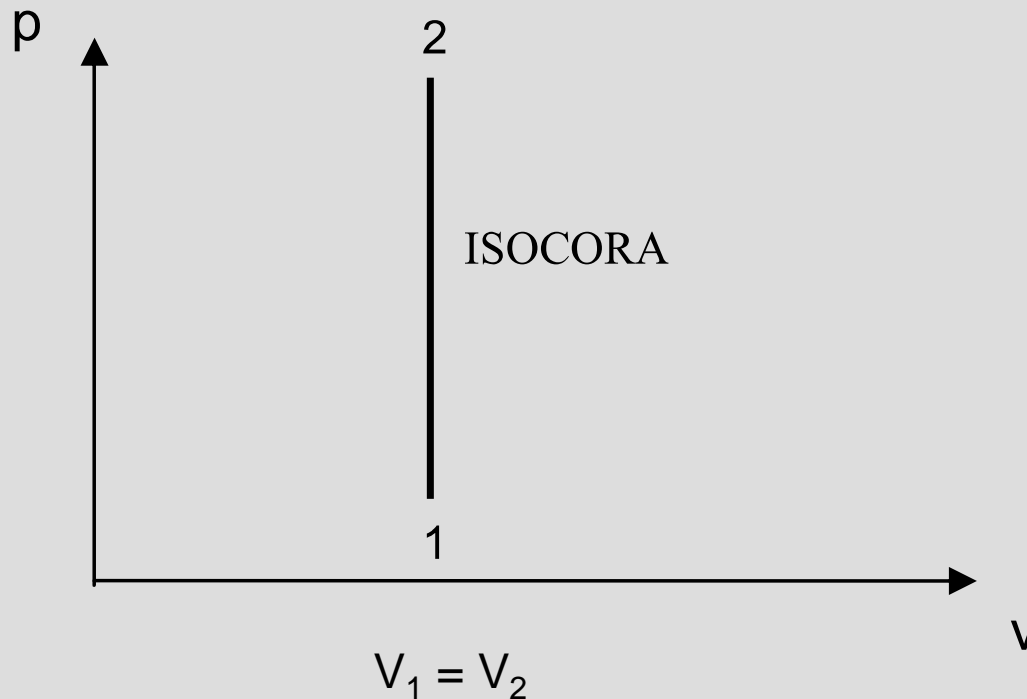
L'area sottesa dalla trasformazione nel diagramma $p v$ rappresenta il lavoro di volume

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOCORO

Il caso più semplice è quello di un processo a volume costante, caratterizzato da $dv = 0$.

Su un diagramma p-v tale trasformazione è rappresentata da un segmento perpendicolare all'asse delle ascisse



Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOCORO $V_1 = V_2 \longrightarrow dV = 0$

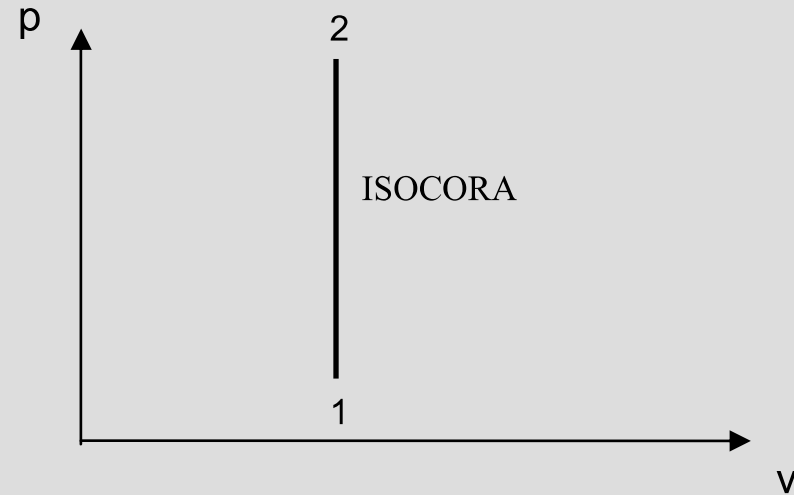
Si ha:

$$dV = 0 \Rightarrow dL = p \cdot dV = 0$$

$$L_{12} = \int_1^2 p \cdot dV = 0$$

Dal Primo Principio:

$$dQ = dU + dL$$



$$dL = 0 \Rightarrow dQ = dU \Rightarrow Q_{1,2} = U_2 - U_1$$

In termini specifici: $q_{1,2} = u_2 - u_1$

Esercizio trasformazione isocora

Un serbatoio rigido contiene aria a $T = 150^\circ \text{ C}$ e $p = 500 \text{ kPa}$. Per effetto dello scambio termico con l'ambiente, la temperatura e la pressione all'interno del serbatoio si abbassano rispettivamente a $T = 65^\circ \text{ C}$ e $p = 400 \text{ kPa}$.

