

Bilancio di energia: il Primo Principio della Termodinamica

Termodinamica dell'Ingegneria Chimica

I Sistemi termodinamici

Un **sistema** è definito da una superficie di controllo, reale o immaginaria, che ne delimita i confini. La materia che si trova all'interno della superficie di controllo rappresenta il sistema, quella esterna l'**ambiente**.

Un sistema è **aperto** quando scambia materia con l'ambiente, **chiuso** quando questo scambio non avviene.

Un sistema è **adiabatico** quando non scambia calore con l'ambiente, **isolato** quando non scambia nè calore, nè materia nè lavoro con l'ambiente

Variabili e funzioni di stato

Si definisce **variabile di stato** una proprietà macroscopica misurabile (ad esempio la Pressione, la Temperatura o il Volume)

Si definisce **funzione di stato** una qualsiasi funzione di variabili che definiscono lo stato del sistema.

Ad esempio l'equazione dei gas ideali: $V = P/RT$ è una funzione di stato per il volume molare

Variabili estensive ed intensive

Le variabili **intensive** sono quelle (come ad es. la temperatura e la pressione) che non dipendono dalla quantità di materia contenuta nel sistema del sistema

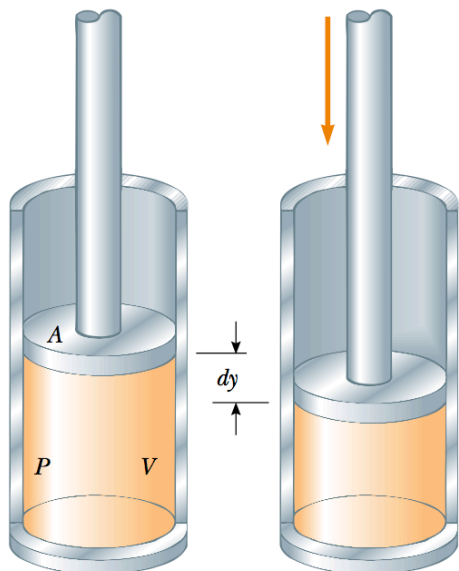
Le variabili **estensive** sono quelle additive (come ad es. la massa, il volume e l'energia): se hanno un certo valore in una porzione del sistema e un altro valore in un'altra porzione, mettendo insieme le due porzioni il valore che si ottiene è pari alla somma dei valori che aveva su ciascuna delle due porzioni (e non alla media, come nel caso dei parametri intensivi)

Il Lavoro

Il lavoro è l'azione della componente di una forza che agisce nella direzione di uno spostamento:

$$W_{\alpha\beta} = \int_{\alpha}^{\beta} F ds$$

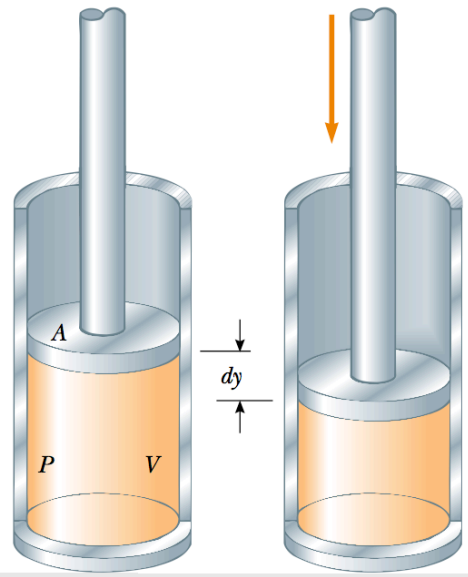
Nei processi chimici si trova spesso il lavoro di compressione/espansione dei fluidi. Con riferimento ad un pistone che scorre in un cilindro di area A , tale lavoro è



