

## 4. PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

### 4.1 Alcuni cenni storici: gli esperimenti di James Prescott Joule

Si consideri un sistema chiuso: la massa racchiusa dai confini del sistema (fissi o mobili, ma comunque impermeabili al passaggio di materia) risulta ben definita e costante nel tempo  $\tau$ . Si può constatare sperimentalmente che un sistema di questo tipo durante un qualsiasi ciclo termodinamico scambia con l'ambiente una quantità di energia termica e una quantità di lavoro tra loro proporzionali.

Tale constatazione costituisce uno dei contenuti essenziali del *primo principio della termodinamica* e storicamente essa fu enunciata dal fisico inglese **James Prescott Joule**. Nel periodo tra il 1843 ed il 1848 egli condusse infatti una serie di esperimenti (vedi figura 4.1) volti a misurare l'effetto prodotto da una determinata quantità di lavoro su di un sistema chiuso e adiabatico.

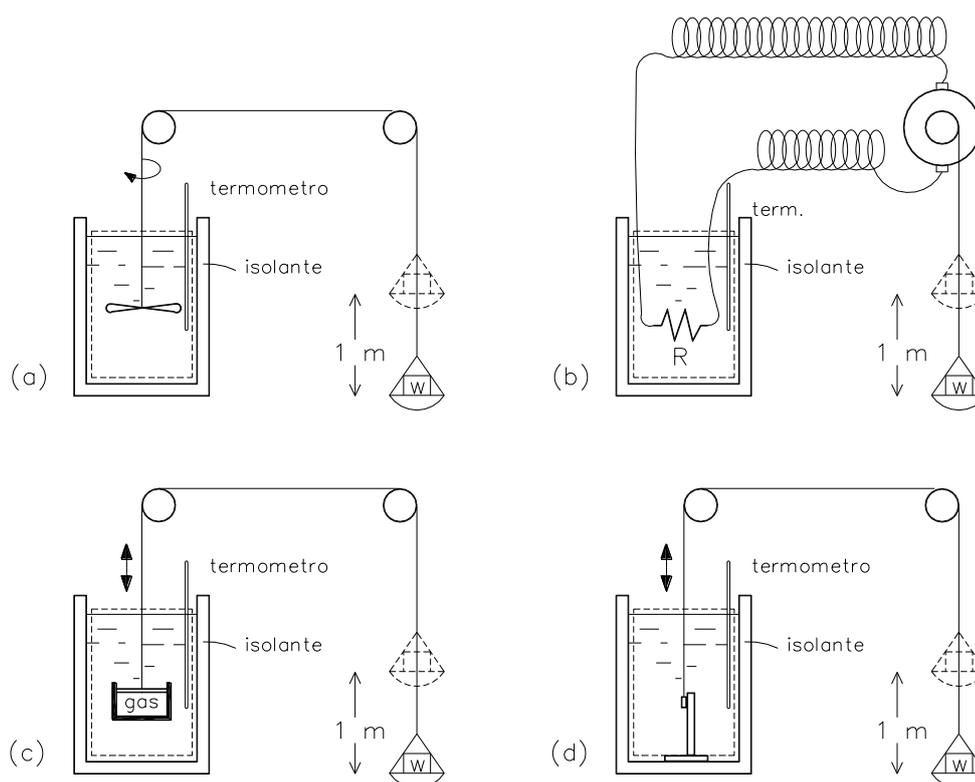


Figura 4.1 Gli esperimenti di J.P. Joule.

Utilizzando le unità di misura dell'epoca, ossia per il lavoro meccanico il  $ft \cdot lbf$ , equivalente a  $1,36 J$ , e per l'energia termica il  $Btu$ , equivalente a  $1055 J$  (da notare come fossero diverse tra loro), Joule trovò che il lavoro necessario per innalzare di  $1^\circ F$ ,  $1 lb$  di acqua (ovvero fornire all'acqua l'energia termica pari a  $1 Btu$ ) era nei diversi casi esaminati pari a:

- a) con agitatore meccanico: 773 ft·lbf;
- b) con resistenza elettrica: 838 ft·lbf;
- c) per la compressione di un gas: 795 ft·lbf;
- d) con attrito tra pezzi di metallo: 775 ft·lbf.

Utilizzando unità di misura del SI si sarebbe potuto dire che per innalzare di 1 K la temperatura di 1 kg di acqua erano necessarie:

- a) agitatore meccanico: 4171 J;
- b) resistenza elettrica: 4522 J;
- c) compressione di un gas: 4290 J;
- d) attrito pezzi di metallo: 4182 J.

Oggi sappiamo che la quantità di energia necessaria ad innalzare di 1 K la temperatura di un kg di acqua partendo dalla temperatura di 14,5 °C è pari a 1 kcal o **4186,8 J**.

La conclusione degli esperimenti condotti fu che, compatibilmente con il grado di precisione ottenibile, il lavoro necessario ad ottenere il medesimo effetto termico era lo stesso nei quattro casi considerati, e che l'effetto termico era proporzionale al lavoro fornito. Ovviamente lo stesso effetto si poteva ottenere anche fornendo direttamente al sistema una quantità di calore pari a 1 Btu.

## 4.2 Il Primo Principio

A partire dagli esperimenti e dalle conclusioni di Joule molti altri studi e esperienze sono stati condotti; in primo luogo si è consolidata la convinzione che calore e lavoro sono due diverse forme dell'energia, o meglio: due diversi modi in cui l'energia viene scambiata tra i sistemi.

Nei capitoli precedenti si è introdotto il principio di conservazione dell'energia meccanica e si è introdotto il concetto di energia interna. Allo stesso modo si è qui spiegato come lavoro e calore siano forme di energia in transito che vanno a modificare l'energia interna dei sistemi. È quindi necessario a questo punto generalizzare tale principio di conservazione tenendo conto di energia interna e di calore e lavoro.

Nei sistemi meccanici dissipativi, per esempio in tutti i sistemi dove fossero presenti fenomeni di attrito, il principio di conservazione dell'energia sembrava vacillare in quanto una più o meno elevata quota di energia pareva scomparire nel nulla. Durante l'evoluzione dei processi meccanici l'energia apparentemente scomparsa aveva, in realtà, cambiato forma, trasformandosi nel calore che compariva nelle zone di attrito. Opportune ed attente sperimentazioni poterono negli anni dimostrare che la quantità totale di energia messa in gioco si mantiene costante attraverso qualsiasi trasformazione.

