



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1067

DATA: 09/09/2014

A P P U N T I

STUDENTE: Zago

MATERIA: Termodinamica Applic. e Trasmis. del Calore + Eserc.

Prof. Vanni

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

TERMODINAMICA

5/03/2014

• studio degli effetti dell'energia sul comportamento di un sistema

1- CONVERSIONE tra CALORE e LAVORO

CALORE \rightleftharpoons LAVORO

studio dei cicli termici \rightarrow DIRETTI (produzione di potenza meccanica o elettrica)
 \rightarrow AUMENTARE o DIMINUIRE il calore (scaldare o raffreddare)

2- CONVERSIONE tra ENERGIA CHIMICA e CALORE

\rightarrow COMBUSTIONE tra reagenti chimici

\rightarrow CALORE di REAZIONE

ENERGIA CHIMICA \rightleftharpoons CALORE

3- CONVERSIONE tra ENERGIA CHIMICA e LAVORO ELETTRICO

ENERGIA CHIMICA \rightleftharpoons LAVORO ELETTRICO

pila oppure elettrolizzatori

4- PREDIZIONE EQUILIBRI CHIMICI

stimare composizione del sistema a seguito di reazioni chimiche

5- PREDIZIONE EQUILIBRI FISICI

cioè equilibri di ripartizione tra le varie fasi

6- STIMA delle PROPRIETÀ TERMODINAMICHE

esempio H entalpia: non esiste un misuratore ma deve essere dedotto da altri dati misurabili e fare stima

GRANDEZZE $\begin{cases} \rightarrow$ EXTENSIVE \\ \rightarrow INTENSIVE

INTENSIVE \rightarrow non dipendono dalla massa del sistema ma solo dalle proprietà puntuali

EXTENSIVE \rightarrow dipendono dalla massa, sono grandezze additive: se divido il sistema in parti la grandezza è pari alla somma delle singole parti

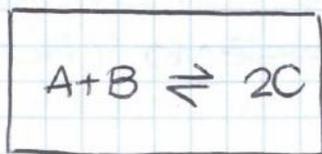
- spesso è utile trasformare grandezze EXTENSIVE in INTENSIVE:

es volume molare $\tilde{V} = V/\text{moli} = V_m$
 \rightarrow divido per moli

volume massico $\hat{V} = V/\text{massa} = V$
 \rightarrow divido per massa

STATO di EQUILIBRIO

- stato in cui il sistema si trova in condizioni di UNIFORMITÀ INTERNA cioè il valore delle variabili intensive non cambia da punto a punto con assenza di moti interni, di flussi di energia o di flussi di materia



lo stato di equilibrio si ha quando la reazione è all'equilibrio

- condizione verso cui tende spontaneamente \forall sistema ISOLATO (es termico) dopo un certo tempo
- anche un sistema chiuso può arrivare allo stato di equilibrio

- SISTEMA MONOFASE $\rightarrow P, T, \underbrace{n_1, n_2, \dots, n_n}_{\text{no moli dei componenti}}$

è un sistema totalmente definito

es bicchiere H_2O



$$\begin{cases} P = 1 \text{ bar} \\ T = 20^\circ\text{C} \\ n = 1 \text{ mole di } H_2O \text{ (18 gr)} \end{cases}$$

$$V = 18 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

$$\rho = 998 \text{ kg/m}^3$$

} sono per forza così perché derivano dalle 3 precedenti che definiscono totalmente il sistema

- SISTEMA MULTIFASE $\rightarrow \varphi$ fasi diverse

$$P, T, n^{(1)}, n_2^{(1)}, \dots, n_n^{(1)}, \dots, n_1^{(\varphi)}, \dots, n_2^{(\varphi)}, \dots, n_n^{(\varphi)}$$

• VARIABILI di STATO: P, T, n variabili che definiscono il sistema. Ci sono poi tantissime altre variabili che ^{si} definiscono dopo che è stato fissato lo stato

• FUNZIONI di STATO: $V, \mu, \rho, U, H, \dots$

ci sono equazioni matematiche che legano funzioni di stato alle variabili di stato

$$V = f(P, T, n)$$

$$H = f(P, T, n)$$

• TRASFORMAZIONE / PROCESSO: passaggio del sistema da 1 stato termodinamico ad un altro

perché a stesso V corrispondono $T \neq \rightarrow$ NON
 c'è CORRISPONDENZA UNIVOCA

invece con scelto di P, T, n c'è sempre CORRISP.
 UNIVOCA

caratterizzo completamente sia variabili intensive che estensive

REGOLA delle FASI (Gibbs)

$$V = N + f - \varphi \rightarrow \# \text{ delle fasi}$$

\downarrow
 \downarrow
 \downarrow

variabili intensive indipendenti

fattori fisici ottivi

componenti chimici

• sistema MONOCOMPONENTE e MONOFASICO ($N=1, \varphi=1$)

$$V = 1 + 2 - 1 = 2 \quad (\text{tra le variabili intensive indip. solo 2 sono libere}) \quad P, T$$

$$\tilde{V}_P = V(P, T)$$

$$\tilde{H}_P = \tilde{H}(P, T)$$

$$\hat{V} = \hat{V}(H, \hat{S}) \rightarrow \text{devo verificare se vanno bene}$$

• $N=2, \varphi=1$

$$V = 2 + 2 + 1 = 3 \quad P, T, x_1$$

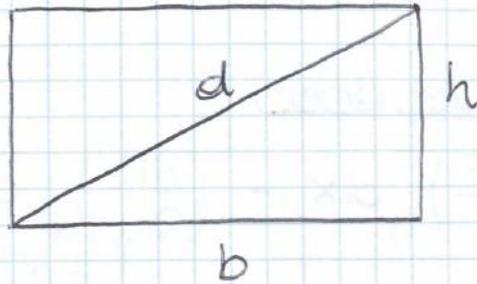
x_1 : frazione molare di un componente

EQUILIBRIO MECCANICO

• se la P nel sistema è uguale in \forall punto ho un equilibrio meccanico

CAPACITÀ TERMICA (∂P costante)

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$



1) $A = b \cdot h$

2) $A = b \cdot \sqrt{d^2 - b^2}$

$\frac{\partial A}{\partial b} = ?$ c'è ambiguità

1) $A = b \cdot h = f(b, h)$

2) $A = b \sqrt{d^2 - b^2} = g(b, d)$

} due funz. \neq
ma per semplicità

\downarrow
 $A = A(b, h)$

$A = A(b, d)$

$$\frac{\partial f(b, h)}{\partial b} = \frac{\partial A(b, h)}{\partial b} = \left(\frac{\partial A}{\partial b} \right)_h \text{ variabile 2}$$

variabile 1 \nearrow

$$\frac{\partial g(b, d)}{\partial b} = \frac{\partial A(b, d)}{\partial b} = \left(\frac{\partial A}{\partial b} \right)_d$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial b} \right)_h = h$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A}{\partial b} \right)_d &= \sqrt{d^2 - b^2} - b \frac{2b}{2\sqrt{d^2 - b^2}} = \sqrt{d^2 - b^2} - \frac{b^2}{\sqrt{d^2 - b^2}} = \\ &= \frac{d^2 - b^2 - b^2}{\sqrt{d^2 - b^2}} = \frac{d^2 - 2b^2}{\sqrt{d^2 - b^2}} \end{aligned}$$

• le derivate sono \neq ma voglio cercare di metterle in relazione senza conoscere la variabile funzionale

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \underbrace{\left(\frac{dx}{dx}\right)_z}_{=1} + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{dy}{dx}\right)_z \quad z \text{ è cost e divido per } dx$$

analogamente

$$\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x$$

se $F = z$ $\begin{cases} \rightarrow z(x, y) \\ \rightarrow z(x, z) \end{cases}$ (metto cioè z al posto di F)

$$1) \left(\frac{\partial z}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x}$$

$$2) \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \rightarrow$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = - \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = - \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1}$$

- STATO di EQUILIBRIO \rightarrow no trasferimento energia, calore materia 5/03/2014
- (P, T, n) \rightarrow VARIABILI di STATO INDIPENDENTI (conosco queste \rightarrow conosco lo stato)
- V, H, S, \dots \rightarrow FUNZIONI di STATO DIPENDENTI

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \tilde{V}}\right)_T = - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P / \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\tilde{V}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{V}}}$$

→ sapendo che

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

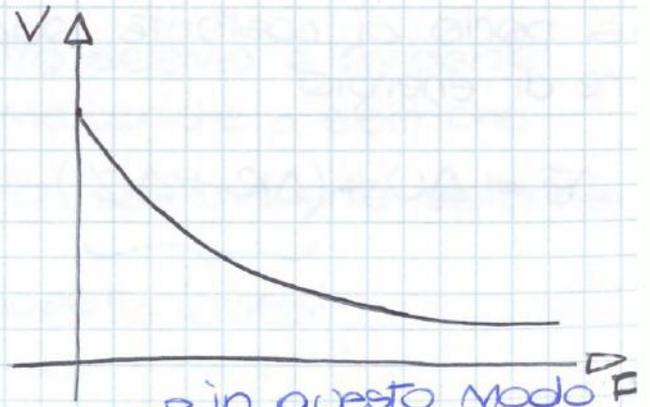
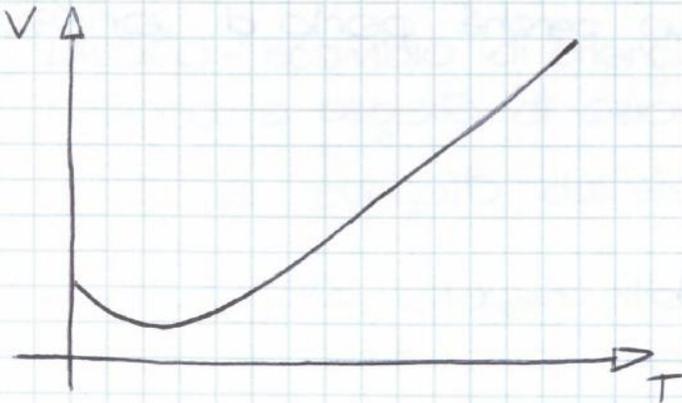
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} \left(\frac{\partial T}{\partial \tilde{V}}\right)_P \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T = -1$$

$$\parallel$$

$$\frac{1}{\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P}$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P$$



$$\alpha = \frac{1}{\tilde{V}} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P$$

con $\alpha = f(P, T)$

COEFF. ESPANSIONE
TERMICA

$$R = - \frac{1}{\tilde{V}} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T$$

con $R = R(T, P)$

COMPRESSIBILITÀ ISOTERMA

in questo modo viene > 0 dato che la derivata ha segno < 0

b) $n_i = 0$ $n_f = 100 \text{ m}$

$$\Delta E = \Delta \phi = mg(h_f - h_i) \approx 1 \cdot 10 \cdot 100 = 1 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$\text{kg m/s}^2 \text{ m}$