$$W_{\alpha\beta} = \int_{V_{\alpha}}^{V_{\beta}} P dV$$

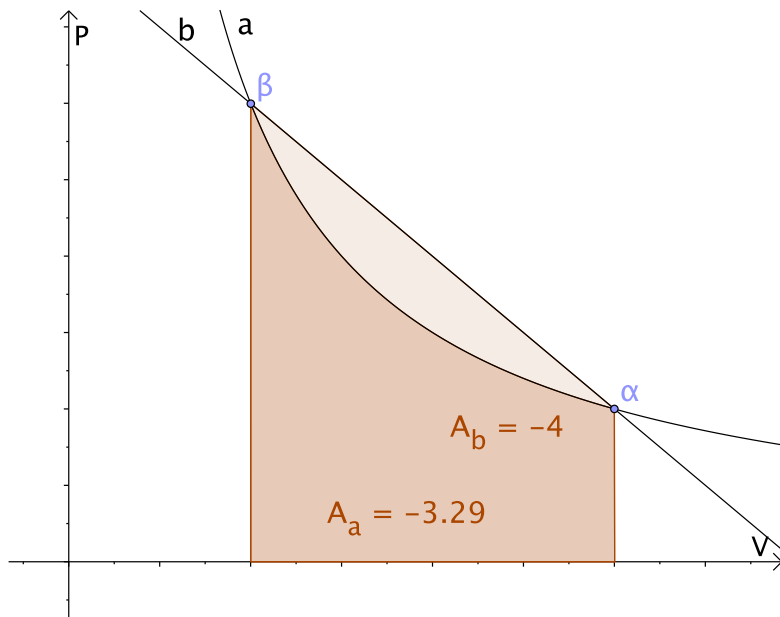
P è la pressione del gas, ed ha un valore definito solo se il gas si trova istante per istante in condizioni di equilibrio (trasformazione quasi-statica)

Il Lavoro



$$W_{\alpha\beta} = \int_{V_{\alpha}}^{V_{\beta}} P dV$$

Per calcolare il lavoro bisogna conoscere la variazione della pressione durante il processo



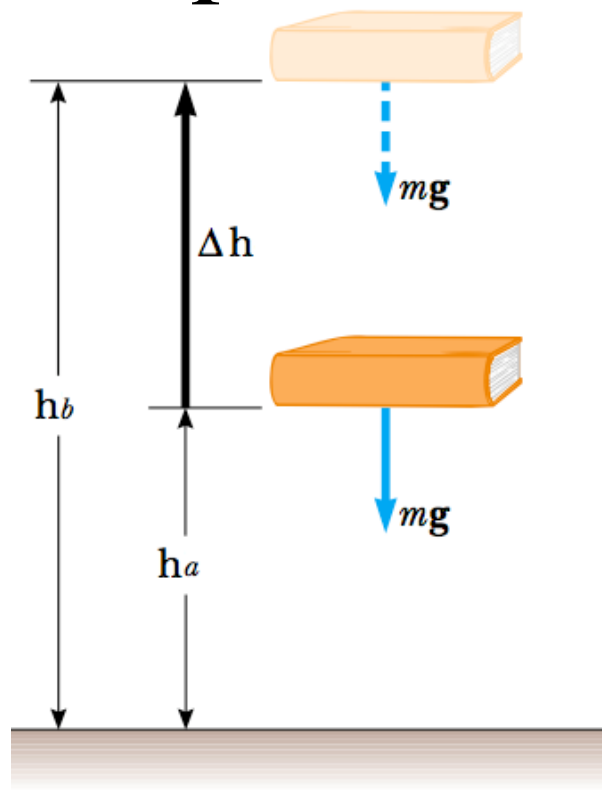
Il lavoro dipende pertanto dalla trasformazione e può essere positivo o negativo.

