

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 τ . 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 P. 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.

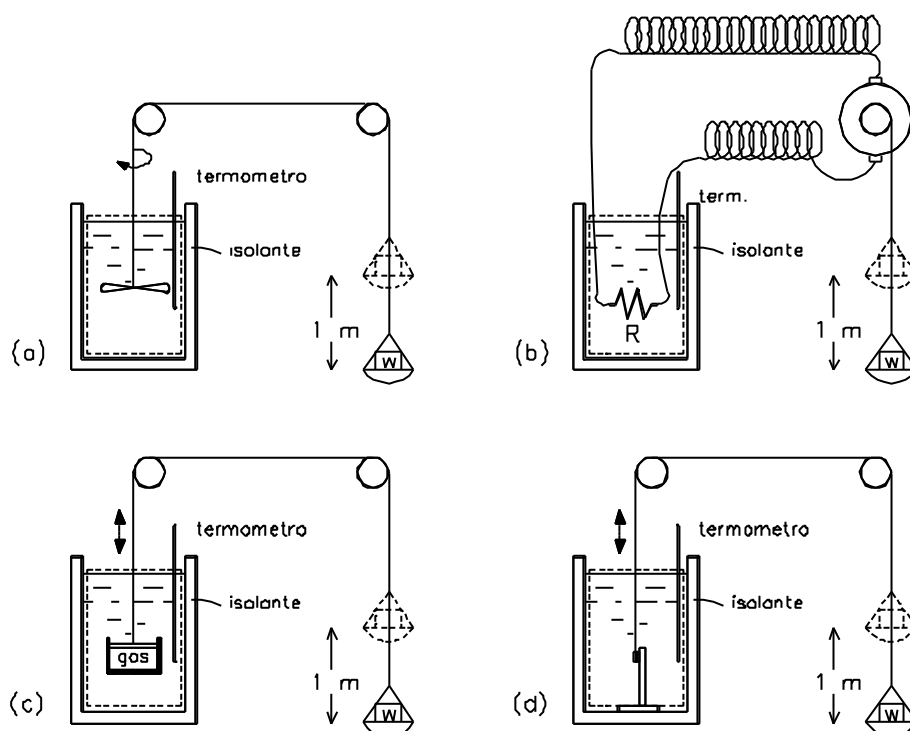


Figura 4.1 Gli esperimenti di J.P. Joule.

Utilizzando le unità di misura dell'epoca, ossia per il lavoro meccanico il *ft lbf*, equivalente a 1,36 J, e per l'energia termica il *Btu*, equivalente a 1055 J (da notare come fossero diverse), Joule trovò che il lavoro necessario per innalzare di 1°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; |

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 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.

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:**

$$\oint dQ = \oint dL \quad (4.1)$$

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:

$$\oint (dQ - dL) = 0 \quad (4.2)$$

In termini matematici ciò equivale ad ammettere che il termine $(dQ - dL)$ è un **differenziale esatto**, ossia che esiste una funzione di stato E_t il cui differenziale dE_t è uguale a $(dQ - dL)$ o: $d(Q - L)$. Infatti se dopo il processo ciclico il sistema torna allo stato iniziale vuol dire che il termine $(dQ - dL)$ 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 dQ e dL 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_t 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:

$$\oint (dQ - dL) = \oint dE_t \quad (4.4)$$

e per una trasformazione infinitesima:

$$dE_t = dQ - dL \quad (4.5)$$

e per una trasformazione finita:

$$E_{t2} - E_{t1} = Q_{12} - L_{12} \quad (4.6)$$

È necessario a questo punto esplicitare il termine relativo all'**energia totale E_t** . 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:

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

Nello studio della termodinamica si considerano di solito sistemi in cui si hanno variazioni di energia cinetica E_k , energia potenziale E_p ed energia interna U . La relazione 4.5 pertanto

diviene:

$$dU + dE_k + dE_p = dQ - dL \quad (4.8)$$

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:

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

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 ne' 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 alla stato iniziale.

Esempio

Continuando ad utilizzare l'analogia tra bilancio di energia e bilancio finanziario si può ricorrere a questo significativo esempio tratto da Alfano Betta, 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 una società 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 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 corrente 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 in grado di scambiare calore e lavoro termodinamico di variazione di volume, variando di conseguenza il proprio stato interno (valori di 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 (e pertanto secondo le convenzioni assunte presa con segno positivo) 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 ΣQ scambiate deve eguagliare la somma algebrica delle quantità di lavoro ΣL 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 gassosa contenuta in un cilindro compie una trasformazione ciclica di modo che il pistone, collegato ad un albero rotante, svolga il lavoro che serve a far avanzare il veicolo. Per ottenere ciò, 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. I prodotti delle combustioni fuoriescono dal motore come gas di scarico o fumi.

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 esisterebbe.

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 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 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 vengono 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 S di forma qualsivoglia rappresentato in figura 4.2a e delimitato dalla superficie di controllo rappresentata dalla linea a tratti.