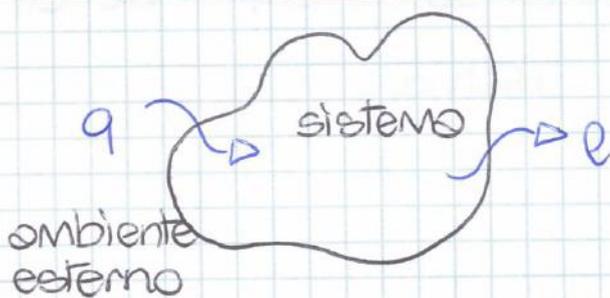
c) $T_i = 20^\circ \text{C} \rightarrow T_f = 30^\circ \text{C}$

$$\Delta E = \Delta U = m \hat{C}_v \underbrace{(T_f - T_i)}_{\Delta T} = 1 (4,2 \cdot 10^3) \cdot 10 = 42 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$\text{kg J/kg}^\circ \text{C}$

• una variazione di energia molto piccolo mi dà una variazione di energia molto grande per questo non consideriamo il contributo di ΔE e $\Delta \phi$

APPLICHO I PRINCIPIO A SISTEMA CHIUSO



sistema chiuso (maggiormente utilizzato)

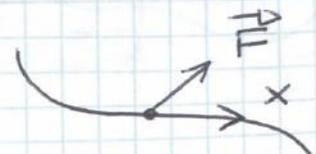
$\Delta E, \Delta \phi$ trascurabili

- 1) LAVORO - scambio di energia tra sistema e ambiente esterno o seguito di azioni meccaniche o elettriche
 $l > 0$ se eseguito dal sistema sull'ambiente esterno

(in fisico il lavoro è positivo se entra così come il calore è positivo se esce; sul $-l = w$)

- 2) CALORE - scambio di energia o seguito di differenze di temperatura tra sistema e ambiente esterno
 $q > 0$ se entrante nel sistema (convenzione)

$$dl = \vec{F} \cdot d\vec{x} \Rightarrow l = \int \vec{F} \cdot d\vec{x}$$



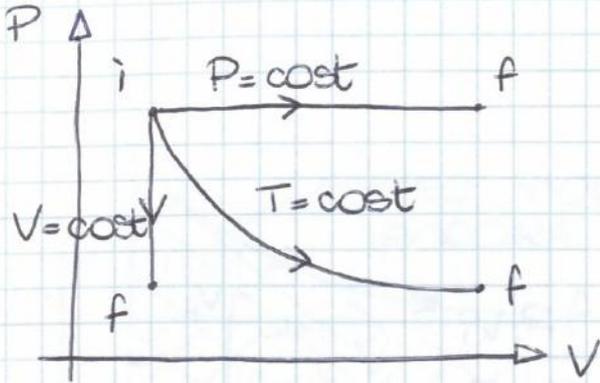
LAVORO

$dl = PdV$

vedi pag 42

7/03/2014

sistema chiuso / gas ideale



$P = \text{cost}$

$$l = \int_i^f PdV = P \int_i^f dV = P(V_f - V_i)$$



se la trasformazione è a $P = \text{cost}$ il processo è reversibile avviene cioè lentamente con il succedersi di stati di equilibrio

$PV = \text{cost} \begin{cases} \rightarrow nRT \\ \rightarrow P_i V_i \end{cases}$

$l_V = 0$

$$l_T = \int_{V_i}^{V_f} PdV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{P_i V_i}{V} dV = P_i V_i \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$PV^k = \text{cost}$

TRASFORMAZIONE POLITROPICA

con $k=0$ $\Rightarrow P = \text{cost}$

TRASFORMAZIONE ISOBARA

con $k=1$ $\Rightarrow PV = \text{cost}$

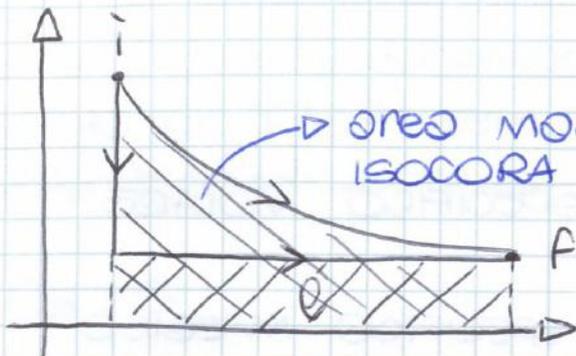
T. ISOTERMA

con $k \rightarrow \infty$ $\Rightarrow V = \text{cost}$

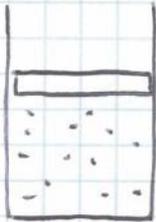
T. ISOCORA

$PV^k = P_i V_i^k \Rightarrow P = P_i V_i^k / V^k$

→ scegliere una t. irreversibile con una reversibile dà un margine d'errore molto piccolo, quindi è possibile approssimare t. irr. a t. rev



lavoro ottenuto rappre =
sentato dall'area
sottesa dalla curva



→ LAVORO dipende non solo dalla posizione iniziale e finale ma dalla trasformazione che viene applicata

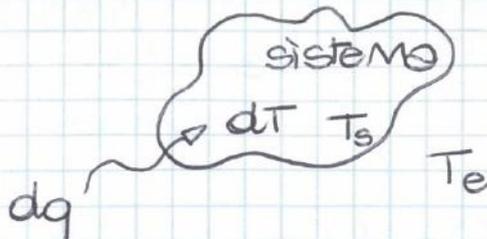
CALORE

• CALORE = grandezza data dall'aumento di T che è in grado di generare un corpo, misurato con il calorimetro

$$dq_{tr} = C_{tr} dT$$

sistema chiuso, P = cost → solo lavoro di volume;
monofase, componente costante

$$C_V = \frac{dq_V}{dT}$$

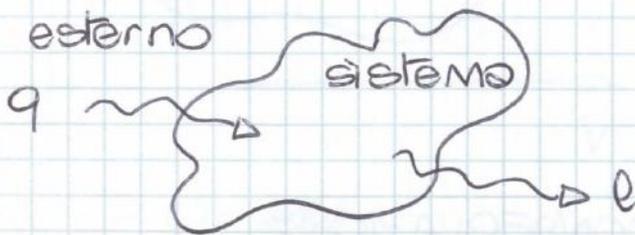


- uno transf. è estremamente lento quando la differenza di T tra l'interno e l'esterno del sistema è infinitesimo \rightarrow TRASF. REVERSIBILI

$$\begin{cases} C_P > 0 \\ C_V > 0 \end{cases}$$

- \nexists sist. con $C_P, C_V < 0$

sistema chiuso (scambio energia ma non materia con l'esterno)



\forall volta che abbiamo un sistema esso possiede un'energia che è funz. del suo stato e si conserva (I principio Term.)

$$E_f - E_i = q - l$$

ΔE che esce dal sistema : - funz. stato f , e stato i .
- si conserva

$$\Delta E = \Delta U + \Delta \Phi + \Delta K \approx \Delta U$$

$$U_f - U_i = q - l = \Delta E = \Delta U$$

$$1-2) \quad q_{1 \rightarrow 2} - \frac{e_{1 \rightarrow 2}}{\downarrow = 0} = U_2 - U_1 = 10 \text{ kJ}$$

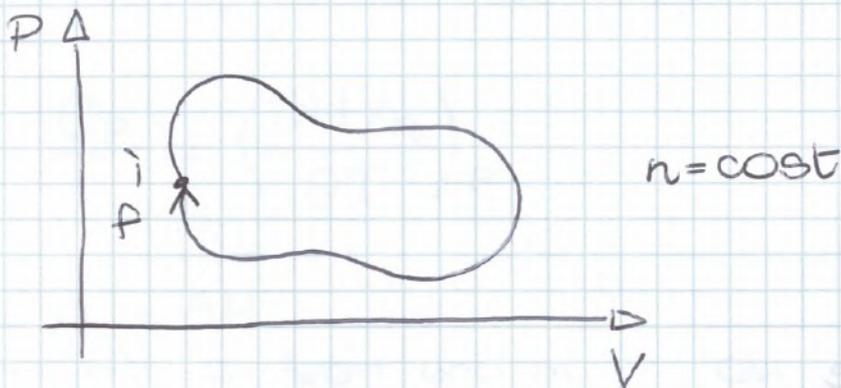
$$2-3) \quad q_{2 \rightarrow 3} - \frac{e_{2 \rightarrow 3}}{\downarrow = 0} = U_3 - U_2$$

$$\text{stato } 3 = \text{stato } 1 \quad \Rightarrow \quad q_{2 \rightarrow 3} = U_3 - U_2 = U_1 - U_2$$

$$q_{2 \rightarrow 3} = U_1 - U_2 = -q_{1 \rightarrow 2}$$

→ tutta l'energia assorbita viene ridotta

sistema chiuso



$$U_f - U_i = 0$$

$$q - e = \Delta U \quad \text{con } \Delta U = 0$$

$$\Rightarrow q = e \quad \text{calore fornito} = \text{lavoro ceduto}$$

ENTALPIA vedi pag 02

U en. interna

H entalpia

$$H = U + PV$$

- sistema chiuso
- lavoro di V
- monofase
- monocomponente

a) trasformaz. a P cost $\rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$

$$\begin{cases} dq_P = dH \\ dq_P = C_P dT \end{cases} \Rightarrow \boxed{(dH)_P = C_P dT}$$

$$C_P = \frac{dH_P}{dT}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial t}\right)_P = \tilde{C}_P$$

$$\frac{C_P}{n} = \left(\frac{\partial H/n}{\partial T}\right)_P$$

$$q_P = \Delta H$$

b) trasformaz. a V cost $\rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$

$$\begin{cases} dq_V = dU \\ dq_V = C_V dT \end{cases} \Rightarrow \boxed{(dU)_V = C_V dT}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V =$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \quad \text{vedi pag 55}$$

$$V = V(P, T)$$

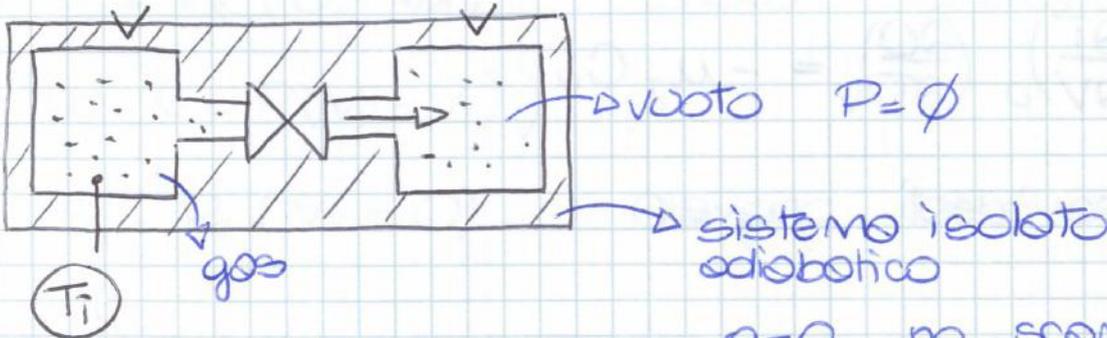
$$U = U(V, T)$$

per ottenere info su sistema servono 2 eq. ni di stato:

- VOLUMETRICA
- ALTRA

ESPERIMENTO di JOULE

$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ considero \odot T cost

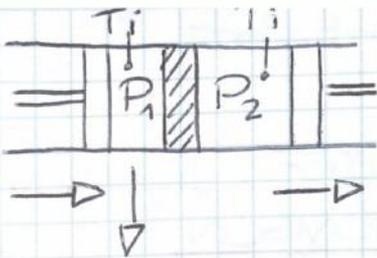


$q=0$ no scambio calore
 $l=0$

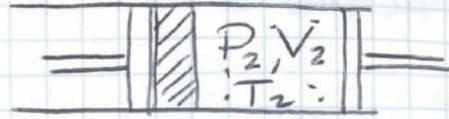
inizio : $n, T_i, V_i = V$

fine : apro valvola
 $n, T_f, V_f = 2V$

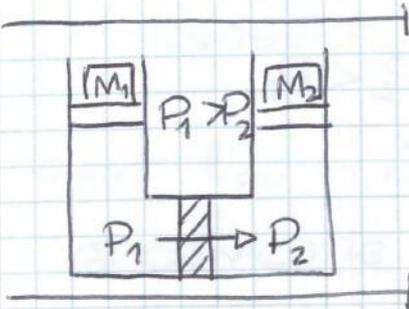
$$\frac{T_f - T_i}{V_f - V_i}$$



$P_1 = \text{cost}$
 verso V e T



P rimane cost in \forall
 compartimento mentre
 passa il gas



applico I principio:

$$q - l = \Delta U$$

$$q = 0$$

2 lavori \rightarrow ho 2 pistoni

$$l_1 = P_1 (0 - V_1) \quad \text{lavoro 1° pistone}$$

$$(\text{da: } l = P(V_f - V_i))$$

$$l_2 = P_2 (V_2 - 0) \quad \text{lavoro 2° pistone}$$

$$\Rightarrow l = P_1 (0 - V_1) + P_2 (V_2 - 0) = -P_1 V_1 + P_2 V_2$$

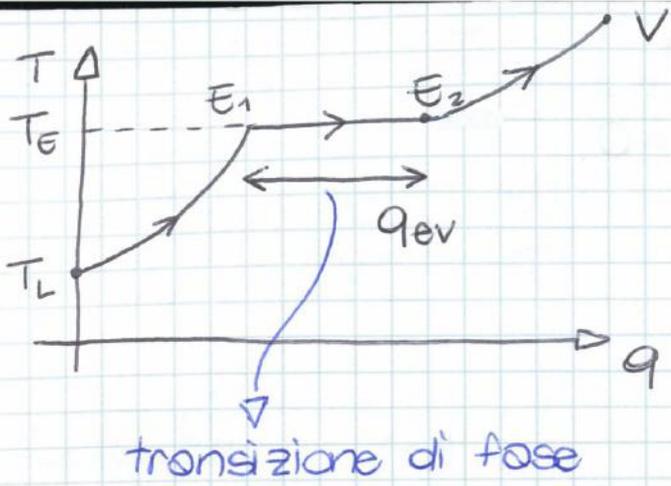
$$= -P_2 V_2 + P_1 V_1$$

$$-P_2 V_2 + P_1 V_1 = U_2 - U_1$$

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$$

$$H_1 = H_2$$

laminazione \rightarrow (throttling) trasformaz. per cui
 flusso passa per setto



- fornisco colore
- $T = \text{cost}$ finché tutto il liquido non è diventato vapore
- T aumenta

$$q_{ev} - l_{ev} = \Delta U \quad U_{V,E} - U_{L,E} + PV_{V,E} - PV_{L,E} = q_{ev}$$

$$P(V_2 - V_1) = P(V_{V,E} - V_{L,E})$$

$\hookrightarrow P = \text{cost}$
↓
↓
 vapore liquido

$$q_{ev} = (U_{V,E} + PV_{V,E}) - (U_{L,E} + PV_{L,E}) = H_{V,E} - H_{L,E}$$

gas perfetto: $\left\{ \begin{array}{l} PV = nRT \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \end{array} \right.$ vedi pag. 58

$U = U(T, V)$
 $U = U(T)$

$\rightarrow U = U(T)$
 $H = U + PV = U(T) + nRT = H(T)$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU(T)}{dT} \quad \left. \begin{array}{l} \nearrow C_V(T) \\ C_P = \frac{dH(T)}{dT} \\ \nwarrow C_P(T) \end{array} \right\} C_P - C_V = \dots$$

$$-R \frac{dV}{V} = \tilde{C}_V \frac{dT}{T} \quad \text{divido per } \tilde{C}_V$$

$$-\left(\frac{\tilde{C}_P - \tilde{C}_V}{\tilde{C}_V}\right) \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

$$\frac{\tilde{C}_P - \tilde{C}_V}{\tilde{C}_V} = \gamma - 1$$

$$-(\gamma - 1) \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

$$-(\gamma - 1) \ln \frac{V_f}{V_i} = \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{-(\gamma - 1)} = \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{-(\gamma - 1)} = \frac{T_f}{T_i} \Rightarrow \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{(\gamma - 1)} = \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Rightarrow T_f V_f^{\gamma - 1} = T_i V_i^{\gamma - 1}$$

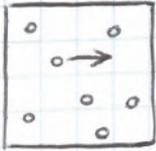
$$\frac{P_f V_f^\gamma}{nR} = \frac{P_i V_i^\gamma}{nR}$$

$$T = \frac{PV}{nR}$$

$$PV^\gamma = \text{cost}$$

$$TV^{\gamma - 1} = \text{cost}$$

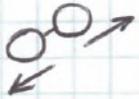
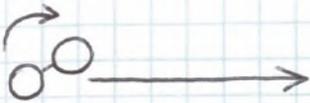
~ TRASF. POLITROPICA



† componente del sistema possiede un'energia cinetica:

- TRASLAZIONE
- ROTAZIONE (solo molecole formate da più atomi)
- VIBRAZIONE

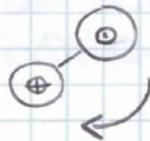
vedi pag 67



$$\tilde{U}_{tr} \approx \frac{3}{2} RT$$

\tilde{U}_{rot}	→ \emptyset	per molecole monatomiche	}	per qualche decina di Kelvin
	→ RT	per molecole lineari* es CO_2 (H_2O NO!)		
	→ $\frac{3}{2} RT$	per molecole non lineari		

* 2 gradi di libertà



$U_{vibr} = ?$ difficile stabilire una soluzione semplice

- Molecole monatomiche \emptyset
- Molecole biatomiche leggere ($N_2, O_2 \dots$) solo ad una certa T componente vibrazionale $T < 300-1000^\circ$

- aumentando P del gas l'effetto delle forze intermolecolari è importante diminuisce la distanza

$$\frac{U_{\text{interm}}}{U_{\text{tr}}} = \frac{1}{1000} - \frac{1}{100} \quad P \approx 1 \text{ bar}$$

$$\frac{U_{\text{interm}}}{U_{\text{tr}}} = \frac{1}{3} - \frac{1}{2} \quad P \approx 50 \text{ bar}$$

$$E = U + K + \emptyset \approx U$$

$$q - l = \Delta U \quad \text{sist. chiuso}$$

II PRINCIPIO della TERMODINAMICA

S entropia, variabile estensiva, funzione di stato del sistema, trasformazione infinitesimale

$$dS = \frac{dq}{T} + dS_g$$

$\underbrace{\quad}_{dS_e} \rightarrow T$ assoluta del punto in cui il calore è fornito
 $\underbrace{\quad}_{dS_i}$

con $dS_g = 0$ per le trasformaz. REVERSIBILI*
 $dS_g > 0$ per le trasformaz. REALI

* processo molto lento per cui il sist. è sempre in una condizione di EQUILIBRIO

trasformazione finita

$$\int_i^f dS = \int_i^f \frac{dq}{T} + \int_i^f dS_g$$

TRASFORMAZ. REVERSIBILE

$$dq = Tds$$

$$dl_v = PdV \quad \text{volume}$$

$$dl_e = Edq \quad \text{lavoro elettrico} \quad (dq = \text{carica inf.})$$

$$dl_a = \sigma dA$$

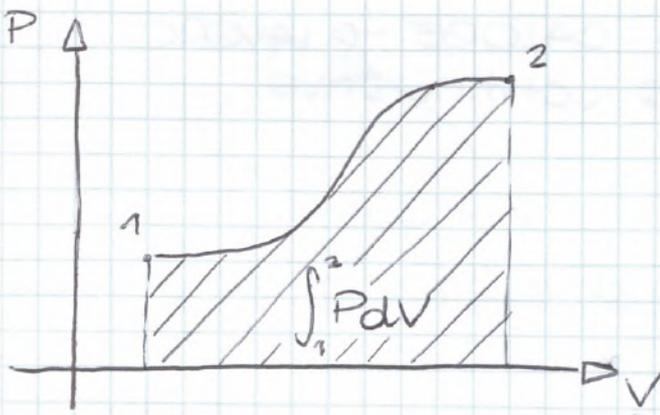
$$dl_f = Fdx$$

$$dl_c = Cd\theta \quad \text{coppio}$$

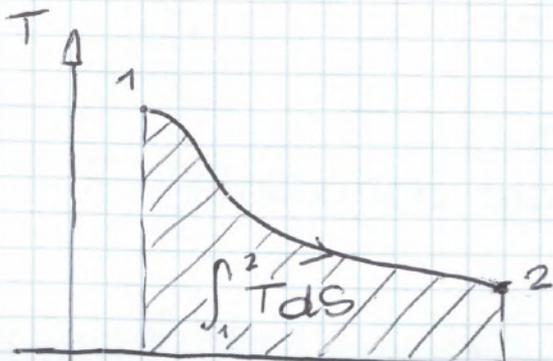
- tutte espressioni del lavoro in cui è pari al prodotto di una grandezza intensiva per il differenziale di una grandezza estensiva