**L'energia fornita ad un sistema chiuso sotto la forma di lavoro e/o di energia termica si ritrova come energia posseduta dal sistema sotto la forma di energia interna.** Per esempio, un aumento della temperatura del sistema corrisponde ad un aumento dell'energia cinetica e rotazionale posseduta dalle sue molecole, ovvero ad un aumento dell'energia che il sistema possiede a livello microscopico: cioè dell'**energia interna (U)**.

**Il Primo Principio della Termodinamica costituisce la generalizzazione del principio di conservazione dell'energia.**

Per la sua enunciazione è utile far riferimento ad un sistema mentre compie un processo in cui alla fine della trasformazione, si trova nel medesimo stato in cui si trovava all'inizio, ossia un **processo ciclico**. In questo caso **le osservazioni sperimentali hanno mostrato che la somma degli scambi di calore e la somma degli scambi di lavoro tra sistema ed ambiente sono uguali**. Ovvero in termini di **integrali circolari** vale la relazione:

$$\oint \delta Q = \oint \delta L \quad (4.1)$$

L'equazione equivale al seguente enunciato del primo principio della termodinamica:  
**“In un processo ciclico le quantità di calore e di lavoro scambiate tra sistema ed ambiente, prese ognuna con il segno convenuto, sono uguali”.**

La relazione (4.1) può essere scritta in altri termini:

$$\oint (\delta Q - \delta L) = 0 \quad (4.2)$$

In termini matematici ciò equivale ad ammettere che **il termine  $(\delta Q - \delta L)$  è un differenziale esatto**, ossia che **esiste una funzione di stato  $E_t$  il cui differenziale  $dE_t$  è uguale a  $(\delta Q - \delta L)$  o:  $d(Q - L)$** . Infatti se dopo il processo ciclico il sistema torna allo stato iniziale vuol dire che **il termine  $(\delta Q - \delta L)$  ha uno ed un solo valore in un dato stato di equilibrio del sistema** (individuato da certi valori delle coordinate termodinamiche) **dunque è una funzione univoca di tale stato** ovvero: **è una funzione di stato**.

Si osserva facilmente poi che **tale funzione di stato è dimensionalmente un'energia** e corrisponde all'**energia totale posseduta dal sistema**.

Si noti che  **$\delta Q$  e  $\delta L$  invece non sono differenziali esatti** perché  **$Q$  ed  $L$  non sono funzioni di stato e dipendono dalla particolare trasformazione seguita**. Tuttavia alla fine di ogni trasformazione (anche infinitesima) di cui siano dati gli stati iniziale e finale la loro differenza è sempre la stessa, qualunque sia la trasformazione eseguita.

Si osserva che **l'energia totale  $E$  posseduta dal sistema alla fine e all'inizio di una trasformazione ciclica resta invariata**. Pertanto:

$$\oint dE_t = 0 \quad (4.3)$$

Considerando le equazioni 4.2 e 4.3, è possibile scrivere:

$$\oint (\delta Q - \delta L) = \oint dE \quad (4.4)$$

Per una trasformazione infinitesima sarà:

$$dE = \delta Q - \delta L \quad (4.5)$$

e per una trasformazione finita dallo stato 1 allo stato 2:

$$E_2 - E_1 = Q_{12} - L_{12} \quad (4.6)$$

È necessario a questo punto esplicitare il termine relativo all'**energia totale E**. Essa rappresenta **la somma di tutte le forme di energia che sono associabili al sistema considerato, sia a livello macroscopico che microscopico**.

Ricordando quanto visto nel capitolo precedente, si devono cioè considerare le varie forme di energia: cinetica  $E_k$ , potenziale gravitazionale  $E_p$ , potenziale magnetica  $E_m$ , di potenziale chimico  $E_{ch}$  o elettrico  $E_{el}$ , energia interna  $U$  e così via. In forma analitica:

$$E = E_k + E_p + E_{el} + E_m + E_{ch} + U \dots \quad (4.7)$$

Nello studio della termodinamica si considerano di solito sistemi in cui si hanno solo variazioni di energia cinetica  $E_k$ , energia potenziale  $E_p$  ed energia interna  $U$ .

La relazione 4.5 pertanto diviene:

$$dU + dE_k + dE_p = \delta Q - \delta L \quad (4.8)$$

ed in termini finiti:

$$U_2 - U_1 + E_{k2} - E_{k1} + E_{p2} - E_{p1} = Q_{12} - L_{12} \quad (4.9)$$

In termini di unità di massa, utilizzando le grandezze specifiche, si ha:

$$u_2 - u_1 + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g \cdot (z_2 - z_1) = (q_{12} - l_{12}) \quad (4.10)$$

Dalle osservazioni fino a qui fatte si può ora osservare che il **Primo Principio** della Termodinamica:

- **ribadisce il principio di conservazione dell'energia;**
- **riconosce l'equivalenza come forme di energia di calore e lavoro;**
- **riconosce l'esistenza di una grandezza di stato, detta energia interna.**

Si può ricavare un'interessante osservazione. Si supponga che un sistema termodinamico chiuso, attraverso una trasformazione, si porti dallo stato iniziale A allo stato finale B. Tale trasformazione può essere indotta, alternativamente, da:

- a) uno scambio di calore con l'ambiente;
- b) da uno scambio di lavoro con l'ambiente;
- c) da scambi contemporanei di lavoro e di calore con l'ambiente.

In ognuno dei tre casi l'effetto della trasformazione si traduce in una variazione dell'energia interna del sistema. È evidente che, osservando il sistema solo prima e dopo la trasformazione, sarà impossibile stabilire quale dei tre tipi di scambio abbia prodotto la trasformazione. In altri termini è possibile sapere quali tipi di scambio abbiano prodotto la variazione di stato del sistema solo osservando la trasformazione compiersi.

Si può comprendere in questo modo più chiaramente il significato di grandezze di scambio nonché il perché sia giustificato dire che *“non ha senso parlare di energia termica e di lavoro se non durante le trasformazioni”* e non si possa dire che *“il sistema possiede del lavoro o il sistema possiede del calore”*. In altri termini **calore e lavoro sono forme assunte dall'energia in transito e non sono grandezze di stato**, sono **grandezze di scambio**.