Per *convenzione*, si assume positivo il lavoro svolto dall'ambiente sul sistema

L'energia potenziale

Una massa che si trova nel campo gravitazionale terrestre possiede un'energia per unità di massa pari a

$$E_p = gh$$



dove g è l'accelerazione di gravità (una costante pari a 9.8m/s^2) e h è un'altezza misurata rispetto ad un piano arbitrario, positiva nella direzione opposta rispetto all'accelerazione di gravità (nella pratica sono significative solo le differenze di energia potenziale, quindi il piano di riferimento è posto in una posizione conveniente per i calcoli)

L'energia cinetica

Una massa che si muove con velocità v rispetto ad un sistema di riferimento possiede una energia cinetica per unità di massa pari a

$$E_c = \frac{v^2}{2}$$



L'energia interna

L'energia interna dipende dal moto delle particelle presenti nel sistema ed è quindi l'energia che un sistema possiede intrinsecamente per il fatto che è costituito da molecole e atomi in movimento

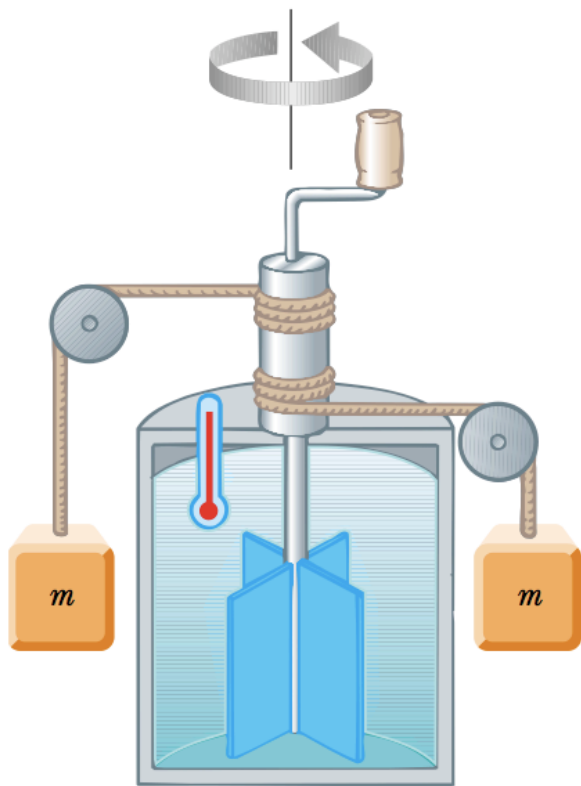
$$E_i = U$$

L'energia interna è una funzione di stato, il che vuol dire che il valore che assume dipende solo dallo stato del sistema e non dalle trasformazioni che il sistema stesso ha subito in precedenza.

Il Calore

Il Calore è una forma di energia che si trasferisce tra due corpi, o tra due parti di uno stesso corpo, che si trovano in condizioni termiche diverse.

Il calore è energia in transito: fluisce sempre dai punti a temperatura maggiore a quelli a temperatura minore, finché non viene raggiunto l'equilibrio termico.



A metà del XIX secolo James Prescott Joule dimostrò l'equivalenza fra calore e lavoro.

Il bilancio di energia

In generale, il bilancio di energia si formula come segue

$$\left| \begin{array}{c} \text{la velocità con} \\ \text{cui cambia} \\ \text{l'energia totale} \\ \text{contenuta in un} \\ \text{sistema al tempo} \\ t \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c} \text{la velocità} \\ \text{con cui} \\ \text{l'energia} \\ \text{entra nel} \\ \text{volume di} \\ \text{controllo al} \\ \text{tempo } t \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c} \text{la velocità} \\ \text{con cui} \\ \text{l'energia} \\ \text{esce dal} \\ \text{volume di} \\ \text{controllo al} \\ \text{tempo } t \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} \text{la velocità con} \\ \text{cui l'energia} \\ \text{viene generata} \\ \text{nel volume di} \\ \text{controllo al} \\ \text{tempo } t \end{array} \right|$$

$$\text{Accumulo} = \text{Ingresso} - \text{Uscita} + \text{Generazione}$$

Nel bilancio, i termini in ingresso sono positivi, quelli in uscita negativi.

