



**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

**NUMERO: 2359A**

**ANNO: 2018**

# **A P P U N T I**

**STUDENTE: Gaeta Annamaria**

**MATERIA: Termodinamica per Ing. Chimica - Teoria +  
Esercizi - 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.**

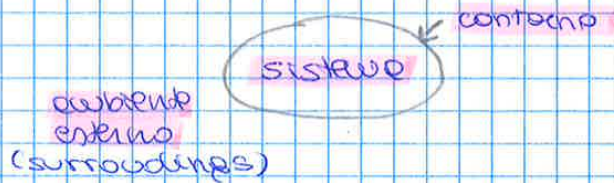
## Termodinamica

- Conversione calore - lavoro (come base della termodinamica)
- " energia chimica - calore (calore di reazione)
- " energia elettrica - lavoro (tipicamente nelle pile)
- Predizione equilibri chimici
- " equilibri fisici (fos. d'acqua e esantoma)
- Studio proprietà termodinamiche di sostanze e miscele

TERMODINAMICA DI EQUILIBRIO { 1880  
: 1930

" DEL PROCESSI IRREVERSIBILI 1830 - 1880

IL SISTEMA È LA PORTIONE DI UNIVERSO CHE INTERESSA E STUDIARE (O CAPPLO  
PRESSIONE DI CUISTO)



Importante distinguersi cosa è il sistema e cosa è l'ambiente! solo così si  
pos. definire P, calore e l'energia.

⇒ sistema - aperto

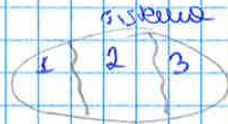
⇒ " - chiuso se il contorno è impermeabile alle materie

⇒ " - isolato ne permette né energia (non usante della materia) dall'amb.  
esterno.

es. T, P, V, U, S, ... noi abbiamo una funzione diverse proprietà.

PROPRIETÀ ESTENSIVE: valore è uguale alla somma dei valori delle parti che  
compongono il sistema

Ad esempio:



proprietà del sistema:  $V = V_1 + V_2 + V_3$

lo stesso " " :  $W = W_1 + W_2 + W_3$

Energia interna:  $U = U_1 + U_2 + U_3$

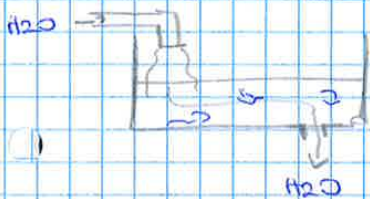
Anche il numero di moli, entropia, ...



(2) Immagino una bottiglia di acqua del fuso (acqua a 5 °C) e ho un ambiente in un ambiente a 20°C e la condiz. surroundings, acqua e acqua dentro a 20°C, perciò diventa costante → raggi. stato di equilibrio, se le condizioni esterne restano costanti



Ci possono essere casi che ci sono stati costanti, un non stato di equilibrio, perciò caso (3)



In una vasca da bagno, se l'acqua che entra è uguale a quella che esce, non c'è equilibrio, o acqua dentro del sistema (→ ↑ ↓)

**EQUILIBRIO**

- MECCANICO: no work relative no flow of matter
- TERMICO: no fluxes thermal, electrical " " " "
- CHIMICA: no reactions chemical, no diffusion

Stato termodinamico è descritto da  $P, T, n_1, n_2, \dots, n_c$

pressione      temperatura      numero moli di componenti

$V = f(P, T, n_1, \dots, n_c)$  volume

$U = g(P, T, n_1, \dots, n_c)$  energia interna

esse si può vedere nel diagramma di fase, perché  $P, T, n_1, \dots, n_c$  sono

**VARIABILI INDIPENDENTI (VARIABILI DI STATO)**, mentre  $V$  e  $U$  che sono **VARIABILI**

**DIPENDENTI (FUNZIONI DI STATO)** che dipendono dalle altre.

$P = f^*(V, T, n_1, \dots, n_c)$

VARIABILI DI STATO

FUNZ. DI STATO

describ. un caso del sistema che faccio

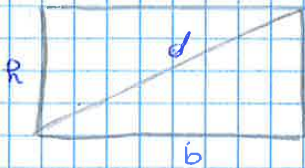
Se relazioni che legano le funzioni di stato con le variabili di stato sono

delle **equazioni di stato**.



Espresso matematico:  $P \tilde{V} = RT$

$$\tilde{V} = \frac{RT}{P}$$



Area

$$A = b \cdot R$$

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

Se volessi essere povero  $A = A_1(b, R) = bR$

$$A = A_2(b, d) = b \sqrt{d^2 - b^2}$$

$$\frac{\partial A_1(b, R)}{\partial b} = \left( \frac{\partial A}{\partial b} \right)_R = R$$

=> prendo in considerazione un P che è costante ma di valore diverso

$$\frac{\partial A_2(b, d)}{\partial b} = \left( \frac{\partial A}{\partial b} \right)_d = \frac{\sqrt{d^2 - b^2} - b^2 \cdot 2}{2\sqrt{d^2 - b^2}}$$

corrisponde a P costante (difficile) nei due casi sopra

Esse variabili di base:  $P, T, V, U, S, A, G, H$

" " derivate  $c_p, c_v$

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

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

Consideriamo 2 due funzioni  $f = f(x, z)$   $f = f(x, y)$   $y = y(x, z)$ . Come vederle in relazione?