### Esempio

Si consideri come sistema una massa di fluido contenuta in un recipiente: per esempio una massa d'acqua contenuta in una pentola le cui pareti siano tali da poter trascurare le dispersioni di calore attraverso l'involucro. Tale pentola venga posata su di una piastra per il riscaldamento elettrico e si supponga che inizialmente acqua, piastra ed aria dell'ambiente siano tutte alla medesima temperatura e che lo stato del sistema (massa d'acqua) sia definito dalla grandezza di stato energia interna  $U_1 = f(p_1, v_1, T_1)$ . Si osservi che tra la pentola e l'ambiente non avvengono scambi di massa né di energia chimica, magnetica e nucleare e, a meno che la pentola non cada o non venga sollevata, non vi sono variazioni di energia cinetica e potenziale: essa rappresenta pertanto un buon esempio pratico del sistema descritto in precedenza. Si forniscano ora contemporaneamente all'acqua le medesime quantità di lavoro (per esempio per agitazione meccanica dell'acqua mediante palette rotanti) o di calore (mediante cessione di calore attraverso la piastra elettrica). Si constaterà che l'energia interna della massa d'acqua alla fine del processo avrà raggiunto il valore  $U_2 = f(p_2, v_2, T_2)$  e che la sua variazione rispetto al valore iniziale è pari alla somma delle quantità di lavoro  $-L$  e di calore  $Q$  fornite all'acqua. Cioè:  $U_2 - U_1 = Q - L$ . Ovviamente allo stesso risultato si può pervenire mediante infinite combinazioni di forniture di quantità di lavoro e calore purché resti uguale la loro somma: i due casi estremi corrispondono alla sola cessione di lavoro pari alla quantità  $-2L$  o alla sola cessione della quantità di calore  $2Q$ . Si ricordi che il segno negativo davanti al lavoro dipende unicamente dalla convenzione assunta di considerare positivo il lavoro prodotto dal sistema e negativo il lavoro fornito al sistema.

Dalla (4.10) appare chiaro che **il Primo Principio della Termodinamica costituisce un bilancio di tutte le forme di energia ricevute e cedute dal sistema**: come in un qualsiasi altro bilancio il risultato finale deve rappresentare la situazione in cui si trova il sistema in seguito degli scambi di energia intercorsi. Utilizzando un lessico finanziario, il Primo Principio attraverso la funzione di stato energia interna, mostra se, in seguito ai vari scambi di energia, il sistema è in attivo od in passivo rispetto allo stato iniziale.

### Esempio

Continuando ad utilizzare l'analogia tra bilancio di energia e bilancio finanziario si può ricorrere a questo significativo esempio tratto dall'Alfano-Betta [1], notando che effettuare un bilancio significa verificare che, per il sistema, valga l'uguaglianza:

$$\begin{array}{ccccccccc} \text{quantità} & - & \text{quantità} & + & \text{quantità} & - & \text{quantità} & = & \text{quantità} \\ \text{entrante} & & \text{uscente} & & \text{generata} & & \text{consumata} & & \text{accumulata} \end{array}$$

Si può ora paragonare il sistema ad una società di persone, diciamo un club con finalità di svago, l'energia posseduta dal sistema al suo patrimonio, le trasformazioni termodinamiche subite dal sistema alle vicende subite dal club durante un anno. Al primo membro, il primo termine del bilancio rappresenta allora le entrate che il club ha avuto in seguito alle vicende occorse nell'arco dell'anno (quote associative, rendite, premi, vincite al gioco ...) il secondo termine a tutte le spese affrontate; si ha poi la generazione di denaro all'interno della sede se il club è la copertura di una banda di falsari che stampa

moneta in proprio; infine si ha il consumo di denaro all'interno della sede che corrisponderebbe ad una somma di denaro (in forma cartacea) distrutta erroneamente per accendere il caminetto o per accendere sigari. Al secondo membro si ha il termine che esprime l'accumulo di ricchezza in altri termini il saldo positivo o negativo del conto bancario del club.

Va notato anche che, mentre parlando di principio di conservazione dell'energia meccanica si poteva parlare genericamente di "corpi" fisici, ora che si è generalizzato il principio di conservazione dell'energia alle variazioni di energia interna, si deve parlare di sistemi termodinamici, ovvero di corpi che sono in grado di scambiare calore e lavoro termodinamico (di variazione di volume o di pressione), variando di conseguenza il proprio stato interno, dunque i valori di coordinate termodinamiche come:  $p$ ,  $v$ ,  $T$ .

### 4.3 Limiti del Primo Principio

Quanto sopra esposto ha mostrato come il Primo Principio della Termodinamica costituisca l'espressione del fatto, sempre constatato nell'esperienza pratica, che *la somma algebrica delle energie scambiate dal sistema con l'ambiente eguaglia la variazione della somma delle varie forme di energia posseduta dal sistema*.

Il Primo Principio della Termodinamica non fornisce alcuna indicazione riguardo:

- l'evoluzione spontanea delle trasformazioni;
- il rendimento delle trasformazioni;
- la reale reversibilità di un fenomeno.

Conoscere l'*evoluzione spontanea delle trasformazioni* termodinamiche significa individuare il verso nelle quali esse possono avvenire. L'esperienza mostra che, quando due corpi aventi differente temperatura vengono posti in contatto tra loro, lo scambio di calore avviene spontaneamente solo nel verso delle temperature decrescenti: sarà pertanto sempre il corpo più caldo (con temperatura più elevata) a cedere calore al corpo più freddo (con temperatura più bassa). È evidente che il Primo Principio non pone questa limitazione: esso, infatti, afferma che lo scambio di una quantità di calore 'Q' tra l'ambiente ed il sistema è comunque possibile, sia che l'ambiente abbia temperatura maggiore del sistema sia che l'abbia minore. Il Primo Principio sancisce solamente che tale scambio, al pari degli scambi di lavoro, avrà una ripercussione sull'energia globale del sistema.