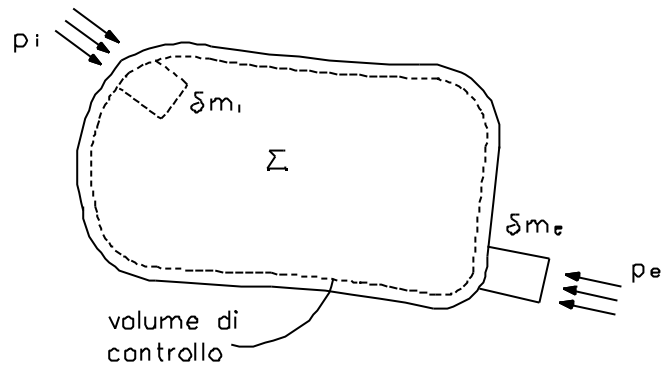


Figura 4.2a. il sistema Σ all'istante τ

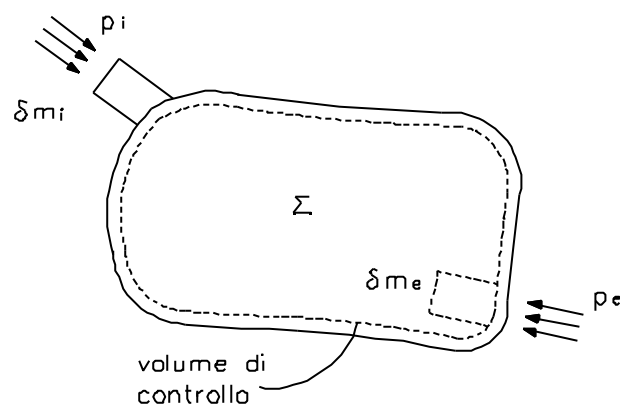


Figura 4.2 b: il sistema Σ all'istante $\tau + \Delta\tau$

Attraverso i suoi confini, in particolare le superfici A_i ed A_u , transitì una certa quantità di materia. Se analizziamo il sistema all'istante t è possibile definire un volume occupato dalla massa Δm_{in} in ingresso, ovvero dalla massa che nel successivo intervallo temporale $\Delta\tau$ entrerà nel volume di controllo VC. Sempre all'istante t parte del volume di controllo VC sarà occupato dalla massa Δm_{out} che nel successivo intervallo temporale Δt uscirà dal sistema. La figura 4.2b illustra la situazione del sistema S all'istante $t + \Delta t$.

All'istante τ , la massa del sistema chiuso è costituita dalla massa appartenete al VC e dalla massa Δm_{in} entrante:

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

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 Δm_{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 $\Delta\tau$:

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

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

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

ovvero:

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

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 Σ . In tal modo essa viene modificata come segue:

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

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 τ , la sua derivata temporale sarà nulla:

$$\frac{d m_{VC}}{d t} = 0$$

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 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:

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

dove il lavoro $L_i = p_i S_i D x_i = p_i v_i D m_i$ rappresenta il lavoro di immissione, ovvero il lavoro svolto sulla sezione di ingresso, e $L_e = p_e S_e D x_e = p_e v_e D m_e$ 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 di un albero di trasmissione, o ogni altro tipo di lavoro scambiato direttamente attraverso il volume di controllo, ma non i lavori di immissione e di espulsione del fluido.

Esempio

Si consideri il *sistema aperto* costituito da un tratto di una condotta d'acqua orizzontale nella quale l'acqua, scorrendo con velocità costante, faccia girare la ruota di un mulino. È evidente che, essendo la condotta orizzontale, l'acqua non scorre se non viene eseguito su di essa un lavoro, per esempio attraverso una pompa. Supposto che la pompa sia immediatamente a monte del tratto di condotta essa agirà spingendo l'acqua immediatamente a monte della condotta la quale, a sua volta, spingerà su quella all'interno della condotta: il sistema riceverà dunque del lavoro, detto *lavoro di immissione*, dall'acqua a monte della condotta. Per contro l'acqua della condotta spingerà quella a valle della condotta: il sistema compirà dunque del lavoro, detto *lavoro di espulsione*, sull'acqua a valle della condotta. 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*. È così evidente che, in un sistema aperto, il lavoro L scambiato con l'ambiente è la somma 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 τ 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 Δm_i in ingresso:

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

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 Δm_e in uscita:

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

applicando al sistema chiuso nei due istanti successivi l'equazione del primo principio nella forma $DE = Q - L$ (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:

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

che, introducendo la definizione di entalpia specifica: $h = (u + p v)$, diventa:

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

La grandezza $h = (u + p v)$ 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: $H = (U + p V)$, 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:

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

dove $\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}$ e $\dot{L} = \frac{dL}{dt}$ 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**:

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

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:

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

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

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

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** e quello **a pressione costante**.

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):

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

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:

$$du = \left(\frac{du}{dT} \right)_v dT + \left(\frac{du}{dv} \right)_T dv$$

usando la precedente definizione di c_v :

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

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:

$$du = c_v dT$$

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 ($\delta l = p dv = 0$), si può scrivere:

$$\delta q = du \text{ -----} \delta q = c_v dT \text{ -----} c_v = \left(\frac{dq}{dT} \right)_v$$

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):

$$c_p = \left(\frac{dh}{dT} \right)_p$$

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 u come funzione di due variabili:

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

si ha in termini differenziali:

$$dh = \left(\frac{dh}{dT} \right)_p dT + \left(\frac{dh}{dp} \right)_T dp$$

usando la precedente definizione di c_p :

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

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:

$$dh = c_p dT$$

dalla definizione di entalpia ($dh = u + pv$) si ha in termini differenziali:

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

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

$$dh = dq + v dp$$

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

$$dh = dq \text{ -----} \rightarrow dq = c_p dT \text{ -----} \rightarrow c_p = \left(\frac{dq}{dT} \right)_p$$

Bibliografia

A. Cavallini, L. Mattarolo, *Termodinamica Applicata*, Ed. CLEUP - Padova, 1992

G. Rogers, Y. Meyhew, *Engineering Thermodynamics. Work and Heat Transfer*, Longman.

R. Sonntag, C Borgnakke, G. Van Wylen, *Fundamentals of Thermodynamics*, John Wiley & Sons Inc - 5th Edition.