Il bilancio di energia

Il **termine di accumulo** contiene la somma di energia interna, cinetica e potenziale complessive del sistema

Nel caso, molto comune, di un sistema fermo nel sistema di riferimento scelto, il termine di accumulo si riduce alla sola variazione nel tempo dell'energia interna

$$\textit{Accumulo} = \frac{\partial}{\partial t} (MU)$$

dove M è la massa totale contenuta nel sistema e U è l'energia interna per unità di massa

Il bilancio di energia

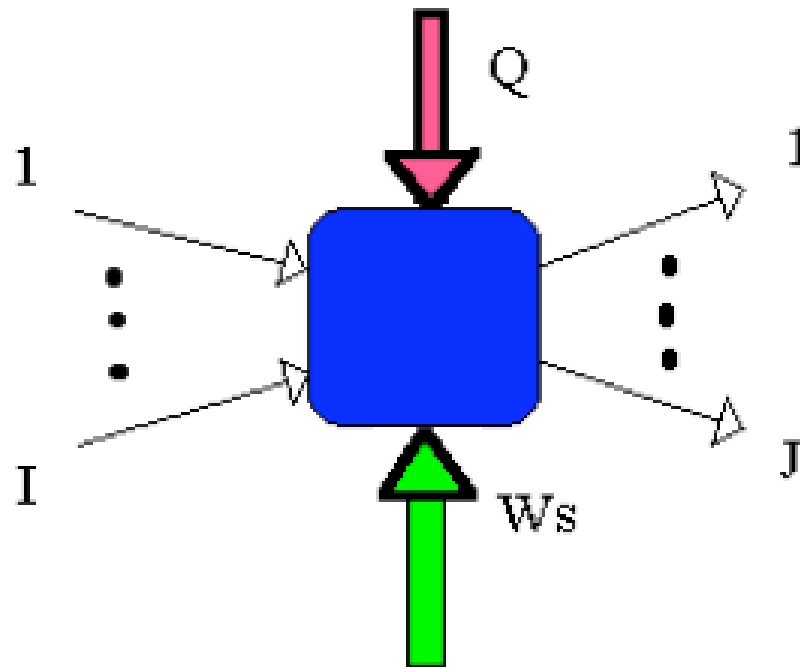
Il **termine di generazione** non dovrebbe esserci, perchè l'energia è una quantità che si conserva

Come nel caso della massa, tuttavia, fenomeni nucleari possono indurre termini di generazione anche in quantità che normalmente sono conservative. Questi effetti non verranno considerati in questo corso

Nella pratica, il termine di generazione può essere usato per tenere in conto trasformazioni da una forma di energia all'altra (ad es. energia elettrica in calore)

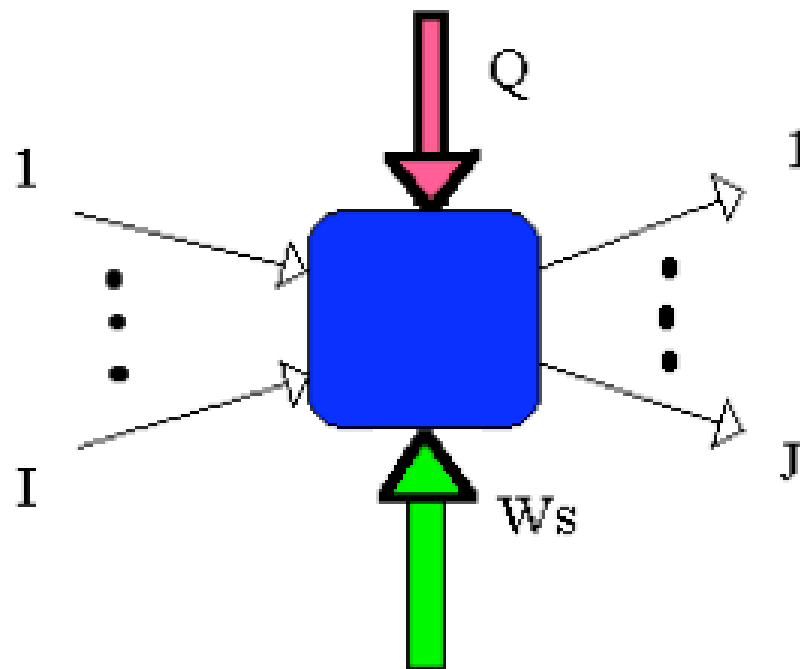
Il bilancio di energia

L'energia può entrare o uscire dal sistema attraverso due vie: assieme alle correnti che entrano e che escono, o attraverso le superfici del sistema.