$$dl = X dY$$

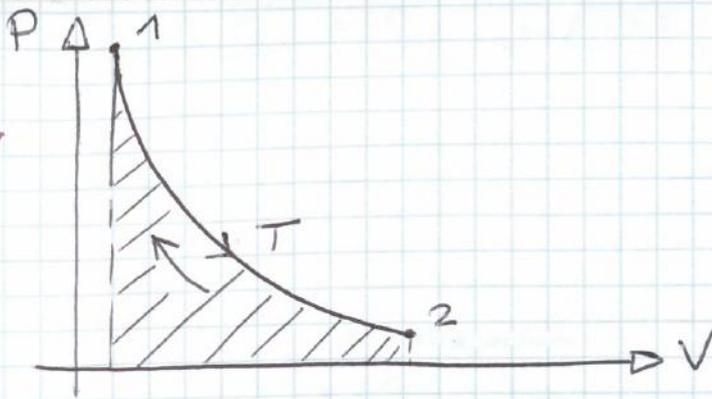
\uparrow intensivo \nwarrow estensivo



$$e = \int_1^2 P dV$$



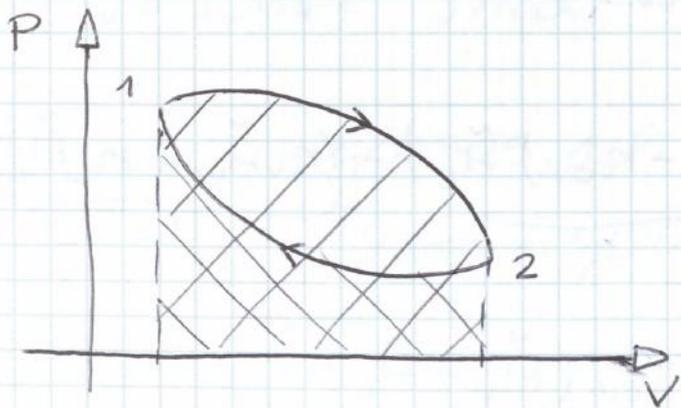
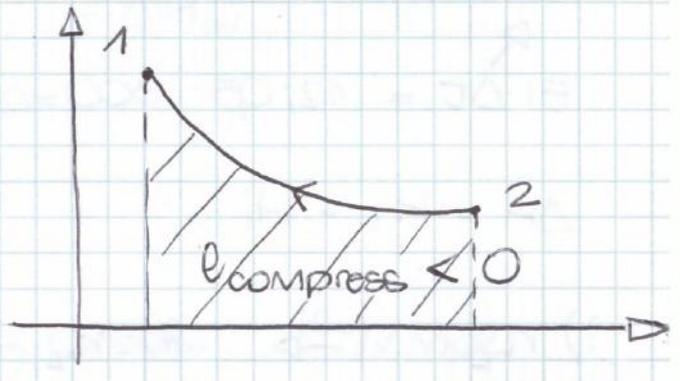
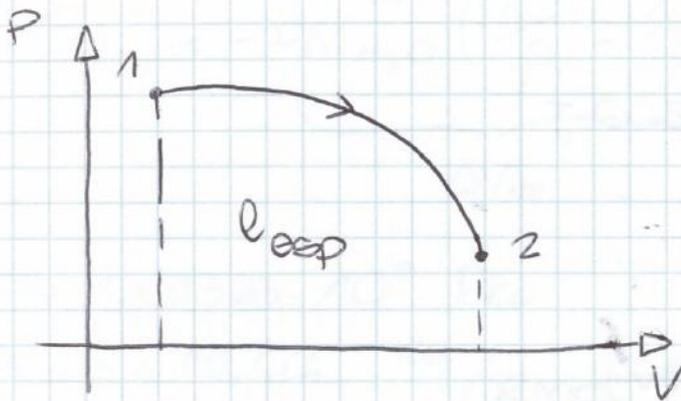
$$q = \int_1^2 T ds$$



se il sistema è reversibile
non ho ottenuto nulla
il lavoro nella fase di es-
pansione = fase di
compressione

$$q - l = \Delta U = U_2 - U_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad l = q$$

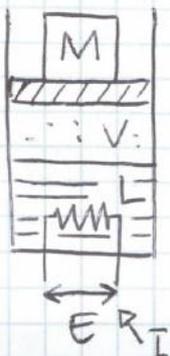
- per costruire una macchina termica non posso operare ad un' unico T



MACCHINA TERMICA :

- necessario un modo di operare CICLICO
- intervallo di T no ISOTERMA

ESERCIZIO



$$\begin{cases} m_{ev} = 0,798 \text{ g} \\ \Delta t = 300 \text{ s} \end{cases}$$

$$M_{H_2O} = 18,02 \text{ kg/kmol}$$

$$\begin{cases} \rho_L = 957,9 \text{ kg/m}^3 \\ \rho_v = 0,5373 \text{ kg/m}^3 \end{cases}$$

$$\Delta \tilde{H}_{ev} = \frac{q_p M_{H_2O}}{m_{ev}} = \frac{1800 \cdot 18,02}{0,798} = 40647 \text{ J/mole}$$

$$q - l = \Delta U$$

$$\Delta \tilde{H}_{ev} = \Delta \tilde{U}_{ev} + P \Delta \tilde{V}_{ev}$$

$$\Delta \tilde{U}_{ev} = \Delta \tilde{H}_{ev} - P(\tilde{V}_v - \tilde{V}_L)$$

$$\tilde{V}_v = M_{H_2O} \tilde{V}_v = M_{H_2O} \cdot \frac{1}{\rho_v}$$

$$\tilde{V}_L = M_{H_2O} / \rho_L$$

$$\Delta \tilde{U}_{ev} = \underbrace{-P M_{H_2O} \left(\frac{1}{\rho_v} - \frac{1}{\rho_L} \right)}_{\Delta V_{ev}} + \Delta \tilde{H}_{ev}$$

$$P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$M_{H_2O} = 18,02 \text{ kg/kmole} = 0,01802 \text{ kg/mole}$$

$$\Delta H_{ev} = 40647 \text{ J/mole}$$

$$\Rightarrow \Delta \tilde{U}_{ev} = -1,01325 \cdot 10^5 \cdot 0,01802 \cdot \left(\frac{1}{953,73} - \frac{1}{957,9} \right) + 40467 = 37251 \text{ J/mole}$$

ESERCIZIO

1 mole di CaCO_3 $n=1$

$T = 25^\circ \text{C}$

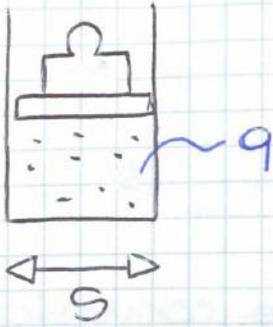
calcite \rightarrow aragonite

$P = 1 \text{ bar}$

$\Delta U = +210 \text{ kJ}$

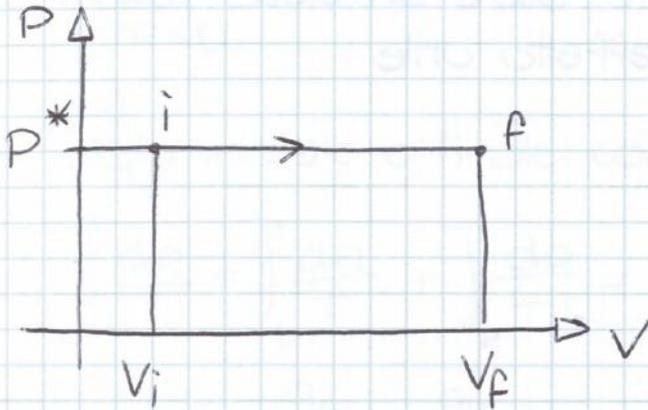
* 5/03/2014

gas perfetto



espansione a $P = \text{cost}$

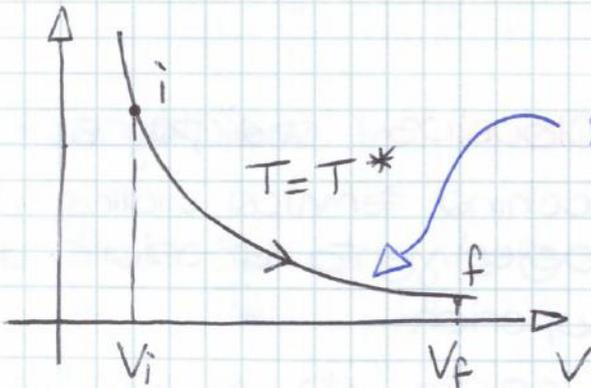
$P_S = mg$



affinche $P = \text{cost}$
aumento T

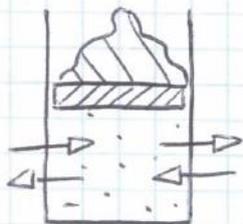
$$l = \int_{V_i}^{V_f} P dV = P \int_{V_i}^{V_f} dV = P(V_f - V_i)$$

espansione a $T = \text{cost}$

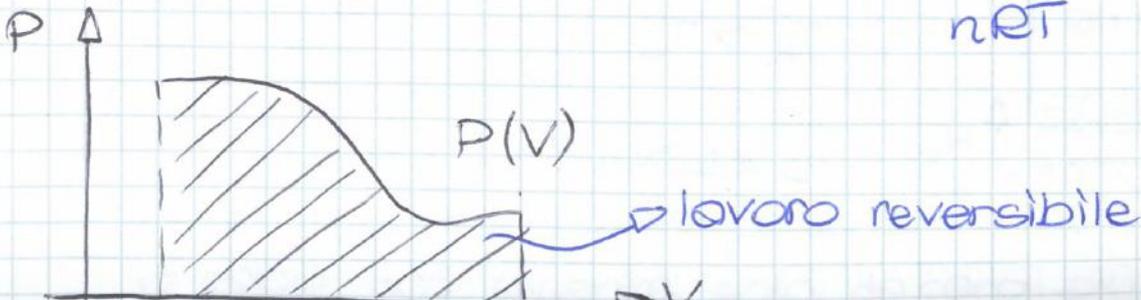


$P = \frac{P_i V_i}{V}$

$PV = \text{cost} = P_i V_i$



$$l = \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{P_i V_i}{V} dV = P_i V_i \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = \underbrace{P_i V_i}_{nRT} \ln \frac{V_f}{V_i}$$