Determinare il lavoro di variazione di volume durante la trasformazione

ARIA

$$T_1 = 150^\circ \text{ C}$$
$$p_1 = 500 \text{ kPa}$$

$$T_2 = 65^\circ \text{ C}$$
$$p_2 = 400 \text{ kPa}$$

Q



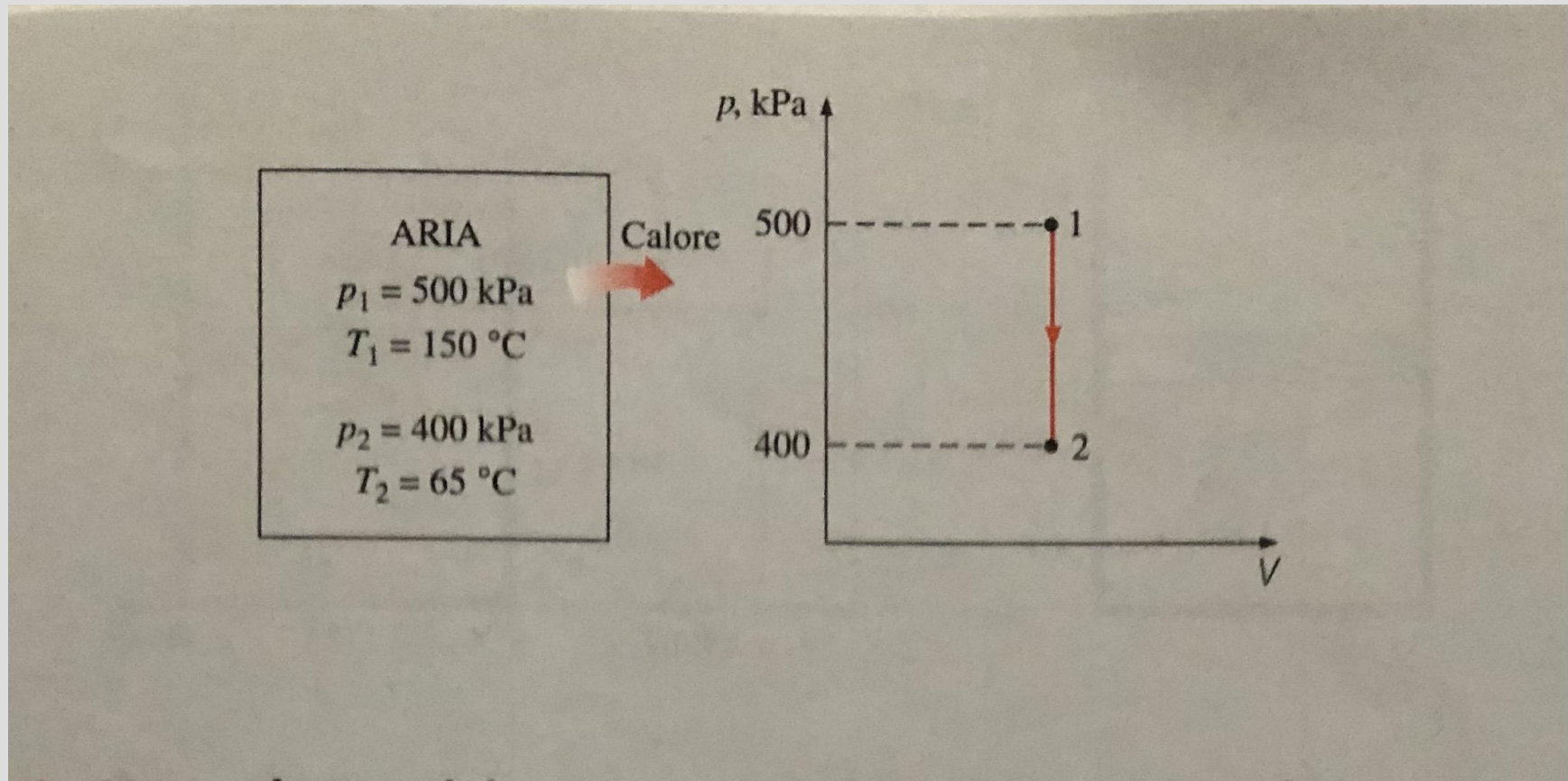
$$L = \int_1^2 p dV = 0$$

L'ipotesi di serbatoio rigido implica che le pareti non sono movibili o deformabili.

Pertanto il volume del serbatoio non può variare.