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_z dx + \left( \frac{\partial f}{\partial z} \right)_x dz$$

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

o sostituzione

$$dy = \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz$$

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz =$$

$$= \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \right] dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz$$

ho raccolto i termini in ordine con dx

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_z$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial z} \right)_x$$



Equazione di stato volumetriche

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

se fosse un gas perfetto:  $\frac{RT}{P}$

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

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

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

coeff esp termico  
↳ espansione

numerico è positivo

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

compressibilità termica

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

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

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

sfondi usuali  $\left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \cdot \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \cdot \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = -1$   $x=P \quad y=\tilde{V} \quad z=T$

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

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

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



però  $U_{fin} - U_{ini} \approx \int_{ini}^{fin} \dot{E} dt$

Se un sistema può essere considerato un sistema chiuso

- **LAVORO**: trasferimento di energia seguito da azioni meccaniche o elettriche (come azione di forze o campo un movimento)  $l > 0$  del sistema all'esterno (però variabile)
- **CALORE**: trasferimento di energia a seguito di differenze di temperatura tra il sistema e l'ambiente esterno (come se fosse un elemento di energia)  $q > 0$  se fornito al sistema (però variabile)



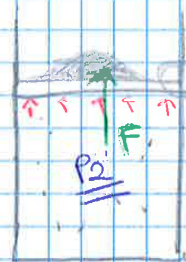
$U_{fin} - U_{ini} \approx q - l$        $U =$  funzione dello stato del sistema e est. s.

Il tipo di lavoro più comune è quello legato alle variazioni di volume del sistema.



Immagina un sistema costituito da un fluido all'interno di un cilindro e costituito da un pistone libero di scendere sotto l'effetto...

Poniamo una massa al pistone (una massa di sabbia → con piccolo passo). Inizial. stato di equilibrio. Se iniziamo a togliere qualche particella, il peso della massa diminuisce, perciò il fluido si può espandere e la pressione di am.



il volume è + alto di prima

**TRASF. QUASISTATICA & REVERSIBILE** perché ho tempo

perché gradualmente con la rete, raggi. un nuovo stato di equilibrio.

In cui  $P_2$  è uguale in ogni punto (UNIFORME)

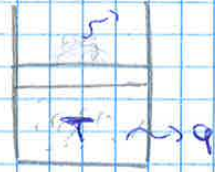
ed non accadrebbe se lo trasferisce. come sapere, perché ogni volume di pressione diverso punto per punto.

$F = P \cdot A$

Il lavoro **DESTENSIONE** è quello fatto da F :  $l = \int F dx$



da trovare di espansi nei volumi che avvengono naturalmente.



Se invece è un lavoro, cioè il pistone, agendo allora la pressione del cilindro



$q=0 \rightarrow$  è una TRASF ADIABATICA, che si trova tra quello T cost e quello a V cost

Consideriamo l'equazione:  $PV^\lambda = \text{cost}$

$\lambda=0$  ISOBARA

$\lambda=1$  ISOTERMA

$\lambda \rightarrow \infty$  ISOCORA

Realtà il valore di  $\lambda$  può essere qualunque di essere  $\Rightarrow$  ESPANSIONE POLITROPICA

Equazione dell'P=?

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

$$P = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV = P_1 V_1^\lambda \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\lambda} = P_1 V_1^\lambda \left\{ \frac{1}{1-\lambda} V^{1-\lambda} \right\}_{V_1}^{V_2} =$$

$$= \frac{P_1 V_1^\lambda}{1-\lambda} \left\{ V_2^{1-\lambda} - V_1^{1-\lambda} \right\} = \frac{P_1 V_1^\lambda}{1-\lambda} V_1^{(1-\lambda)} \left\{ \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\lambda} - 1 \right\} =$$

$$= \frac{P_1 V_1^\lambda}{1-\lambda} \left\{ \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\lambda} - 1 \right\}$$

Una proprietà interessante è che il lavoro di gas ideale (o gas) interno d'espansione, non solo stato iniziale e finale.

Supponiamo di avere lo STATO 1:  $P_1, V_1, T$

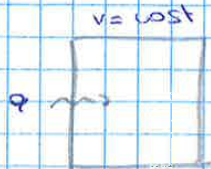
$\Rightarrow$  STATO 2:  $P_2, V_2, T$



$$V_2 = \frac{nRT}{P_2}$$



817



espressione per lavoro  
 $dq_v = C_v dT$  o  $v \cdot cost \Rightarrow cv = \frac{dq_v}{dT}$

$\tilde{C}_v = \frac{C_v}{m}$

$\tilde{C} = \frac{C}{m}$

↳ CALORE SPECIFICO  
 TROVARE A V COST

l'unità di misura è  $\tilde{C} = \frac{J}{kg \cdot K}$  (sia v che p cost., che processo reversibile)