① $q - \ell = \Delta U$ (I principio)
 $\swarrow \Delta = 0 \quad \searrow \Delta = 0$
 $\Delta q_L - q_H$

$$q_L - q_H = 0 \Rightarrow q_L = q_H *$$

② $\Delta S = \int \frac{dq}{T} + S_g = \frac{q_L}{T_L} - \frac{q_H}{T_H} + S_g$
 $\swarrow \Delta = 0$

↓
 stato iniziale e finale coincidono

$$\int \frac{dq}{T} = \int_L \frac{dq}{T} + \int_H \frac{dq}{T} = \frac{1}{T_L} \int_L dq + \frac{1}{T_H} \int dq =$$

$$= \frac{q_L}{T_L} - \frac{q_H}{T_H}$$

* sostituisco in

$$\frac{q_L}{T_L} - \frac{q_H}{T_H} + S_g = 0 \Rightarrow q_L \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} \right) + S_g = 0$$

$$\Rightarrow S_g = + q_L \left(\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_L} \right) > 0$$

ma ho supposto $T_H > T_L$

quindi $\frac{1}{T_H} < \frac{1}{T_L}$

⇓
 < 0

⇒ in coerenza col II principio $q_L < 0$: la direzione di q_L deve essere opposta ; cioè lo scambio di calore può avvenire solo da corpi più caldi o f

$$\textcircled{\text{I}} \quad \underbrace{q_H - q_L}_{q_H - q_L} = \underbrace{\Delta U}_{\Delta = 0} = 0 \quad \Rightarrow \quad q_H - q_L = e^*$$

$$\textcircled{\text{II}} \quad \Delta S = \int_{\Delta = 0} \frac{dq}{T} + S_g = \frac{q_H}{T_H} - \frac{q_L}{T_L} + S_g = 0$$

$$* \quad q_L = q_H - e$$

$$\frac{q_H}{T_H} - \frac{q_H}{T_L} + \frac{e}{T_L} + S_g = 0 \quad \text{moltiplico per } T_L$$

$$\frac{q_H}{T_H} T_L - q_H + e + S_g T_L = 0 \quad \text{risolvo rispetto a } e$$

$$e = q_H \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) - T_L S_g$$

reversibile

$$S_g = 0$$

$$e = q_H \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right)$$

↑
calore fornito

$$\eta = \frac{\text{lavoro sviluppato}}{\text{calore fornito}}$$

con η : rendimento

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} < 1$$

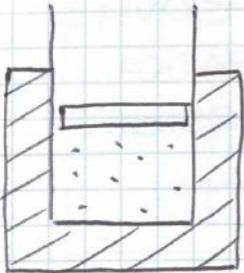
quanto più T_L e T_H sono vicini tanto più il rendimento della macchina è basso

• per far lavorare bene una macchina bisogna che T_H

$$l_{AB} = nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A} \quad * \quad q_H = l_{AB}$$

• da B a C trasformazione adiabatica reversibile con diminuzione di T da T_H a T_L

trasformaz. adiabatica B → C



$$q_{BC} = 0$$

$$q_{BC} - l_{BC} = \Delta U_{BC} \quad (\text{I principio})$$

$$\rightarrow l_{BC} = 0$$

$$U_C - U_B = ?$$

$U(T)$ (per gas ideale U è funz. di T)

$$C_V = \frac{dU(T)}{dT}$$

$$U(T_H) - U(T_L) = \underbrace{C_V}_{n\tilde{C}_V} (T_L - T_H)$$

$$-l_{BC} = \Delta U_{BC} = U_C - U_B = n\tilde{C}_V (T_C - T_B) = n\tilde{C}_V (T_L - T_H)$$