Allora, essendo dV costante, accade che:

Esercizio trasformazione isocora



$$L = \int_1^2 p dV = 0$$

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ADIABATICO  $Q = 0$

Dal Primo Principio:

$$dU = dQ - dL$$

$$\text{essendo } Q = 0$$

$$dU = -dL$$

$$dU + dL = 0$$

In termini specifici:

$$du = dq - dl$$

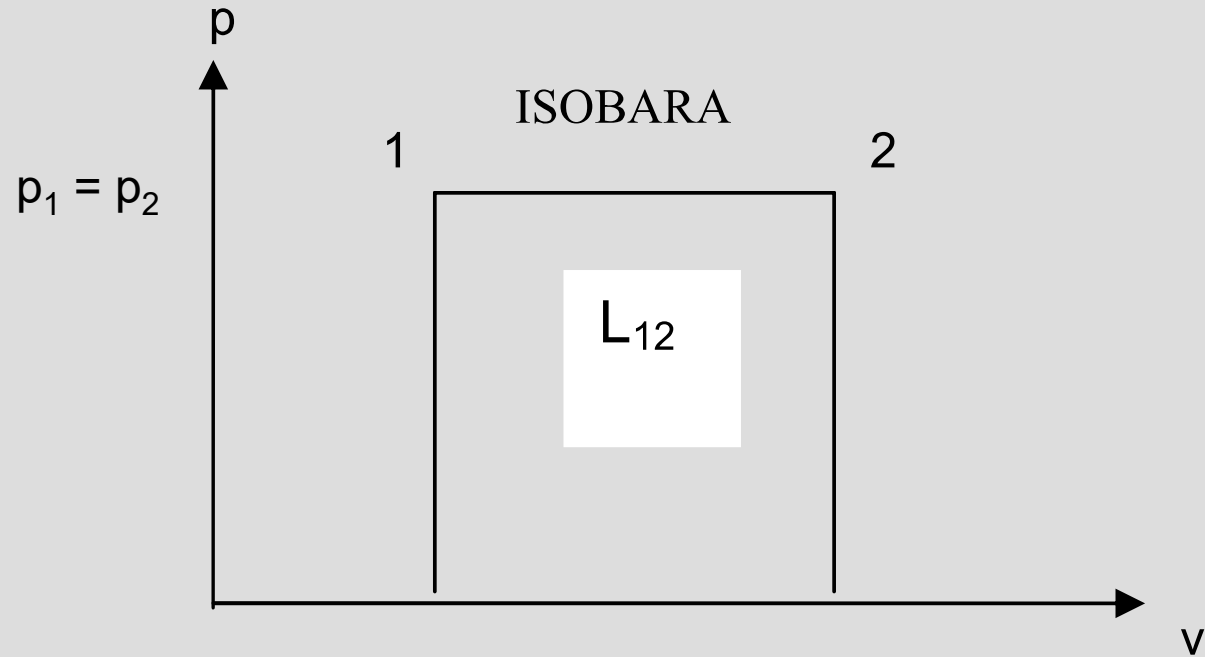
$$\text{essendo } q = 0$$

$$du = -dl$$

$$du + dl = 0$$

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOBARO



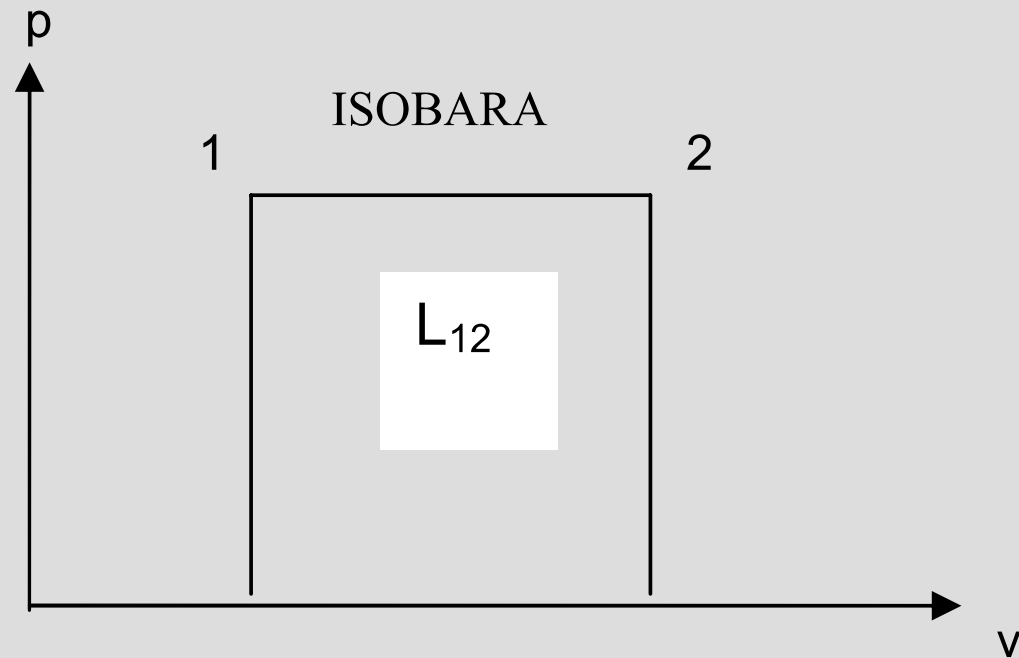
Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOBARO

$$p = \text{cost.} \Rightarrow L_{12} = \int_1^2 p \cdot dV = p \cdot \int_1^2 dV = p(V_2 - V_1)$$