**In questo modo il primo principio di per sé non ci consente di prevedere, per un sistema non in equilibrio quale potrà essere la sua condizione di equilibrio finale tra tutte quelle compatibili con esso.**

#### Esempio

È esperienza corrente che se si pone un recipiente pieno d'acqua prossima a ghiacciare in contatto con una lastra di metallo caldo l'acqua del recipiente si riscalda e la lastra si raffredda. Ciò avviene perché una quantità di calore  $Q$  fluisce dalla lastra all'acqua: l'una diminuisce la propria energia interna, l'altra la aumenta. Non è possibile, invece, che l'acqua ceda calore alla lastra: l'esperienza mostra infatti che in seguito al contatto non è possibile che l'acqua ghiacci e la lastra si riscaldi ulteriormente. Si osservi tuttavia che per il Primo Principio il fenomeno è possibile: esso infatti si limita a sancire che, in tal caso, l'energia interna dell'acqua diminuirebbe e quella della piastra aumenterebbe.

Conoscere il **rendimento** delle trasformazioni termodinamiche significa stabilire qual'è la quantità di calore che, in seguito ad una certa trasformazione o ad una serie di trasformazioni, può essere trasformata in lavoro. Secondo il Primo Principio è sempre possibile che il rendimento di una trasformazione, sia essa aperta o ciclica, risulti pari a uno: cioè che tutto il calore venga trasformato il lavoro. L'esperienza ha invece mostrato che tale rendimento è pari a uno solo per alcune particolari trasformazioni aperte e che invece è sempre minore di uno per tutte le trasformazioni cicliche. **Poiché tutte le macchine, per poter produrre con continuità lavoro, devono eseguire processi ciclici se ne deduce che esiste un limite alla trasformazione ciclica di calore in lavoro.**

È evidente che il Primo Principio non definisce per nulla questa limitazione: esso, infatti, afferma che in un processo ciclico la somma algebrica delle quantità di calore  $\Sigma Q$  scambiate deve eguagliare la somma algebrica delle quantità di lavoro  $\Sigma L$  scambiate tra l'ambiente ed il sistema. È evidente che tale posizione non nega che in un processo ciclico tutte le quantità di calore possano avere segno positivo e che quindi, eguagliando esse il lavoro fornito all'ambiente, il rendimento sia pari a uno.

### Esempio

La conversione di calore in lavoro avviene correntemente nei motori per auto (a combustione interna) o nelle locomotive a vapore (a combustione esterna). In entrambi i casi una sostanza aeriforme contenuta in un cilindro compie una serie di trasformazioni cicliche in modo che il pistone, collegato ad un albero rotante, svolga il lavoro che serve a far avanzare il veicolo e torni alla fine di ogni trasformazione nella posizione originaria. Per svolgere il lavoro utile ad un certo punto del ciclo devono essere aumentate pressione e temperatura della sostanza gassosa: tale compito nei motori a combustione interna è ottenuto mediante una reazione chimica che avviene dentro il cilindro; nei motori a combustione esterna è invece affidato ad una caldaia esterna. In ogni caso i prodotti della combustione fuoriescono dal motore come gas di scarico.

Si osservi che tutti i motori hanno un sistema di raffreddamento: tale sistema serve a cedere all'ambiente il calore non trasformato in lavoro. Se il rendimento dei motori fosse pari a uno, se cioè fosse possibile realizzare una trasformazione ciclica in grado di convertire in lavoro tutto il calore fornito, il sistema di raffreddamento non sarebbe necessario.

Conoscere la reale reversibilità di un fenomeno significa stabilire se, una volta avvenuto, esso è riproducibile in senso inverso utilizzando le medesime modalità. Per esempio è evidente che è possibile, sfruttando gli attriti, dissipare trasformandola in calore una qualsiasi quantità di lavoro. La realtà dimostra che i processi di attrito non possono essere invertiti per ottenere lavoro. Questo concetto accenna all'importante proprietà che può essere indicata con il termine *qualità dell'energia*.

### Esempio

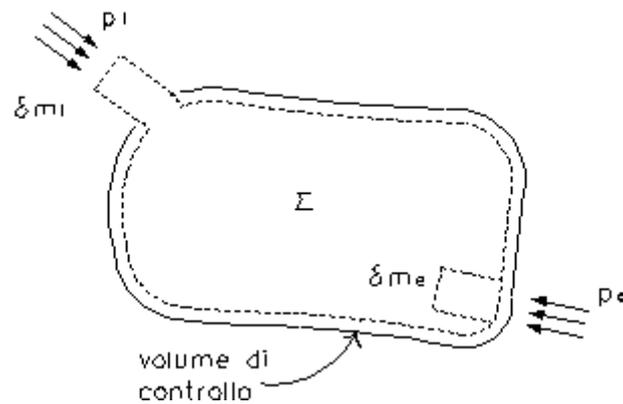
In un tratto di strada pianeggiante, il lavoro sviluppato dal motore per far avanzare un'automobile viene svolto (anche) contro le forze di attrito che si sviluppano dallo sfregamento delle ruote sulla strada. Se esse non esistessero, come si vede bene dalla definizione di lavoro superficiale  $L = F l \cos \Phi$ , essendo  $\cos \Phi$  nullo non sarebbe necessario produrre lavoro per muovere l'automobile. Se i processi di attrito fossero processi reversibili sarebbe possibile trasformare in lavoro il calore prodotto dagli attriti lungo un tratto di strada e far muovere con esso l'automobile per un altro identico tratto di strada.

Tali questioni verranno affrontate nel seguito con l'introduzione del Secondo Principio della Termodinamica. Questo secondo, importante postulato, verrà affrontato nel capitolo 5.

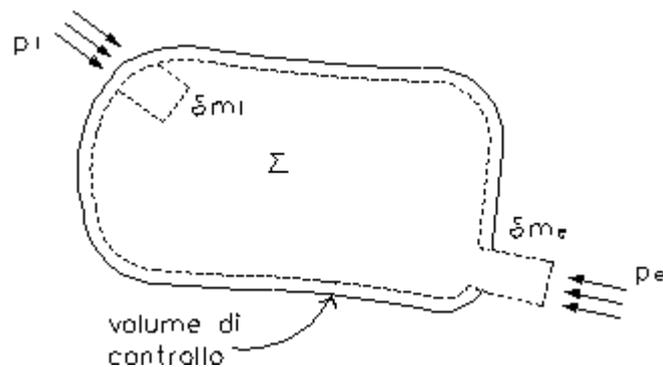
#### 4.4 Conservazione della massa

Accanto al principio di conservazione dell'energia esiste un'altra legge fondamentale, un altro principio parimenti importante: **la legge di conservazione della massa**. Per un sistema ben definito da un volume di controllo: **la massa non può essere creata, ne' distrutta**. Come si è visto per volume di controllo si intende un dato volume delimitato da una superficie fissa o mobile, reale o immaginaria e sul quale si concentra il nostro interesse per uno studio particolare. La superficie delimitante lo spazio considerato è *chiusa* ed assume la funzione di *superficie di controllo*; attraverso di essa è possibile cioè verificare e quantificare i passaggi di massa, i trasferimenti di energia meccanica e termica.