$$l_{BC} = n\tilde{C}_V (T_H - T_L) \quad q_{BC} = 0$$

compressione a T cost T_L C → D

$$l_{CD} = nRT_L \ln \frac{V_D}{V_C} \quad * \quad q_L = -l_{CD}$$

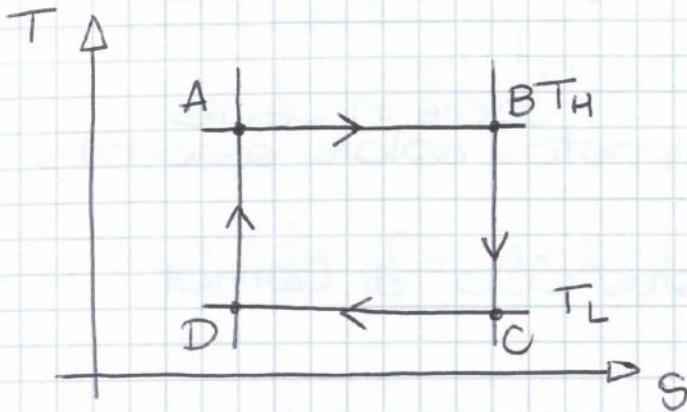
compressione adiabatica D → A

$$l_{DA} = n\tilde{C}_V (T_L - T_H) \quad q_{DA} = 0$$

$$q_H = nR \ln \frac{V_B}{V_A} T_H$$

$$\eta = \frac{e}{q_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

ricavato utilizzando il I principio



riporto il diagramma P-V in T-S

→ considero B → C e applico II principio ad un tratto infinitesimo

$$dS = \frac{dq}{T} + dS_g$$

$\leftarrow \triangleright = 0$ $\leftarrow \triangleright = 0$

$T_{\text{termodinamico}} = T_{\text{gas ideale}}$

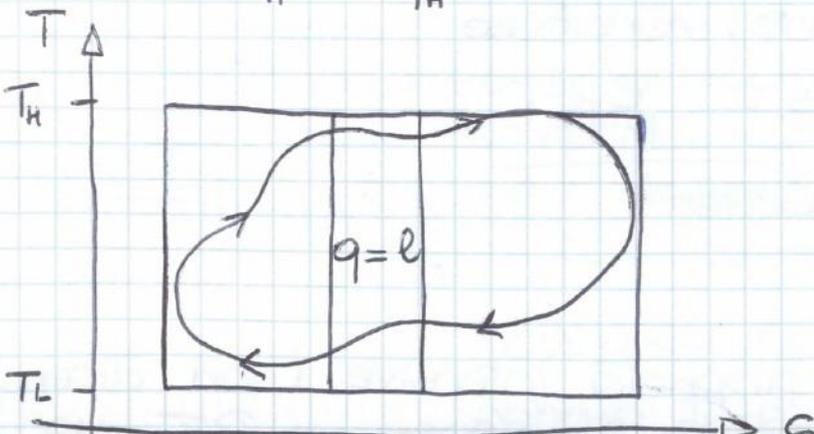
$$dS = 0$$

$$S = \text{cost}$$

• η rappresenta rendimento massimo

14/03/2014

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} = \frac{e}{q_H}$$



considero un ciclo termodinamico qualunque e lo controllo con un ciclo di Carnot

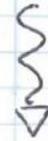
solo 2

es

$$\tilde{V} = \tilde{V}(P, T)$$

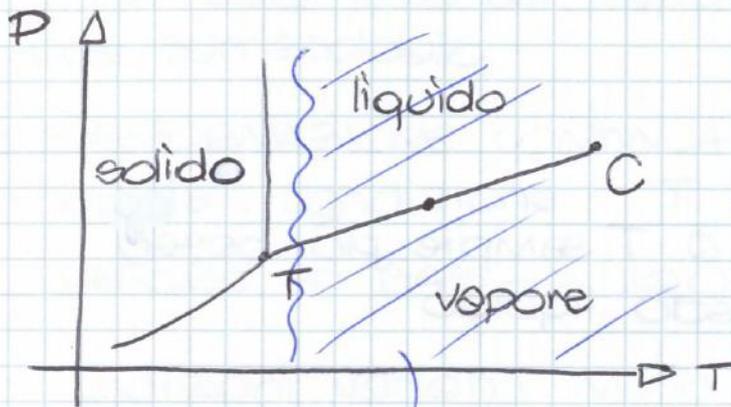
$$\tilde{H} = \tilde{H}(P, T)$$

PROPRIETÀ INTENSIVE
 → 2 VARIABILI



$$V(n, P, T) = n \cdot \tilde{V}(P, T) \quad \text{PROPRIETÀ ESTENSIVE}$$

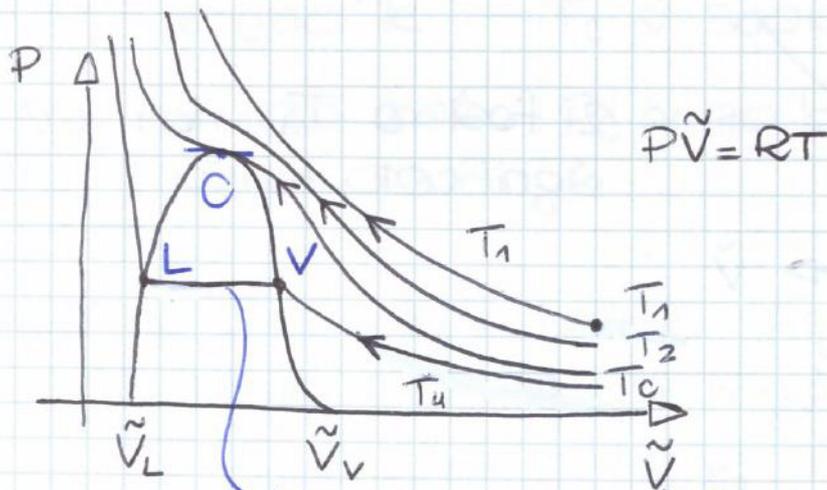
$$v = N + F - \varphi = 1 + 2 - 1 = 2$$



su linee → 1 variabile libera

in T → 0 variabili libere

comportamento FLUIDO



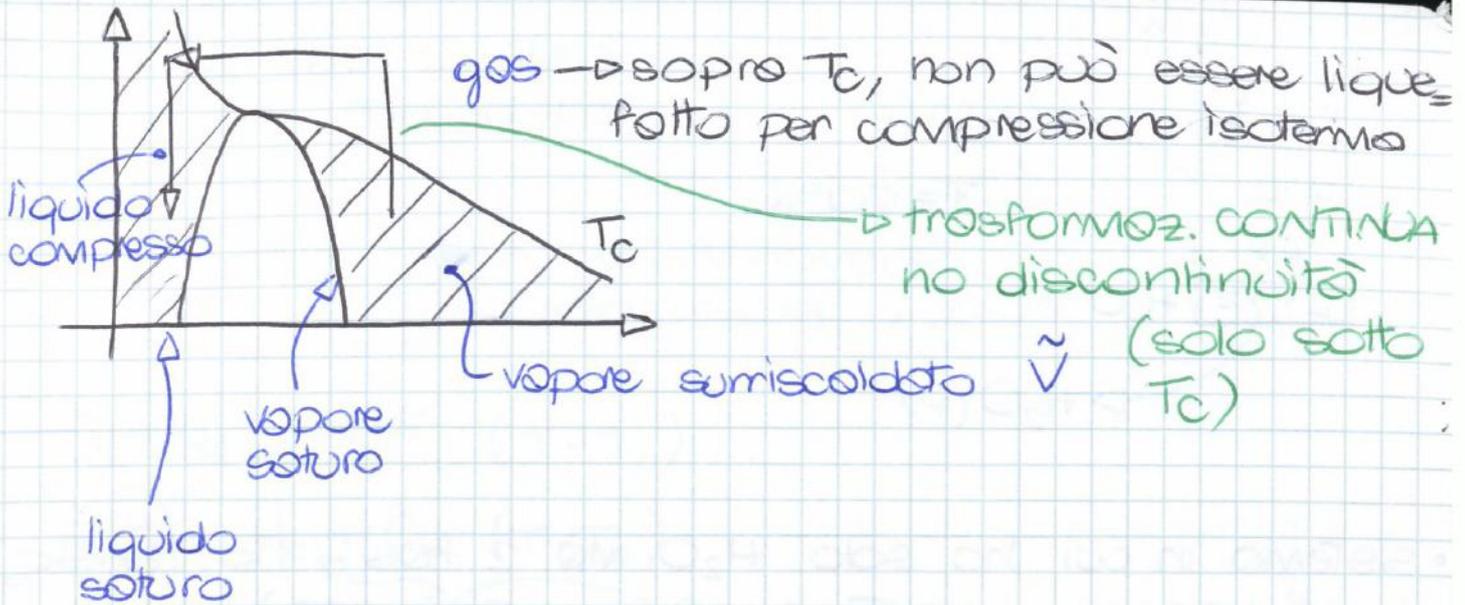
T_c ha tangente orizzontale in un punto preciso C

compresenza di liquido e vapore

comprimo mantenendo T cost
 → il sistema può scambiare calore con esterno

COMPRESSIONE ISOTERMA

abbasso T → aumento P → diminuisce V



- a dx della linea del vapore saturo c'è zona del vapore surriscaldato

- TRASFORMAZIONE CONTINUA tipico di sostanze liquide, condizione: $T > T_c$

VAPORE \rightarrow GAS \rightarrow LIQUIDO

- condizioni variano molto dalla sostanza ma diagramma qualitativo identico

$$T_c \approx 650 \text{ K} \quad T_c \approx 300 \text{ K}$$

$$P_c \approx 220 \text{ bar} \quad P_c \approx 70 \text{ bar}$$

H_2O

- se ho una sola sostanza fissata una T ho un solo valore di P in cui ho compresenza di L e V

\hookrightarrow TENSIONE di VAPORE

- se ho più sostanze ho compresenza di L e V a qualsiasi T e P

$$d\tilde{H} = \tilde{C}_p dT \Rightarrow \tilde{H}_2(T_2) - \tilde{H}_1(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_p dT$$

$$\approx \tilde{C}_p (T_2 - T_1)$$

posso fissare arbitrariamente

T_0 U_0 H_0 solo uno dei 2 valori

$$\tilde{U}(T) \approx U_0 + \tilde{C}_v (T - T_0)$$

$$\tilde{H}(T) \approx \tilde{H}_0 + \tilde{C}_p (T - T_0)$$

$$\tilde{H}_0 = \tilde{U}_0 + P_0 \tilde{V}_0 = \tilde{U}_0 + RT_0$$

* $H = U + PV$

trascurabile nelle fasi condensate

$$\Rightarrow H \approx U$$

1^a approssimazione

$$\tilde{U}(T, \tilde{V})$$

• liquido/solido incompressibile \rightarrow all'aumentare di P
 V non varia

$$\Rightarrow \tilde{U}(T) = \tilde{H}(T)$$

2^a approssimazione

$$d\tilde{H} = \tilde{C}_p dT$$

$$\tilde{H}_2(T_2) - \tilde{H}_1(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_p dT \approx \tilde{C}_p (T_2 - T_1)$$

$$q - l = \Delta U$$

$$dq - dl = \Delta U$$

$$\begin{cases} dq = 0 \\ dl = PdV \\ dU = C_V dT \end{cases}$$

no scambio di calore con esterno

$$\tilde{C}_p = \frac{5}{2} R$$

$$\tilde{C}_v = \frac{3}{2} R$$

→ 2 OPZIONI:

$$1) \Delta U = \tilde{C}_v \Delta T = n \tilde{C}_v (T_2 - T_1)$$

da calcolare con: $- PV^\gamma = \text{cost}$
 $- PV = nRT$

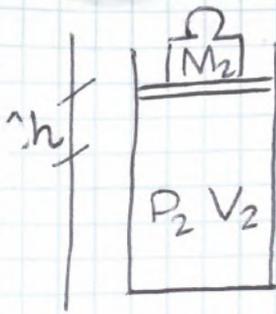
$$\text{con } \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v} = 5/3$$

$$2) dl = PdV \Rightarrow l = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

vario col volume con: $PV^\gamma = \text{cost}$

$$P_1 V_1^\gamma = PV^\gamma \Rightarrow P = \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}$$

$$l = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = P_1 V_1^\gamma \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2}$$



$$t = t_1$$

$$F_{\text{ext}} = M_2 g = P_2 S$$

1° principio

$$\Delta E_{\text{GAS}} \approx \Delta U = q - l_{\text{irrev}}$$

$\Delta = 0$

$$dl = PdV$$

non so con che legge vario

$$l_{\text{irrev}} = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

$$\Delta E_{\text{GAS}} + \Delta E_{\text{PISTONE}} = 0$$

PRINCIPIO CONSERVAZ. ENERGIA

$$\Delta E_{\text{PISTONE}} = \underbrace{\Delta U_{\text{PISTONE}}}_{\Delta = 0} + \Delta \phi_{\text{PISTONE}} + \underbrace{\Delta k_{\text{PISTONE}}}_{\Delta = 0}$$

trascurabile

$$\Delta E_{\text{PISTONE}} \approx \Delta \phi_{\text{PISTONE}} = M_2 g \Delta H = P_2 S \Delta H = P_2 \Delta V$$

ΔV

$$l_{\text{irrev}} = -\Delta E_{\text{GAS}} = \Delta E_{\text{PISTONE}} = P_2 \Delta V = 31,915 \text{ kJ}$$

do es

① $\rightarrow 1 - 0,5 = 0,5 l$

$$\Delta S_{p.s} = \frac{\Delta H_{p.s.}}{T_{p.s}}$$

3) RISCALDAMENTO a $P = \text{cost}$

$$T: T_1 \rightarrow T_2$$

ΔS

→ considero trasformaz. reversibile

$$C_p dT = dq_p = T dS$$

$$\rightarrow \int_1^2 dS = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

(se $C_p = \text{cost}$)

**VALUTAZIONE di ΔS nei GAS IDEALI e nelle SOSTANZE
CONDENSATE tra due STATI GENERICI**

GAS IDEALE

$$(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_2) \quad (1)$$

- sempre trasformazione reversibile
- solo lavoro di volume
- n moli

$$dq - dL = dU$$

$$\begin{array}{ccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ T dS - PdV & = & C_v dT \end{array} \quad \text{per un gas ideale}$$

SOSTANZE CONDENSATE INCOMPRESSIBILI

$$dq - dl = dU$$

$$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$Tds - PdV = C_p dT$$

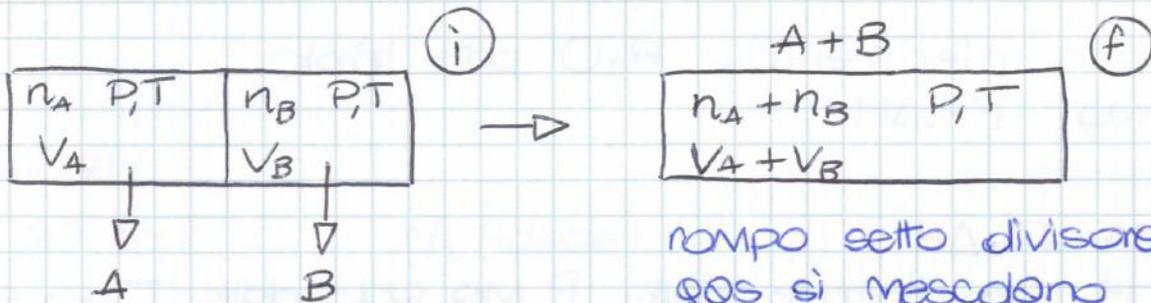
$\Delta \approx 0$ (variazione di volume trascurabile)

$$\int ds = \int \frac{C_p}{T} dT$$

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

MISCELAZIONE di GAS IDEALI

- P, T costanti
- sistema chiuso



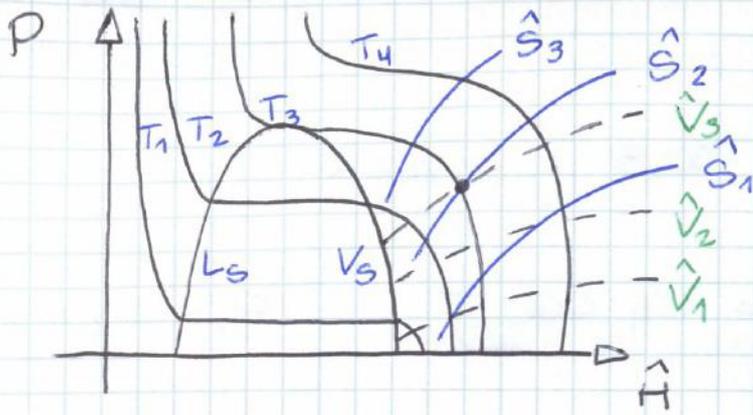
nonno sotto divisore: i due gas si mescolano (anche se i gas ideali si comportano come se l'altro non esistesse)