In termini specifici:

$$l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv = p \cdot (v_2 - v_1)$$



Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOBARO

$$p_1 = p_2 \quad \longrightarrow \quad dp = 0$$

Dal Primo Principio:

$$dQ = dU + dL \quad dQ = dU + p dV$$

$$L_{1,2} = p \cdot (V_2 - V_1) \Rightarrow Q_{1,2} = U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1)$$

In termini specifici:

$$q_{1,2} = u_2 - u_1 + p \cdot (v_2 - v_1)$$

$$u_2 - u_1 = q_{12} - p(v_2 - v_1)$$

$$dQ = dU + dL$$

$$L_{1,2} = p \cdot (V_2 - V_1) \Rightarrow Q_{1,2} = \underline{U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1)}$$

$$q_{1,2} = u_2 - u_1 + p \cdot (v_2 - v_1)$$

$$u_2 - u_1 = q_{12} - p(v_2 - v_1)$$

Entalpia

Introduciamo a questo punto una nuova grandezza di stato, detta ENTALPIA, che si indica con il simbolo H ed è definita nel modo seguente:

$$H = U + pV$$

L'analisi dimensionale della relazione scritta ci dice che l'entalpia è una forma di energia. Infatti è somma di due termini che hanno entrambi le dimensioni di una energia:

U rappresenta l'energia interna ed il prodotto pV è ugualmente una grandezza energetica.

Infatti:

$$[p] \cdot [V] = Pa \cdot m^3 = \frac{N}{m^2} \cdot m^3 = N \cdot m = J$$

$$h = \frac{H}{M} = u + pv$$

Entalpia

- In una trasformazione isobara (a pressione costante) il calore scambiato equivale sempre alla variazione di entalpia del sistema. In altre parole il calore fornito ad un fluido lungo una trasformazione isobara va in parte ad aumentarne il contenuto di energia interna, quindi la temperatura se di tipo sensibile, ed in parte si traduce in lavoro meccanico di espansione.
- Entrambi questi effetti sono contenuti in un'unica grandezza, l'entalpia, che, di conseguenza, caratterizza il sistema dal punto di vista del suo contenuto sia di energia termica che meccanica. Un sistema ad elevato contenuto entalpico sarà dunque un sistema che, potenzialmente, ha la capacità sia di fornire calore che di produrre energia meccanica.

$$Q = \Delta U + L$$

$$Q_{1,2} = U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1) = H_2 - H_1$$

$$q_{1,2} = u_2 - u_1 + p \cdot (v_2 - v_1) = h_2 - h_1$$

Entalpia

$$Q_{1,2} = U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1) = H_2 - H_1$$

Essendo:

$$H_1 = U_1 + pV_1 \quad e \quad H_2 = U_2 + pV_2$$

e da 1 a 2:

$$Q = H_2 - H_1$$

$$q_{1,2} = u_2 - u_1 + p \cdot (v_2 - v_1) = h_2 - h_1$$

Equazione di stato

Nel caso di sostanze aeriformi è possibile legare tre proprietà termodinamiche intensive, attraverso le **equazioni di stato**.

Boyle:

«A temperatura costante, pressione e volume specifico di un gas sono inversamente proporzionali»

Gay-Lussac:

«A basse pressioni il volume specifico di un gas è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta»

Pertanto, tenendo conto di queste

due osservazioni sperimentali:



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

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

Gas ideali

I gas ideali o perfetti costituiscono un modello fisico di riferimento, dunque non esistono in natura, ma consentono di descrivere il comportamento dei gas soggetti a scambi energetici, quindi a trasformazioni termodinamiche, con leggi semplici e di immediata applicazione.

Le considerazioni deducibili da tali leggi sono applicabili ai gas reali di solito con buona approssimazione, crescente al crescere dello stato di rarefazione del gas, cioè sono tanto più applicabili quanto più bassi sono i valori della pressione del gas.

Lo stato fisico che corrisponde a un regime di pressione molto bassa è caratterizzato da forze e legami tra le particelle microscopiche costituenti il gas di entità molto piccola che le rende quasi indipendenti l'una dall'altra. In queste condizioni possiamo certamente approssimare il comportamento del gas reale a quello che avrebbe se fosse a comportamento ideale.