Applicando il principio di conservazione della massa a un sistema chiuso solidale con il fluido in movimento che attraversa il volume di controllo (facendo le stesse assunzioni fatte al paragrafo 3.9 sui sistemi con deflusso) si può pervenire ad una formulazione analitica di questa legge. Si consideri il sistema  $\Sigma$  di forma qualsivoglia rappresentato in figura 4.2a e delimitato dalla superficie di controllo rappresentata dalla linea continua.



**Figura 4.2a.** il sistema  $\Sigma$  all'istante  $\tau$



**Figura 4.2 b:** il sistema  $\Sigma$  all'istante  $\tau + \Delta\tau$

Attraverso i suoi confini, in particolare le superfici  $A_i$  ed  $A_u$ , transiti una certa quantità di materia. Se analizziamo il sistema all'istante  $\tau$  è possibile definire un volume occupato dalla massa  $\Delta m_{in}$  in ingresso, ovvero dalla massa che nel successivo intervallo temporale  $\Delta\tau$  entrerà nel volume di controllo VC. Sempre all'istante  $\tau$  parte del volume di controllo VC sarà occupato dalla massa  $\Delta m_{out}$  che nel successivo intervallo temporale  $\Delta\tau$  uscirà dal sistema. La figura 4.2b illustra la situazione del sistema  $\Sigma$  all'istante  $\tau + \Delta\tau$ .

All'istante  $\tau$ , la massa del sistema chiuso è costituita dalla massa appartenente al VC e dalla massa  $\Delta m_{in}$  entrante:

$$m_{\text{sistema}, \tau} = m_{VC, \tau} + \Delta m_{in} \quad (4.11a)$$

All'istante  $\tau + \Delta\tau$ , la massa del sistema chiuso è costituita dalla massa appartenente al VC ( $m_{VC, \tau + \Delta\tau}$ ) e dalla massa  $\Delta m_{out}$  uscente:

$$m_{\text{sistema}, \tau + \Delta\tau} = m_{VC, \tau + \Delta\tau} + \Delta m_{out} \quad (4.11b)$$

Per la conservazione della massa i due valori dovranno essere uguali:

$$m_{VC, \tau} + \Delta m_{in} = m_{VC, \tau + \Delta\tau} + \Delta m_{out} \quad (4.12)$$

Ovvero:

$$\Delta m_{in} - \Delta m_{out} = m_{VC, \tau + \Delta\tau} - m_{VC, \tau} \quad (4.13)$$

e di tale espressione è possibile effettuare la media nel tempo  $\Delta\tau$ :

$$\frac{\Delta m_{in} - \Delta m_{out}}{\Delta\tau} = \frac{m_{VC, \tau + \Delta\tau} - m_{VC, \tau}}{\Delta\tau} \quad (4.14)$$

Al tendere a zero dell'intervallo di tempo  $\Delta\tau$ :

$$\lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta m_{in} - \Delta m_{out}}{\Delta\tau} = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} = \frac{dm_{VC}}{d\tau}$$

ovvero:

$$\dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} = \frac{dm_{VC}}{d\tau} \quad (4.15)$$

L'espressione 4.15 viene comunemente indicata con il nome di **equazione di continuità**.

Tale espressione può essere estesa agli eventuali molteplici ingressi  $i$  ed alle uscite  $j$  del sistema  $\Sigma$ . In tal modo essa viene modificata come segue:

$$\sum_i \dot{m}_{in,i} - \sum_j \dot{m}_{out,j} = \frac{dm_{VC}}{d\tau} \quad (4.16)$$

L'espressione 4.15 (o 4.16) viene semplificata se il sistema è considerato stazionario,

ovvero: se la massa del sistema all'interno del Volume di Controllo VC non varia nel tempo  $\tau$ , la sua derivata temporale sarà nulla:

$$\frac{dm_{VC}}{d\tau} = 0$$

e l'equazione di continuità diviene pertanto:

$$\sum_i \dot{m}_{in} = \sum_j \dot{m}_{out} \quad (4.17)$$

ovvero la portata in ingresso sarà uguale alla portata in uscita.

#### 4.5 Entalpia e forma generale del Primo Principio

Il Primo Principio così come ricavato nel secondo paragrafo permette di caratterizzare il legame che esiste tra gli scambi di calore e lavoro, tra sistema ed ambiente, e la grandezza di stato *energia interna* per un sistema chiuso.

Per sistemi aperti oltre agli scambi di energia sotto forma di calore e lavoro è necessario considerare anche l'energia che accompagna le portate di massa che entrano ed escono dal sistema. Inoltre il termine  $L$  (*lavoro scambiato*) corrisponde al *lavoro utile* scambiato dal sistema con l'ambiente solo per i sistemi chiusi. Per i *sistemi aperti*, infatti, nel termine  $L$  oltre al lavoro utile è compresa anche la quota di lavoro necessaria all'immissione ed all'espulsione di massa (come si è visto nel precedente capitolo 3).

**In un sistema aperto il lavoro  $L$  scambiato globalmente tra il sistema e l'ambiente è la somma algebrica del lavoro necessario all'immissione ed all'espulsione della massa nel sistema e del lavoro utile  $L_u$  effettivamente sviluppato o ricevuto dal sistema. L'espressione analitica che ne consegue è:**

$$L = L_u - L_i + L_e = L_u - p_i \cdot v_i \cdot \Delta m_i + p_e \cdot v_e \cdot \Delta m_e \quad (4.18)$$

**dove il lavoro  $L_i = p_i \cdot S_i \cdot \Delta x_i = p_i \cdot \Delta V_i = p_i \cdot (\Delta V_i/m) \cdot m = p_i \cdot \Delta v_i \cdot m = p_i \cdot v_i \cdot \Delta m_i$  rappresenta il lavoro di immissione, ovvero il lavoro svolto sulla sezione di ingresso, e  $L_e = p_e \cdot S_e \cdot \Delta x_e = p_e \cdot \Delta V_e = p_e \cdot v_e \cdot \Delta m_e$  rappresenta il lavoro di espulsione, ovvero il lavoro svolto sulla sezione di uscita.**

Con il termine  $L_u$  si indica il lavoro scambiato direttamente dal sistema definito dal volume di controllo VC con l'esterno. Tale lavoro comprende il lavoro scambiato con l'esterno, per esempio tramite un albero di trasmissione, o ogni altro tipo di lavoro scambiato direttamente attraverso il volume di controllo (ad es. mediante uno spostamento del suo confine come nel caso dei sistemi cilindro-pistone), ma non i lavori di immissione e di espulsione del fluido.