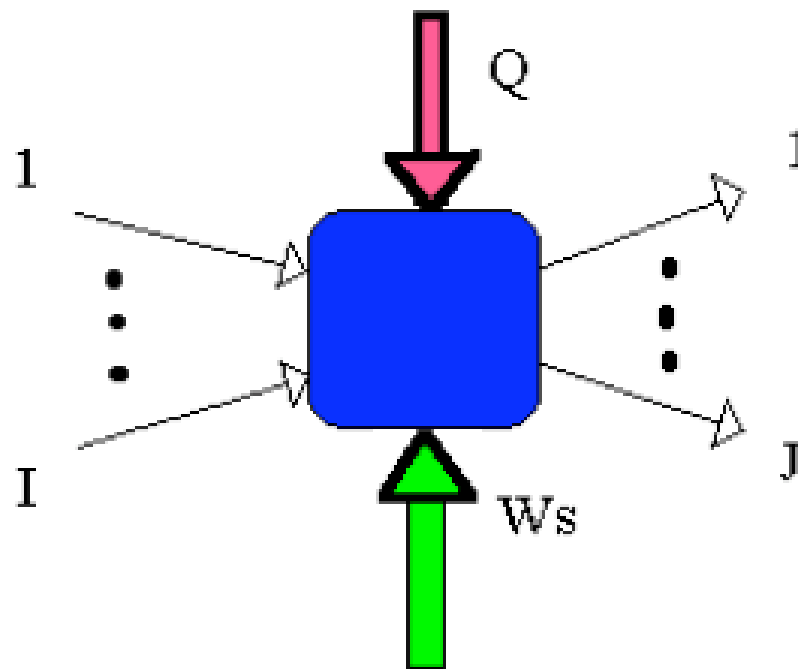
Il bilancio di energia

Q rappresenta la quantità di calore scambiata nell'unità di tempo (*potenza*) dal sistema con l'ambiente. E' positiva se in ingresso (come tutti i termini del bilancio)



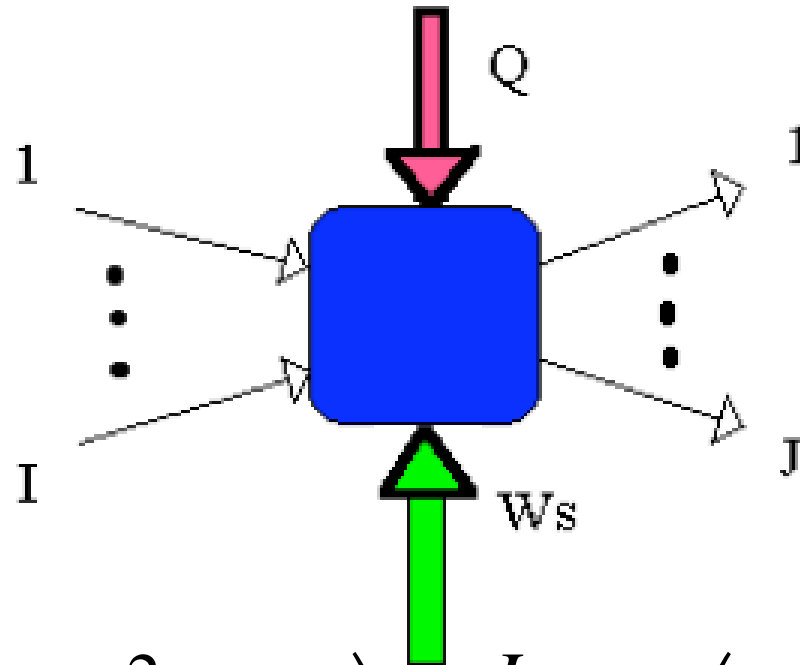
Il bilancio di energia

W_s rappresenta il lavoro scambiato nell'unità di tempo (*potenza*) con l'ambiente per effetto di organi meccanici in movimento