Gas ideali

I LEGGE DI STATO

- La prima legge di stato dei gas ideali mette in relazione le grandezze di stato fondamentali, pressione p , volume V e temperatura T , che sono legate dalla seguente equazione:

$$pV = nR_u T$$

in cui:

- p : pressione del gas (Pa); V : volume del gas (m^3);
 T : temperatura del gas (K); n : numero di moli del gas;
- n : numero di moli del gas
- R_u : costante universale dei gas ideali = 8.314 J/kmole K

Il numero di moli di un gas indica il numero di grammomolecole o di kilogrammomolecole che rappresentano, rispettivamente una quantità in grammi o in kilogrammi pari al peso molecolare del gas in questione.

Gas ideali

- Ad esempio, una molecola di vapore acqueo H_2O è caratterizzata da un peso molecolare, somma dei pesi atomici delle singole specie, pari a 18 (1+1+16), quindi una grammomolecola di H_2O è costituita da una massa pari a 18 g ed una kilo-grammomolecola da una massa pari a 18 kg di vapore acqueo.
- Una mole ed una kilo-mole rappresentano una massa di gas, rispettivamente pari a 18 g e 18 kg. All'interno di una mole è contenuto un numero fisso di atomi, espresso dal numero di Avogadro, pari a $6,022 \cdot 10^{23}$, indipendentemente dal tipo di gas considerato.
- L'equazione di stato può essere applicata qualunque sia il gas che compie la trasformazione, poiché in essa compare la costante universale dei gas che è indipendente dalle caratteristiche del gas in questione.

Costante universale dei gas e costante del gas

$$pV = nR_u T$$

in cui:

- p : pressione del gas (Pa); V : volume del gas (m^3);
 T : temperatura del gas (K); n : numero di moli del gas;
- R_u : costante universale dei gas ideali pari a 8.314 J/kmole K
o 8,314 kJ/kmole K (J/moleK)

Costante del gas:


$$R = \frac{R_u}{M} \left[\frac{J}{kgK} \right] \quad M = \text{massa molare del gas (kg/kmol)}$$

Gas ideali

- Se indichiamo con m la massa di gas che occupa il volume V , con v il suo volume specifico e con M la sua massa molecolare, possiamo dedurre una seconda espressione della I legge di stato di validità particolare, cioè applicabile solo in riferimento al gas considerato.
- Infatti:

$$m = nM \quad n = \frac{m}{M}$$

L'equazione di stato $pV = nR_u T$

diventa  $pV = \frac{m}{M} R_u T$

Gas ideali

- Nella

$$pV = \frac{m}{M} R_u T$$

- Divido primo e secondo membro per m (massa del gas)

$$pV = \frac{m}{M} R_u T \quad \rightarrow \quad p \frac{V}{m} = \frac{1}{M} R_u T$$

Si ottiene:

$$pv = RT$$

dove:

- v è il volume specifico
- R è la costante del gas

Gas ideali



A blackboard with a table of specific gas constants for various substances. The table has two columns: 'Sostanza' and 'R, kJ/(kg·K)'. The substances listed are Aria, Elio, Argon, and Azoto. The values for R are 0.2870, 2.0769, 0.2081, and 0.2968 respectively. There is a red eraser on the left and a white chalk on the right at the bottom of the blackboard.

<u>Sostanza</u>	<u>R, kJ/(kg·K)</u>
Aria	0.2870
Elio	2.0769
Argon	0.2081
Azoto	0.2968

$$pv = RT$$

dove:

- v è il volume specifico
- R è la costante del gas

Gas ideali

II LEGGE DI STATO DEI GAS IDEALI (Postulato di Joule)

La II legge di stato riguarda le grandezze di stato di carattere energetico, quali l'energia interna e l'entalpia. Essa afferma che l'energia interna di un gas ideale dipende solo dalla temperatura.