#### Esempio

Si consideri il *sistema aperto* costituito da un tratto di una condotta (VC) in lieve pendenza nel quale dell'acqua fa girare la ruota di un mulino. È evidente che l'acqua non

scorre se non viene eseguito su di essa un lavoro. Questo lavoro può essere ottenuto ad esempio dalla variazione di energia potenziale dell'acqua, oppure da una variazione di energia cinetica se l'acqua nel tratto considerato rallenta. L'acqua in ingresso spingerà quella all'interno della condotta. Il sistema riceverà dunque del lavoro (negativo), detto *lavoro di immissione*, dall'acqua in ingresso (dall'ambiente). A sua volta l'acqua presente nel tratto di condotta spingerà quella in uscita dallo stesso: il sistema (aperto) compirà così del lavoro (positivo), detto *lavoro di espulsione*, sull'acqua a valle (ambiente). Scorrendo nella condotta, infine, l'acqua farà girare la ruota del mulino: ciò rappresenta l'effetto che si vuol ottenere dal sistema ovvero il cosiddetto *lavoro utile*. Il lavoro  $L$  complessivamente scambiato con l'ambiente dal sistema aperto è costituito dunque la somma algebrica dei lavori di immissione, di espulsione e del lavoro utile.

Considerando un sistema aperto con un solo ingresso ed una sola uscita di massa, come quello rappresentato in figura (4.2) e facendo le stesse assunzioni descritte al paragrafo 3.9 sui sistemi con deflusso (volume di controllo e sistema chiuso solidale con la massa in transito): l'energia totale contenuta nel sistema chiuso in movimento all'istante  $\tau$  sarà data dalla somma dell'energia totale indifferenziata (date le condizioni di non equilibrio) 'e', contenuta nel volume di controllo VC e dell'energia totale (cinetica, potenziale ed interna) contenuta nella massa  $\Delta m_i$  in ingresso:

$$E_{\tau} = \left[ \int_{VC} e dV \right]_{\tau} + (e_k + e_p + u)_i \cdot \Delta m_i$$

mentre al successivo istante  $\tau + \Delta\tau$  questa energia sarà pari alla somma dell'energia totale contenuta nel volume di controllo VC e dell'energia totale (cinetica, potenziale ed interna) contenuta nella massa  $\Delta m_e$  in uscita:

$$E_{\tau+\Delta\tau} = \left[ \int_{VC} e dV \right]_{\tau+\Delta\tau} + (e_k + e_p + u)_e \cdot \Delta m_e$$

applicando al sistema chiuso nei due istanti successivi l'equazione del primo principio nella forma  $\Delta E = Q - L$  (4.6) si ha:

$$E_{\tau+\Delta\tau} - E_{\tau} = Q_T - L_T$$

dove  $Q_T$  è generalmente costituito solo dal calore  $Q$  scambiato attraverso le superfici comuni al sistema chiuso ed al volume di controllo, essendo trascurabili le quantità di calore trasmesso per conduzione attraverso le sezioni di ingresso e di uscita.

Sostituendo in questa equazione le espressioni dell'energia totale del sistema chiuso nei due istanti successivi e del lavoro totale scambiato (4.18), si ha che per un sistema aperto con un ingresso e una uscita di massa, la variazione di energia si può esprimere nella forma:

$$\begin{aligned} & \left[ \int_{VC} e dV \right]_{\tau+\Delta\tau} + (e_k + e_p + u)_e \cdot \Delta m_e - \left[ \int_{VC} e dV \right]_{\tau} - (e_k + e_p + u)_i \cdot \Delta m_i = \\ & = Q - L_u + p_i \cdot v_i \cdot \Delta m_i - p_e \cdot v_e \cdot \Delta m_e \end{aligned}$$

che, introducendo la definizione di entalpia specifica:  $\mathbf{h} = (\mathbf{u} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v})$ , diventa:

$$\left[ \int_{VC} e \, dV \right]_{\tau+\Delta\tau} + (e_k + e_p + h)_e \cdot \Delta m_e - \left[ \int_{VC} e \, dV \right]_{\tau} + (e_k + e_p + h)_i \cdot \Delta m_i = Q - L_u$$

La grandezza  $h = (u + p \cdot v)$  si definisce **entalpia specifica**: essa è, ovviamente, una grandezza di stato essendo una funzione delle grandezze di stato specifiche energia interna, pressione e volume. Se non ci si riferisce all'unità di massa si può definire l'entalpia:  $H = (U + p \cdot V)$ , come grandezza estensiva in quanto funzione delle altre grandezze estensive: energia interna  $U$  e volume  $V$ .

dividendo ambo i membri per l'intervallo temporale e facendolo tendere a zero si ha:

$$\frac{d \left[ \int_{VC} e \cdot dV \right]}{d\tau} + (e_k + e_p + h)_e \cdot \dot{m}_e - (e_k + e_p + h)_i \cdot \dot{m}_i = \dot{Q} - \dot{L}_u$$

dove  $\dot{Q} = \frac{\delta Q}{\delta \tau}$  e  $\dot{L} = \frac{\delta L}{\delta \tau}$  sono rispettivamente i flussi di calore e lavoro utile, ovvero le

potenze termica e meccanica scambiate dal sistema aperto.

Ricordando la definizione di energia cinetica e potenziale si ottiene la seguente relazione che corrisponde alla **forma generale del primo principio**:

$$\frac{d \left[ \int_{VC} e \cdot dV \right]}{d\tau} + \dot{m}_e \cdot \left( h_e + \frac{w_e^2}{2} + g \cdot z_e \right) - \dot{m}_i \cdot \left( h_i + \frac{w_i^2}{2} + g \cdot z_i \right) = \dot{Q} - \dot{L}_u \quad (4.22)$$

Se il sistema funziona in regime stazionario la derivata dell'energia totale del VC rispetto al tempo è nulla, e le portate in ingresso ed in uscita sono uguali.