→ l'unico caso che varia è che il gas A occupi un volume più grande (analogamente il gas B), agisce su ΔS

$$\Delta S = \tilde{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

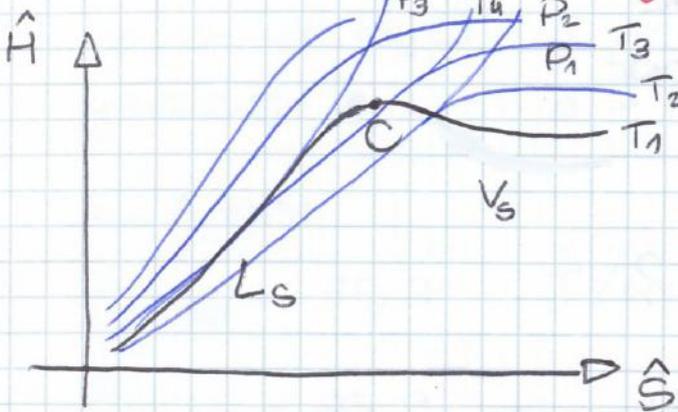
$$\frac{\Delta S}{n_A + n_B} = - \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right) R \ln \left(\frac{V_A}{V_A + V_B} \right) - \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right) R \ln \left(\frac{V_B}{V_A + V_B} \right)$$



$$P, \hat{H} \rightarrow T, \hat{S}, \hat{V}$$

$$P, T \rightarrow \hat{V}, \hat{S}, \hat{H}$$

DIAGRAMMA $\hat{H}-\hat{S}$ (diagramma di Mollier)



ESERCIZI

① $n = 20 \text{ mol}$ N_2 (ideale)

$P_i = 1 \text{ bar}$

$P_f = 2P_i = 2 \text{ bar}$

$T_i = 250 \text{ K}$

$q = ?$

$\tilde{C}_{P, N_2} = 29,1 \text{ J/mol K}$

serbatoio
rigido
 N_2

inizio $\frac{P_i V_i = nRT_i}{2P_i(V_i)}$

fine $\frac{nRT_f}{nRT_f}$

$$\frac{1}{2} = \frac{T_i}{T_f} \Rightarrow T_f = 2T_i = 500 \text{ K}$$

$T_f = 500 \text{ K}$

$$\Delta U = 2 \cdot (300 - 230) = 140 \text{ kJ}$$

$$\hat{U}_i = \hat{H}_i - P_i \hat{V}_i = \frac{260 \cdot 10^3}{\text{J}} - 10^6 \cdot \frac{0,03}{\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{kg}} = 230 \text{ kJ/kg}$$

$$\hat{U}_f = \hat{H}_f - P_f \hat{V}_f = 300 \text{ kJ/kg}$$

$$\textcircled{3} \Delta \tilde{H} = ?$$

vapor d' H_2O a 105°C

ghiaccio a -5°C

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$\tilde{C}_{p, \text{sd}} = 37,7 \text{ J/molK}$$

$$\tilde{C}_{p, \text{liq}} = 75,3 \text{ J/molK} \quad \sim \quad \Delta \tilde{H}_{\text{fus}} = 1,436 \text{ kcal/mol } (0^\circ \text{C})$$

$$\tilde{C}_{p, \text{vap}} = 37,7 \text{ J/molK} \quad \sim \quad \Delta \tilde{H}_{\text{ev}} = 9,717 \text{ kcal/mol } (100^\circ \text{C})$$

1) ghiaccio a -5°C

2) // a 0°C

3) liquido a 0°C

4) // a 100°C

5) vapore a 100°C

6) // // 105°C

$$\tilde{H}_6 - \tilde{H}_1 = ?$$

$$\tilde{H}_6 - \tilde{H}_1 = \tilde{H}_6 - \tilde{H}_5 + \tilde{H}_5 - \tilde{H}_4 + \tilde{H}_4 - \tilde{H}_3 + \tilde{H}_3 - \tilde{H}_2 + \tilde{H}_2 - \tilde{H}_1$$

$$\tilde{H}_2 - \tilde{H}_1 = q_p = \tilde{C}_{p, \text{sd}} (T_2 - T_1) = 37,7 \cdot 5 = 188,5 \text{ J}$$

$$\tilde{H}_3 - \tilde{H}_2 = \Delta \tilde{H}_{\text{fus}} = 1,436 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 6008,2 \text{ J/mol}$$

CONDIZIONE di EQUILIBRIO TERMODINAMICO (II) 19/03/2014

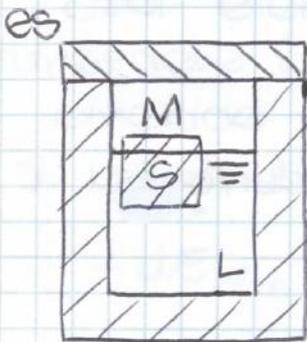
- sistema isolato
- II principio

$$dS = \frac{dq}{T} + dS_{gen} \quad \text{(per trasformaz. infinitesimo)}$$

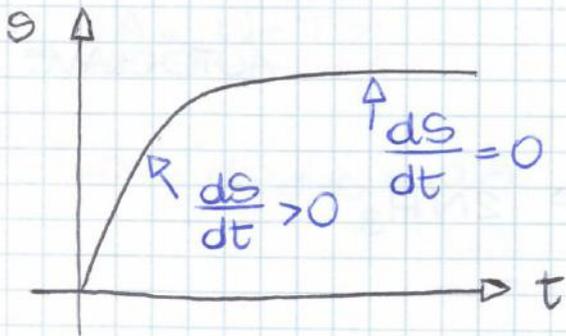
\downarrow
 $d=0$

$$\Rightarrow dS = dS_{gen} \begin{cases} > 0 \\ < 0 \\ = 0 \end{cases} \begin{array}{l} \text{nelle trasformaz. reali (naturali)} \\ \text{mai!} \\ \text{nelle trasformaz. reversibili} \end{array}$$

$dS > 0$ transf. naturale } sist. isolato
 $dS = 0$ equilibrio



THERMOS \rightarrow sistema isolato con H_2O liquido in cui aggiungo cubetto di ghiaccio che si scioglie all'interno



\forall variazione di proprietà nel sistema comporta un aumento di S fino al raggiungimento di un equilibrio
 ↳ CONDIZIONE STAZIONARIA

EQUILIBRIO $\Rightarrow S = \text{MAX}$
 (sist. isolato)

- m_d : massa cubetto ghiaccio ^{disciolto} lo prendo come coordinata di reazione, indice dell'avanzamento della trasformazione
- M : massa cubetto iniziale
- $0 \leq m_{\text{disciolto}} \leq M_{\text{cubetto}}$

- sistema chiuso, isolermo (più comuni)
- lavoro solo di volume

$$I) dq - dl_{rev} = dU \quad dl = PdV$$

$$II) dS = \frac{dq}{T} + dS_g \Rightarrow dq = TdS - TdS_g$$

$$dU = TdS - TdS_g - PdV$$

$$dE_{diss} = TdS_g = \begin{cases} > 0 & \text{naturale} \\ = 0 & \text{revers.} \end{cases}$$

$$dE_{diss} = -(dU - TdS + PdV) \quad \begin{cases} > 0 & \text{naturali} \\ = 0 & \text{revers.} \end{cases}$$

o) transf. ISOTERMA e ISOCORA (T, V cost)

$$-dE_{diss} = (dU - TdS + PdV) = dU - d(TS) = d(U - TS)$$

$\leftarrow \Delta = 0$

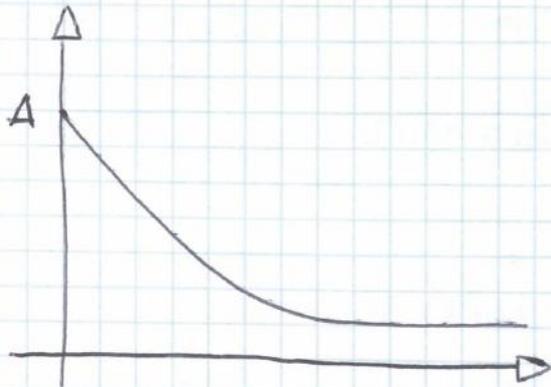
$$A = U - TS$$

ENERGIA LIBERA HELMHOLTZ

Vedi pag. 112

$$\Rightarrow -dE_{diss} = dA$$

$$dA = \begin{cases} < 0 & \text{naturale} \\ = 0 & \text{equilibrio} \end{cases}$$



condizione di equilibrio è quando S è minimo perché per trasformazioni naturali dA deve essere < 0

→ altri sistemi con lavoro \neq lavoro di volume

$$d\ell = PdV + d\ell^*$$

- sistema chiuso

- T, V costante

$$I) dU = dq - d\ell^* - PdV$$

$\rightarrow = 0$

$$II) TdS = dq + \underbrace{TdS_g}_{dE_{diss}}$$

$$dq = TdS - dE_{diss}$$

$$\Rightarrow dU = TdS - dE_{diss} - d\ell^*$$

$$d\ell^* = \underbrace{-(dU - TdS)} - dE_{diss} =$$

$$= -dA - dE_{diss}$$

1) transf. reversibile $d\ell_{rev}^* = -dA \Rightarrow \ell_{rev}^* = -\Delta A$

2) transf. reale $d\ell^* = -dA - dE_{diss} \Rightarrow$

$$\Rightarrow \ell_{rev}^* = -\Delta A - E_{diss}$$

$$d\ell^* < d\ell_{rev}^*$$

in ① il lavoro massimo è dato dalla variazione dell'energia libera T, V cost

$$\ell_{rev}^* = \ell_{max}^* = -\Delta A$$

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP$$

$$\underbrace{TdS - PdV}$$

$$dA = dU - TdS - SdT = -PdV - SdT$$

$$dG = dH - TdS - SdT = \underbrace{VdP} - SdT$$

<u>Gibbs</u>	{	$dU = TdS - PdV$	$H = U + PV$
		$dH = TdS + VdP$	$A = U - TS$
		$dA = -SdT - PdV$	$G = H - TS$
		$dG = -SdT + VdP$	

$$dU(S, V) = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}_{T} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{-P} dV$$

$$dH(S, P) = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P}_{T} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S}_{V} dP$$

$$dA(T, V) = \underbrace{\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V}_{-S} dT - \underbrace{\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T}_{-P} dV$$

$$dG(T, P) = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T}_{V} dP$$

RELAZIONI di MAXWELL

vedi pag 118

21/03/2014

- sist. chiuso
- composizione costante

$$\begin{cases} dU = Tds - PdV \\ dH = Tds + VdP \\ dA = -SdT - PdV \\ dG = -SdT - VdP \end{cases}$$

$$dU = T ds - P dV$$

$$dU(s, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_V ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_s dV$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U(s, V)}{\partial s} \right) = \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial U(s, V)}{\partial V} \right)$$

do: $\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}$

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_s = - \left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_V}$$