$$U = U(T)$$

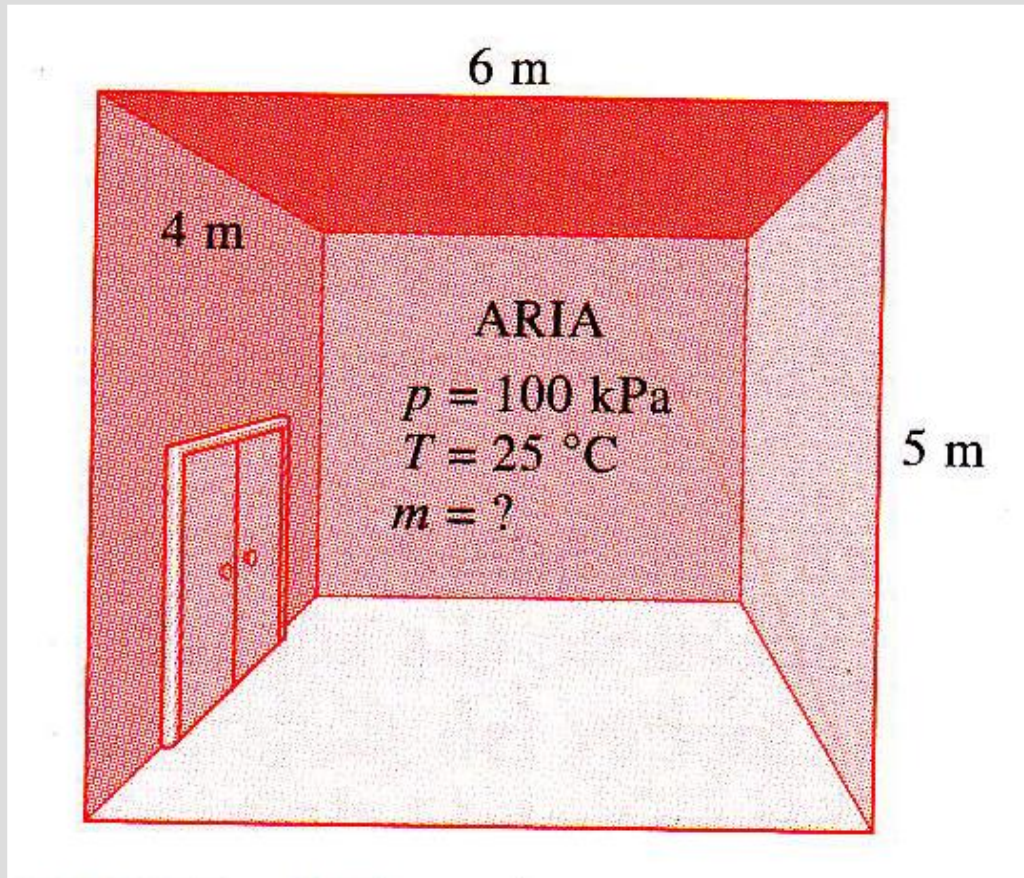
Ricordando la prima equazione di stato dei gas ideali e la definizione della grandezza entalpia, possiamo scrivere:

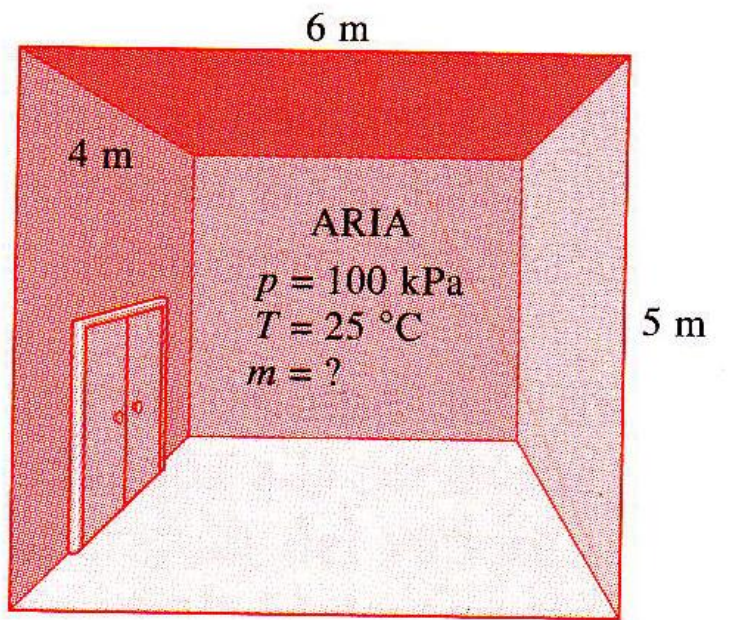
$$H = U + pv = U(T) + nR_u T$$

In altre parole, l'entalpia, essendo somma di due grandezze che dipendono entrambe solo dalla temperatura è essa stessa funzione solo di questa grandezza. Questo vuol dire che, ad esempio in una trasformazione **isobara** in cui venga fornita una certa quantità di calore, poiché questa si traduce tutta in aumento di entalpia e lo stato entalpico è funzione solo della temperatura, a tale aumento corrisponde un aumento di temperatura.

Esercizio

Si determini la massa di aria contenuta in un ambiente confinato di dimensioni 4 m x 5 m x 6 m alla pressione di 100 kPa e alla temperatura di 25° C.