La relazione 4.22 si trasforma in:

$$\dot{m} \cdot \left( h_e - h_i + \frac{w_e^2 - w_i^2}{2} + g \cdot (z_e - z_i) \right) = \dot{Q} - \dot{L}_u$$

Dividendo per la portata, si può scrivere la stessa equazione referita all'unità di massa:

$$h_e - h_i + \frac{w_e^2 - w_i^2}{2} + g \cdot (z_e - z_i) = q - l_u$$

Si assume per qualsiasi trasformazione che l'energia (o la potenza) termica ricevuta dal sistema sia positiva, l'energia termica ceduta dal sistema sia negativa. Per quanto riguarda l'energia (o la potenza) meccanica, se il sistema produce un lavoro verso l'esterno, questo è positivo, se invece un lavoro è eseguito sul sistema, questo è negativo.

#### 4.6 Calori specifici

È il caso a questo punto di precisare il concetto di calore specifico, il cui valore è funzione, come si è visto, del tipo di trasformazione. Due grandezze molto importanti ai fini della caratterizzazione di un sistema termodinamico sono: il **calore specifico a volume costante** ( $c_v$ ) e quello **a pressione costante** ( $c_p$ ).

Il primo si definisce come il rapporto tra la variazione di energia interna che subisce l'unità di massa del sistema e la sua variazione di temperatura infinitesima, nel passaggio tra due stati di equilibrio caratterizzati dallo stesso volume (mediante una trasformazione generica non necessariamente reversibile):

$$c_v = \left( \frac{\delta u}{\delta T} \right)_v$$

in questo modo  $c_v$  è definito in funzione dei parametri interni del sistema ( $u, T$ ) e non del calore scambiato ( $q$ ). Se si considera  $u$  come funzione di due variabili:

$$u = f(T, v)$$

si ha in termini differenziali:

$$du = \left( \frac{\delta u}{\delta T} \right)_v \cdot dT + \left( \frac{\delta u}{\delta v} \right)_T \cdot dv$$

usando la precedente definizione di  $c_v$ :

$$du = c_v \cdot dT + \left( \frac{\delta u}{\delta v} \right)_T \cdot dv$$

se la trasformazione che porta il sistema dal primo al secondo stato di equilibrio è a volume costante posso trascurare la derivata parziale rispetto al volume, e resta:

$$du = c_v \cdot dT$$

se la trasformazione è anche reversibile, dal primo principio per i sistemi chiusi ( $du = \delta q - \delta l$ ) si ha che, essendo nullo il lavoro di variazione di volume ( $\delta l = p \cdot dv = 0$ ), si può scrivere:

$$\delta q = du \quad \rightarrow \quad \delta q = c_v \cdot dT \quad \rightarrow \quad c_v = \left( \frac{\delta q}{\delta T} \right)_v$$

Analogamente si definisce il **calore specifico a pressione costate**  $c_p$  come il rapporto tra la variazione di entalpia che subisce l'unità di massa del sistema e la sua variazione di temperatura infinitesima, nel passaggio tra due stati di equilibrio caratterizzati dalla stessa pressione (mediante una trasformazione generica non necessariamente reversibile):

$$c_p = \left( \frac{\delta h}{\delta T} \right)_p$$

in questo modo anche  $c_p$  è definito in funzione dei parametri interni del sistema ( $u, T$ ) e non del calore scambiato ( $q$ ).

Se si considera  $h$  come funzione di due variabili:

$$h = f(T, p)$$

si ha in termini differenziali:

$$dh = \left( \frac{\delta h}{\delta T} \right)_p \cdot dT + \left( \frac{\delta h}{\delta p} \right)_T \cdot dp$$

usando la precedente definizione di  $c_p$ :

$$dh = c_p \cdot dT + \left( \frac{\delta h}{\delta p} \right)_T \cdot dp$$

se la trasformazione che porta il sistema dal primo al secondo stato di equilibrio è a pressione costante posso trascurare la derivata parziale rispetto alla pressione, e resta:

$$dh = c_p \cdot dT$$

dalla definizione di entalpia ( $dh = u + p \cdot v$ ) si ha in termini differenziali:

$$dh = du + p \cdot dv + v \cdot dp$$

anche qui, se la trasformazione è anche reversibile, ricavando  $dq$  dall'equazione del primo principio ( $dq = du + p \cdot dv$ ) posso scrivere:

$$dh = dq + v \cdot dp$$

ed essendo la trasformazione isobara è nullo il termine  $v \cdot dp$ , si può quindi scrivere:

$$dh = dq \rightarrow dq = c_p \cdot dT \rightarrow c_p = \left( \frac{\delta q}{\delta T} \right)_p$$

#### 4.7 Cenni agli scambiatori di calore

Gli scambiatori di calore sono dei dispositivi entro cui si ha trasmissione di calore da un fluido ad un altro. Sono scambiatori di calore ad esempio i terminali impiantistici, come i comuni radiatori e termoconvettori, i radiatori delle auto, o gli evaporatori ed i condensatori delle macchine frigorifere. In genere i due fluidi sono separati da una parete conduttiva di superficie  $A$ , pertanto lo scambio termico tra il fluido più caldo, a temperatura  $t_c$ , e quello più freddo, a temperatura  $t_f$ , avviene per convezione nel primo fluido, per conduzione attraverso la parete, di spessore  $s$  e conduttività termica  $\lambda$ , ed infine di nuovo per convezione entro il secondo fluido. Lo scambio termico per irraggiamento può essere in genere trascurato negli scambiatori, a meno che non si sia in presenza di gas ad elevata temperatura provenienti da una combustione, come nel caso di una caldaia.

La quantità di calore scambiata sarà allora data da:

$$\dot{Q} = U \cdot A \cdot (t_c - t_f)$$

$$\dot{Q} = U \cdot A \cdot \bar{\Delta t}$$

Dove  $U$  è il coefficiente globale di scambio termico, calcolabile come (si veda la successiva dispensa n. 14):

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_c} + \frac{s}{\lambda} + \frac{1}{h_f}} \quad \left[ \frac{W}{m^2 \cdot K} \right]$$

Dove  $h_c$  e  $h_f$  sono i coefficienti di convezione nei due fluidi, ed  $\frac{s}{\lambda}$  la resistenza di conduzione della parete di separazione.