1° RELAZIONE di MAXWELL
(dU)

do: $dZ = Mdx + Ndy$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial s} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s}$$

2° RELAZIONE di MAXWELL
(dH)

$$\boxed{- \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}$$

3° " " "
(dA)

$$\boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}$$

4° " " "
(dG)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \approx \frac{G(P_1, T_2) - G(P_1, T_1)}{T_2 - T_1} \quad \text{g. convenzionale}$$

→ negli esercizi risultato = grandezza fisica non convenzionale

$$C_p, C_v, \underbrace{V(P, T)}_{\text{eq.ne di stato}} \quad \text{grandezze misurabili}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

- monocomponente, monofase
- sist. chiuso
- composizione costante, 1 mol di sostanza

→ voglio esprimere le grandezze H, A, G, S in funz di grandezze misurabili

ENERGIA INTERNA

$$d\tilde{U} = \underbrace{\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_V}_{\tilde{C}_V(T, \tilde{V})} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}\right)_T}_{T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} - P} d\tilde{V} \quad \text{con } U = U(T, V) \quad (*)$$

→ per determinare $\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}\right)_T d\tilde{V}$ considero:

$$d\tilde{U} = T d\tilde{S} - P d\tilde{V}$$

↳ riferito ad 1 mol

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = \frac{TR}{\tilde{V}} - P = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{d\tilde{U} = \tilde{C}_V dT}$$

per un gas ideale \tilde{U} è
solo funzione di T

$$\tilde{U} = \tilde{U}(T)$$

ENTALPIA

$$d\tilde{H} = \underbrace{\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T} \right)_P}_{\tilde{C}_P} dT + \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\text{con } \tilde{H} = \tilde{H}(T, P)$$

→ per determinare $\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial P} \right)_T dP$ considero 2° eq.ne di Gibbs:

$$d\tilde{H} = T d\tilde{S} + \tilde{V} dP$$

$$\left(\frac{d\tilde{H}}{dP} \right)_T = T \left(\frac{d\tilde{S}}{dP} \right)_T + \tilde{V} \left(\frac{dP}{dP} \right)_T$$

↙ = 1

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P} \right)_T + \tilde{V} =$$

→ considero 4° rel.ne di Maxwell: $\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P} \right)_T$

$$\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P + \tilde{V}$$

$$\Rightarrow d\tilde{H} = \underbrace{\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T} \right)_P}_{\tilde{C}_P} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial P} \right)_T}_{-T \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P + \tilde{V}} dP$$

VARIAZIONI di TEMPERATURA

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} = \tilde{C}_V$$

variazione T da tenere sempre in conto nel calcolare U e H

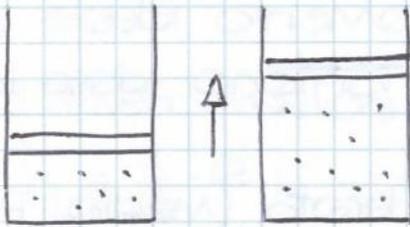
$$\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right)_P = \tilde{C}_P$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} = \frac{\tilde{C}_V}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_P = \frac{\tilde{C}_P}{T}$$

VARIAZIONI di VOLUME

vedi pag 120



ΔV è influente sull' U in una transf.?

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}\right)_T = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} - P \right]$$

in un gas ideale
 → solo effetto dello T
 no V

$$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}}\right)_T = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{V}} - P \right]$$

nelle fasi condensate
 → effetto importantissime

in un gas reale ↗ effetto piccolo a basse P
 ↘ elevato ad alte P

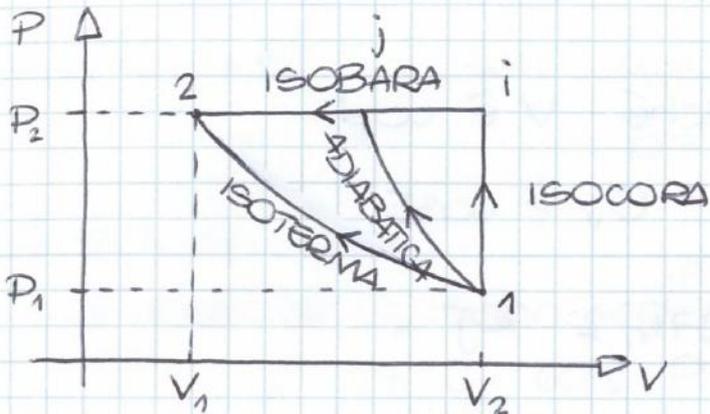
fase	effetto della variazione di volume
gas ideale	nullo
fasi condensate	importante
gas reale	↗ piccolo a basse P ↘ elevato ad alte P

ESEERCITAZIONE 14/03/2014

③ $n = 5$ mol di orio \rightarrow GAS PERFETTO

1) $P_1 = 92$ atm $T_1 = 20^\circ\text{C}$ $V_1 = ?$

2) $P_2 = 2$ atm $T_2 = 20^\circ\text{C}$ $V_2 = ?$



1) compressione isoterma

2) riscaldamento isocoro + raffreddamento isoboro

3) compressione adiabatica + raffreddamento isolato

3 trasformazioni quasi statiche

$$\tilde{C}_P = \frac{7}{2} \cdot R \quad \rightarrow \quad \tilde{C}_V = \frac{5}{2} \cdot R \quad \Rightarrow \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\tilde{C}_P}{\tilde{C}_V} = \frac{7}{5}$$

$q = ?$ $l = ?$

$$PV = nRT \quad \Rightarrow \quad V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = 60,13 \text{ l} \quad V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = 60,13 \text{ l}$$

1) $P_2 > P_1$

$V_2 < V_1$

lavoro di volume

posso usare questa espressione perché la transf. è isoterma

$$dl = P dV \quad \Rightarrow \quad l = P \int_{V_1}^{V_2} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

$$l = nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -28,06 \text{ kJ}$$

$\Delta U = q - l$

$\Delta U = 0$

perché T non varia (nei gas ideali $U = U(T)$)

$q = l = -28,06 \text{ kJ}$

ADIABATICA + ISOBARA

$$l = l_{\text{adiob}} + l_{\text{isobara}} = -28,4 - 11,3 = -39,7 \text{ kJ}$$

$$q = q_{\text{adiob}} + q_{\text{isobara}} = 0 - 39,7 = -39,7 \text{ kJ}$$

④ $C_{PM} = a + bT$ con $a = 6,15 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
 $b = 0,00310 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-2}$

a) $q, L, \Delta U, \Delta H = ?$

2 mol di O_2 sono scaldati reversibilmente da 27°C a 127°C con $P = 1 \text{ atm}$

b) $q, w, \Delta U$ e $\Delta H = ?$

// // // con $V = \text{cost}$

a) $n = 2 \text{ mol}$

$T_1 = 27^\circ\text{C}$

$T_2 = 127^\circ\text{C}$

$P = 1 \text{ atm}$

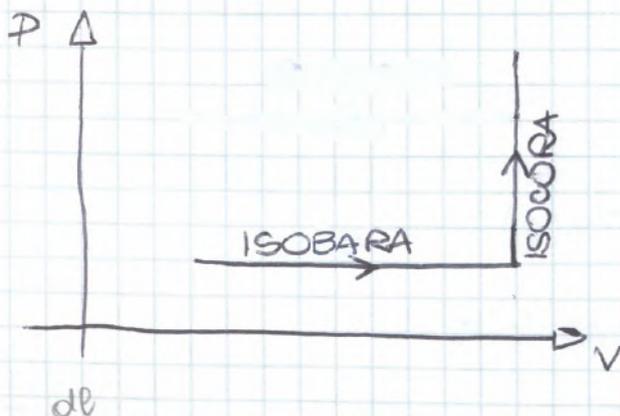
b) $n = 2 \text{ mol}$

$T_1 = 27^\circ\text{C}$

$T_2 = 127^\circ\text{C}$

$V = \text{cost}$

gas perfetto



a) $dq = PdV = P(V_2 - V_1)$

$$PV = nRT \Rightarrow V_1 = \frac{2 \cdot R \cdot 300 \text{ K}}{10^6}$$

24/03/2014

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

vedi pag 121

$$\begin{aligned} +\mu_{JT} C_P &= \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}_{\alpha} \frac{1}{V} V = -V + \alpha V T = \\ &= V(\alpha T - 1) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \mu_{JT} = \frac{V(\alpha T - 1)}{C_P}$$

COEFF. JOULE-THOMSON

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \\ &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \\ &= T \frac{\alpha}{\kappa} \alpha V \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \tilde{C}_P - \tilde{C}_V = T \frac{\alpha^2}{\kappa} \tilde{V}$$

con $\alpha = 0$ V non cambia con T

$$\Rightarrow \tilde{C}_P = \tilde{C}_V$$

ad es per i solidi e i liquidi è prossimo a zero
(es H_2O) per i gas $\mu_{JT} = 0$

VALUTARE VARIAZIONI vedi pag. 123ENTROPIA

$$S(T_2, P_2) - S(T_1, P_1)$$

$$T, P, n_1, n_2, \dots, n_c$$

NO \rightarrow dipende solo da T e P

es $n = 2 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}$

$$1) \begin{cases} 27^\circ \text{C} = 300 \text{ K} \\ 1 \text{ atm} \end{cases} \rightarrow 2) \begin{cases} 37^\circ \text{C} = 310 \text{ K} \\ 40 \text{ atm} \end{cases}$$

$$\Delta S = ?$$

$$\tilde{C}_P = 75,3 \text{ J/molK}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 9,000304 \text{ K}^{-1}$$

$$\tilde{V} = 18,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \tilde{C}_P}{T} dT + \int_{P_1}^{P_2} -\alpha \tilde{V} n dP =$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$\alpha V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$= \underbrace{n \tilde{C}_P \ln \frac{T_2}{T_1}} - \underbrace{\alpha n \tilde{V} (P_2 - P_1)} =$$

$$= 4,94 - 0,04 = 4,90 \text{ J/K}$$