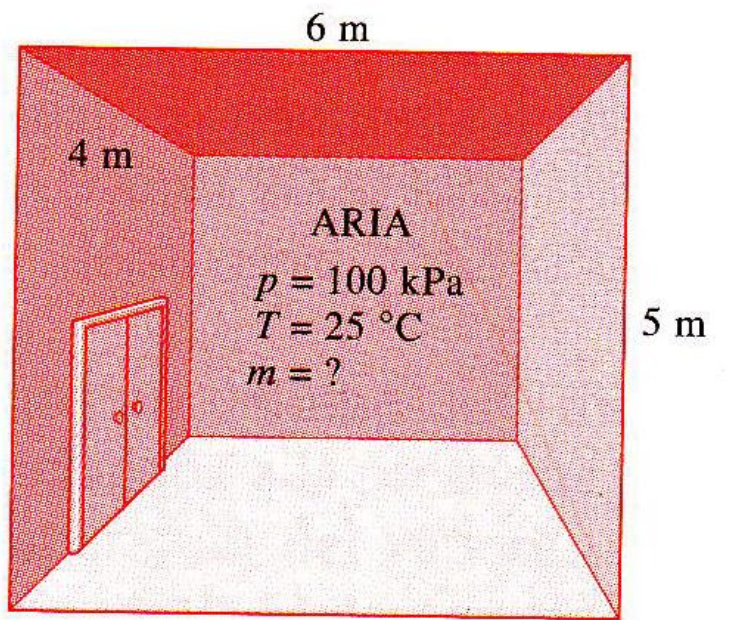




L'aria può essere assimilata a un gas perfetto nelle date condizioni di temperatura e pressione. Per calcolare la massa possiamo applicare l'equazione di stato dei gas perfetti

Quindi dobbiamo trovare V e T , avendo p .

La costante dell'aria è $R = 0,287 \text{ kJ/kgK}$



$$pV = mRT$$

$$m = \frac{pV}{RT}$$

Si calcola V

$$V = 5 \times 6 \times 4 = 120 \text{ m}^3$$

La temperatura assoluta è:

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

Quindi

$$m = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \cdot 120}{0.287 \cdot 298} = 140,3 \text{ kg}$$

Gas ideali

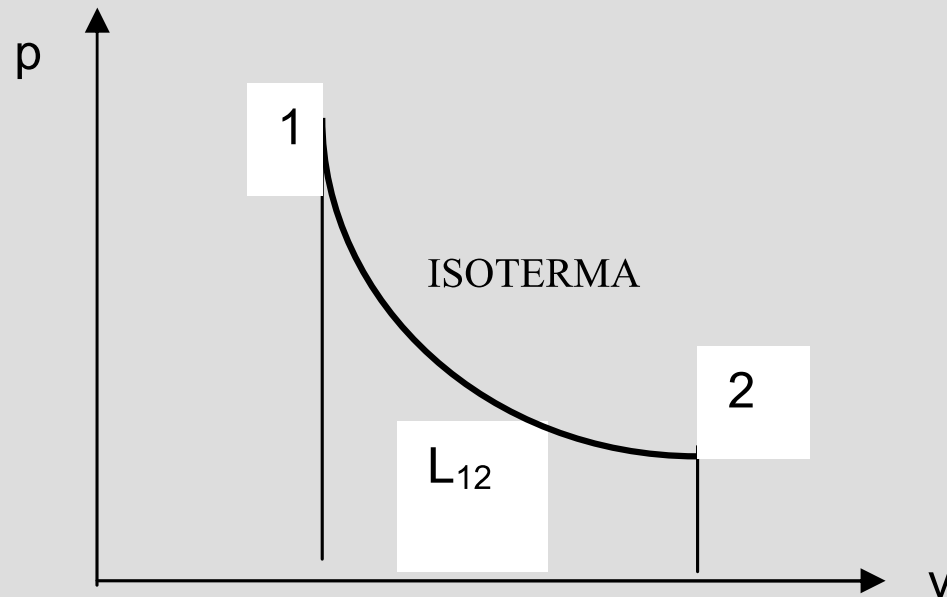
Processo ISOTERMO DI UN GAS IDEALE

Una trasformazione isoterma è caratterizzata da un valore costante della temperatura del sistema durante l'intero processo ($T = \text{cost}$, $\Delta T = 0$).

Quindi:

$$pV = mRT = \text{cost}$$

Sul piano p-v la trasformazione isoterma di un gas ideale è dunque rappresentata da un'iperbole equilatera



Gas ideali

Il lavoro specifico di espansione/compressione di un gas ideale in una trasformazione isoterma si può calcolare facendo ricorso all'equazione di stato dei gas ideali:

$$pv = RT \quad \longrightarrow \quad p = \frac{RT}{v}$$

$$l_{12} = \int_1^2 p dv = \int_1^2 \frac{RT}{v} dv = \int_1^2 RT \frac{dv}{v} = RT \int_1^2 \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

In una trasformazione isoterma, essendo T costante, dall'equazione di stato si ha che RT è costante, quindi anche pv è costante cioè durante la trasformazione il prodotto pv è sempre lo stesso (Legge di Boyle):