Tale parete è in genere costituita da sottili spessori metallici, pertanto la sua resistenza termica può essere considerata trascurabile nei confronti delle altre due.

Risulta quindi evidente che per poter scambiare grandi quantità di calore occorre operare con elevati valori di  $h_c$  ed  $h_f$ , qualora ciò non sia possibile, come nel caso in cui uno od entrambi i fluidi siano costituiti da gas, sarà necessario estendere la superficie di scambio  $A$ .

Nel dimensionamento di uno scambiatore occorre tener presente che, nel percorso attraverso di esso, la differenza di temperatura tra i due fluidi non è costante, per cui varia la potenza termica trasmessa da sezione a sezione. Conviene quindi definire una opportuna differenza media di temperatura.

Assumendo che lo scambio di calore avvenga solo tra i due fluidi, dunque che la superficie esterna dello scambiatore sia adiabatica, l'equazione del primo principio ci fornisce, in una sezione generica dello scambiatore, considerando trascurabili le variazioni di energia cinetica e potenziale dei due fluidi tra ingresso ed uscita:

$$d\dot{Q} = -\dot{m}_c \cdot c_{pc} \cdot dt_c = +/\dot{m}_f \cdot c_{pf} \cdot dt_f = U \cdot (t_c - t_f) \cdot dA$$

Dove  $c_{pc}$  e  $c_{pf}$  sono i calori specifici a pressione costante dei due fluidi. L'integrazione di questa equazione tra le sezioni di ingresso ed uscita fornisce, con una serie di passaggi:

$$\dot{Q} = U \cdot A \cdot \frac{\Delta t_a - \Delta t_b}{\ln \frac{\Delta t_a}{\Delta t_b}}$$

Dove  $\Delta t_a$  e  $\Delta t_b$  sono le differenze di temperatura tra i due fluidi alle due estremità dello scambiatore.

Nel caso di scambiatori in controcorrente se  $\dot{m}_c \cdot c_{pc} = \dot{m}_f \cdot c_{pf}$  la differenza di temperatura è costante tra le due sezioni estreme, pertanto:

$$\Delta t = \Delta t_a = \Delta t_b$$

La differenza di temperatura media effettiva per tutto lo scambiatore tra i due fluidi è calcolabile come:

$$\overline{\Delta t} = \frac{\Delta t_a - \Delta t_b}{\ln \frac{\Delta t_a}{\Delta t_b}}$$

ed è detta media logaritmica delle temperature (MLDT), valida sia per scambiatori in equicorrente che in controcorrente. Pertanto il flusso termico globalmente scambiato sarà:

$$\dot{Q} = U \cdot Sup \cdot \left( \frac{\Delta t_a - \Delta t_b}{\ln \frac{\Delta t_a}{\Delta t_b}} \right) = -\dot{m}_c \cdot c_{pc} \cdot (\overline{\Delta t}_c) = +/ - \dot{m}_f \cdot c_{pf} \cdot (\overline{\Delta t}_f)$$

L'uso della MLDT è comunque solo un'approssimazione in quanto U non è costante.

In fase di progetto non è sempre possibile conoscere la temperatura di un fluido in uscita, pertanto è più utile valutare la potenza termica scambiata prescindendo dalle differenze di temperatura, a tale scopo è necessario definire l'efficienza  $\varepsilon$  di uno scambiatore. Essa è definita come il rapporto tra la potenza termica effettivamente scambiata e la potenza termica massima scambiabile. Quest'ultima è esprimibile in funzione della massima variazione di temperatura possibile nel sistema, variazione attribuibile alla massima capacità termica utilizzabile, dunque al minore dei prodotti  $\dot{m} \cdot c_p$ .

L'efficienza dello scambiatore sarà dunque calcolabile come:

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_{scambiato}}{\dot{Q}_{massimo,scambiabile}} = \frac{\left( \dot{m} \cdot c_p \right)_f \cdot (t_{fi} - t_{fu})}{\left( \dot{m} \cdot c_p \right)_{minore} \cdot (t_{ci} - t_{fi})} = \frac{\left( \dot{m} \cdot c_p \right)_c \cdot (t_{ci} - t_{cu})}{\left( \dot{m} \cdot c_p \right)_{minore} \cdot (t_{ci} - t_{fi})}$$

Per cui si ha:

$$\dot{Q}_{scambiato} = \varepsilon \cdot \left( \dot{m} \cdot c_p \right)_{minore} \cdot (t_{ci} - t_{fi})$$

Ponendo  $C_{minore} = (\dot{m} \cdot c_p)_{minore}$ :

$$\dot{Q}_{scambiato} = \varepsilon \cdot C_{minore} \cdot (t_{ci} - t_{fi})$$

L'efficienza di uno scambiatore è riportata in letteratura in funzione dei due parametri adimensionali  $C_{minore}/C_{massimo}$  ed  $U \cdot A / C_{minore}$ . Il primo è determinato dalle proprietà dei due fluidi e dalle rispettive portate di massa, mentre il secondo è il rapporto tra la conduttanza termica globale, determinata dalle caratteristiche geometriche dello scambiatore e dal moto dei due fluidi, e  $C_{minore}$ . Questo parametro è di solito indicato con  $NUT$ , ovvero: numero di unità di trasmissione del calore. Maggiore è il  $NUT$  più vicino è lo scambiatore al suo limite termodinamico. Si ha  $C_{minore}/C_{massimo} = 0$  quando lo scambiatore è un condensatore od un evaporatore, in cui uno dei due fluidi compie una trasformazione a temperatura costante, come se avesse capacità termica infinita.

## Bibliografia

- [1] G. Alfano, V. Betta, *Fisica tecnica: termodinamica applicata, principi d'impianti termici*, Liguori, Napoli, 1984.
- [2] A. Cavallini, L. Mattarolo, *Termodinamica Applicata*, CLEUP - Padova, 1992.
- [3] G. Rogers, Y. Meyhew, *Engineering Thermodynamics. Work and Heat Transfer*, Longman.
- [4] R. Sonntag, C. Borgnakke, G. Van Wylen, *Fundamentals of Thermodynamics*, John Wiley & Sons Inc - 5<sup>th</sup> Edition.