Il bilancio di energia

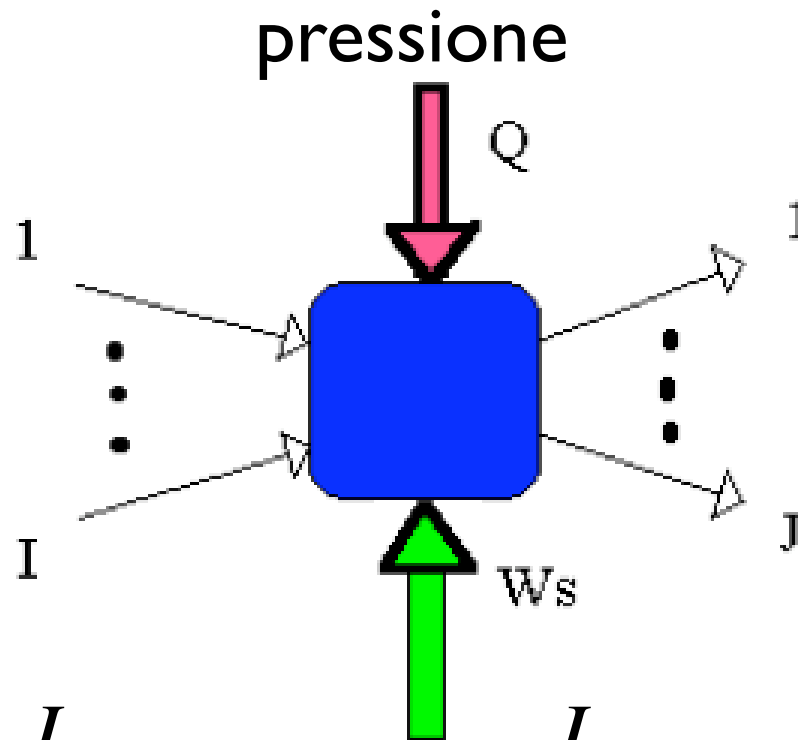
Ogni corrente in ingresso e in uscita porta con sé la propria energia interna, potenziale e cinetica



$$\sum_{i=1}^I F_i \left(u_i + \frac{v_i^2}{2} + gz_i \right) - \sum_{j=1}^J F_j \left(u_j + \frac{v_j^2}{2} + gz_j \right)$$

Il bilancio di energia

Ogni corrente in ingresso e in uscita esercita anche del lavoro per unità di tempo sul sistema, per effetto della



$$\dot{W} = \sum_{i=1}^I P_i A_i v_i - \sum_{j=1}^J P_j A_j v_j$$

Il bilancio di energia

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(MU) = & \dot{Q} + \dot{W}_S + \sum_{i=1}^I P_i A_i v_i - \sum_{j=1}^J P_j A_j v_j + \\ & + \sum_{i=1}^I F_i \left(u_i + \frac{v_i^2}{2} + g_i z_i \right) - \sum_{j=1}^J F_j \left(u_j + \frac{v_j^2}{2} + g_j z_j \right) \end{aligned}$$

Il bilancio di energia su sistemi chiusi

$$\frac{\partial}{\partial t}(MU) = \dot{Q} + \dot{W}_S$$

$$M \Delta U = Q + W$$

Questa equazione ha un nome prestigioso:
Primo Principio della Termodinamica

“La variazione dell’energia interna di un sistema chiuso è pari alla somma del calore e del lavoro netti entranti nel sistema”

Primo Principio della Termodinamica

$$\Delta U = Q + W$$

Il membro: **variabile di stato**. ΔU dipende solo dallo stato iniziale e finale del sistema, indipendentemente dalla trasformazione avvenuta. dU è un differenziale esatto

Il membro: **variabili di scambio**. Calore e lavoro scambiati dipendono dalla trasformazione

Il bilancio di energia su sistemi chiusi

$$M \frac{\partial}{\partial t} U = \dot{Q} + \dot{W}_S$$

Se il lavoro è dovuto all'espansione o alla compressione

$$\dot{W}_S = -P \frac{\partial}{\partial t} V = -MP \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{\rho}$$