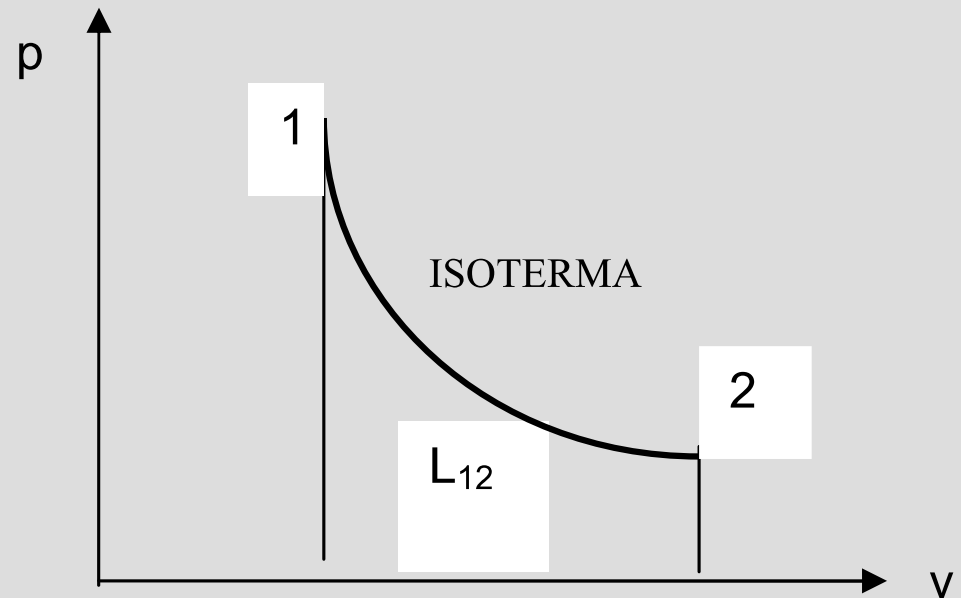
$$pv = RT = \text{cost} \quad \Rightarrow \quad p_1 v_1 = p_2 v_2 \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1}$$

$$l_{12} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Gas ideali

$$l_{12} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$L_{12} = mRT \ln \frac{v_2}{v_1} = mRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$



In una trasformazione isoterma l'energia interna del sistema rimane costante (Postulato di Joule). L'energia interna è una funzione della sola temperatura:

$$U = U(T)$$

Dall'espressione del I principio, a variazione nulla di temperatura (trasformazione isoterma) corrisponde variazione nulla di energia interna, per cui:

$$Q = L \quad q = l$$

Calore specifico

Si definisce “*calore specifico*” l’energia termica richiesta per innalzare di un grado (Celsius o Kelvin) la temperatura di una massa unitaria di sostanza.

$$c = \frac{dQ}{M \cdot dT} \quad [\text{J/kg K}]$$

$$c = \frac{q}{\Delta T}$$

$$c = \frac{dq}{dT}$$

Calore specifico

In termodinamica interessano due tipi di calore specifico, a seconda del tipo di trasformazione:

- **Calore specifico a volume costante c_v**
- **Calore specifico a pressione costante c_p**

Si definisce “*calore specifico a volume costante*” l’energia termica richiesta per innalzare di 1° C o 1 K la temperatura di una massa unitaria di sostanza, mantenendone costante il volume.

Si definisce “*calore specifico a pressione costante*” l’energia termica richiesta per innalzare di 1° C o 1 K la temperatura di una massa unitaria di sostanza, mantenendone costante la pressione.

Calore specifico a volume costante

$$du = dq - dl$$

Se la trasformazione è a volume costante $dl = 0$, quindi:

$$du = dq$$

Inoltre, essendo $c = \frac{dq}{dT}$, si può scrivere:

$$c_v = \frac{du}{dT}$$

Calore specifico a pressione costante

$$du = dq - dl$$

Se la trasformazione è a pressione costante $dl = p dv$, quindi:

$$du = dq - p dv$$

$$u_2 - u_1 = q - p(v_2 - v_1)$$

$$q = u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1) = h_2 - h_1$$

$$q = h_2 - h_1$$

Essendo $c = \frac{dq}{dT}$

si può scrivere: $c_p = \frac{dh}{dT}$

Relazione di Mayer tra i calori specifici

Partendo dalla definizione di entalpia

$$H = U + pV$$

$$h = u + pv$$

Dall'equazione di stato $pv = RT$:

$$h = u + RT$$

In termini differenziali:

$$dh = du + RdT$$

Divido per dT primo e secondo membro:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R \quad \longrightarrow \quad c_p = c_v + R$$

$c_p > c_v$ sempre, essendo $R > 0$