Se la densità (o il volume specifico) è costante

$$M \frac{\partial}{\partial t} U = \dot{Q} \quad \rightarrow \quad M \Delta(U) = Q$$

Il bilancio di energia su sistemi chiusi

$$M \frac{\partial}{\partial t} U = \dot{Q} + \dot{W}_S$$

Se il lavoro è dovuto all'espansione o alla compressione

$$\dot{W}_S = -P \frac{\partial}{\partial t} V = -MP \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{\rho}$$

Se la pressione è costante

$$M \frac{\partial}{\partial t} \left(U + \frac{P}{\rho} \right) = \dot{Q} \quad \rightarrow \quad M \Delta \left(U + \frac{P}{\rho} \right) = Q$$

L'entalpia

L'entalpia è una funzione di stato definita come

$$H=U+\frac{P}{\rho}$$

In un sistema chiuso a pressione costante, in cui il lavoro è dovuto alla compressione o all'espansione

$$M\Delta H=Q$$

Per quanto riguarda l'espressione generale del bilancio di energia:

$$\frac{\partial}{\partial t}(MU)=\dot{Q}+\dot{W}_S+\sum_{i=1}^I F_i \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} + g_i z_i \right) - \sum_{j=1}^J F_j \left(h_j + \frac{v_j^2}{2} + g_j z_j \right)$$

Il calore specifico

$$C = \frac{1}{M} \frac{Q}{\Delta T}$$

rappresenta la quantità di calore che deve essere fornita ad un corpo per innalzare di un grado la sua temperatura

Il calore specifico a volume costante

Si definisce **calore specifico a volume costante** la proprietà seguente

$$C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \text{a } V \text{ costante}$$

Per una trasformazione di un sistema chiuso a volume costante

$$M\Delta U = MC_v\Delta T = Q$$

Per un gas ideale, la relazione $C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T}$ è vera per qualsiasi trasformazione (non solo a V costante)

Il calore specifico a pressione costante

Si definisce **calore specifico a pressione costante**
la proprietà seguente

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \text{ a } P \text{ costante}$$

Per una trasformazione di un sistema chiuso a pressione
costante

$$M\Delta H = MC_p\Delta T = Q$$

Per un gas ideale, la relazione $C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$ è vera per qualsiasi
trasformazione (non solo a P costante)

Il bilancio di energia su sistemi aperti

$$\frac{\partial}{\partial t}(MU) = \dot{Q} + \dot{W}_s + \sum_{i=1}^I F_i \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} + g_i z_i \right) - \sum_{j=1}^J F_j \left(h_j + \frac{v_j^2}{2} + g_j z_j \right)$$

In molti processi, i termini di energia cinetica e potenziale gravitazionale possono essere trascurati rispetto ai termini di entalpia:

$$\frac{\partial (MU)}{\partial t} = \dot{Q} + \dot{W}_s + \sum_{i=1}^I F_i h_i - \sum_{j=1}^J F_j h_j$$

Il bilancio di energia su sistemi aperti

se il sistema è a regime, l'accumulo è zero:

$$\dot{Q} + \dot{W}_s + \sum_{i=1}^I F_i h_i - \sum_{j=1}^J F_j h_j = 0$$

se nel sistema entra una sola corrente e ne esce una sola:

$$\dot{Q} + \dot{W}_s + F (h_{in} - h_{out}) = 0$$

Nei sistemi aperti, a regime, la quantità di calore e lavoro scambiata è uguale alla variazione di entalpia.

Il bilancio di energia su sistemi aperti

Il Δ sta per
“out” - “in”

$$F \Delta H = \dot{Q} + \dot{W}_s$$

Nei sistemi aperti, a regime, la quantità di calore e lavoro scambiata è uguale alla variazione di entalpia.

Attenzione a non confondere questo con il PRIMO PRINCIPIO: l'equazione

$$M \Delta U = Q + W$$

Il Δ sta per
“fine” - “inizio”

vale per sistemi chiusi che subiscono una trasformazione nel tempo (quindi non a regime)