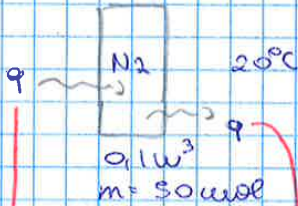
$\tilde{C} = \frac{J}{kg \cdot K}$

$\tilde{C} = \frac{J}{kg \cdot K}$

$C_p > 0$   
 $C_v > 0$

U FUNZIONE ESTENSIVA dello stato presente rappresentata

funzione di stato con simbolo di stato



	n	v	T	
STATO 1	$\Rightarrow 50 \text{ mol}$	$q \text{ l} \cdot \text{m}^3$	$20^\circ\text{C}$	
STATO 2	$\Rightarrow 50 \text{ mol}$	$q \text{ l} \cdot \text{m}^3$	$30^\circ\text{C}$	$q_{1 \rightarrow 2} = 10 \text{ kJ}$
STATO 3	$\Rightarrow 50 \text{ mol}$	$q \text{ l} \cdot \text{m}^3$	$20^\circ\text{C}$	$q_{2 \rightarrow 3} = ?$

↳ successivo processo  
 come q  $\rightarrow$  reversibile

1° PRINCIPIO ed dice che  $q_{1 \rightarrow 2} - p_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 \rightarrow U_2 - U_1 = 10 \text{ kJ}$

caso reversibile  
 dopo aver finito  
 calcolo

tutto il calore fornito è  
 andato ad aumentare  
 l'energia interna

$q_{2 \rightarrow 3} - p_{2 \rightarrow 3} = U_3 - U_2 \rightarrow q_{2 \rightarrow 3} = U_3 - U_2$

lo stato 3 è uguale allo stato 1!

$\rightarrow U_3 = U_1$

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

tutto l'energia che ho fornito nello primo trasformazione, viene restituito nella  
 seconda  $\Rightarrow$  ciò viene poi dal bilancio di energia e che U è una funzione di stato



2) trasform. e volume costante

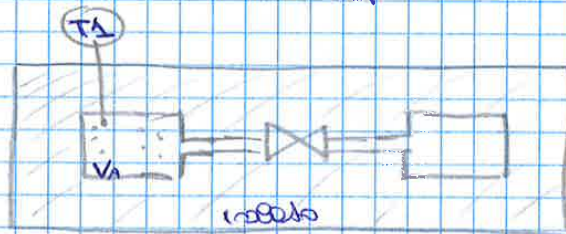
stato  $[n, \tilde{V}, T]$   $q_v = \Delta U$  dove  $U = U(n, T, \tilde{V}) = n \tilde{U}(T, \tilde{V})$   
 $\hookrightarrow \frac{1}{n}$

$$dq_v = dU = n d\tilde{U}(T, \tilde{V}) = n \left\{ \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} dT + \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}} \right)_{T} d\tilde{V} \right\} = n \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} dT$$

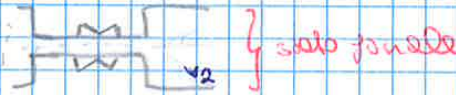
$\hookrightarrow$  perché volume costante

$dq_v = n \tilde{C}_v dT$  perciò  $\tilde{C}_v = \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}}$   $\tilde{C}_v(T, \tilde{V}) = \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}}$

$d\tilde{U}(T, \tilde{V}) = \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} dT + \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}} \right)_{T} d\tilde{V}$  si dovrebbe sapere ESPRESSIONE DI JOLLE  
 è questo da trovare  $\left( \frac{\partial T}{\partial \tilde{V}} \right)_U$



nell'inizio dell'esperienza abbiamo un gas in uno dei due compartimenti.  
 Se dopo si apre lo volume, il gas si espande nell'altro volume, raffreddandosi.



$\frac{T_2 - T_1}{V_2 - V_1}$

Se invece si preme il pistone  $q = p = \Delta U$   $\Rightarrow$  perciò volume costante  
 $\Rightarrow$  perché volume costante contro nulla  
 perché abbiamo il pistone

$\Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial \tilde{V}} \right)_U$  per cui Jolle. Per il gas perfetto si ha  $\tilde{C}_v = \frac{f}{2} R$

derivato  $\left( \frac{\partial T}{\partial \tilde{V}} \right)_U = \mu_J$

$\left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}} \right)_T \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}} \left( \frac{\partial T}{\partial \tilde{U}} \right)_{\tilde{V}} = -1$   
 $\frac{1}{\left( \frac{\partial T}{\partial \tilde{U}} \right)_{\tilde{V}}} = \frac{1}{\left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial T} \right)_{\tilde{V}}}$   
 di cui si trova l'espressione  
 di cui si trova l'espressione

$\Rightarrow \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}} \right)_T = -\mu_J \tilde{C}_v$   
 coeff. di Jolle

$\left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{V}} \right)_T = 0$  per il gas perfetto:

questo vuol dire che per il gas perfetto:

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



$$P_2 = F \cdot \Delta x = (P_2 \cdot S) \cdot \Delta x = P_2 V_2$$

$$P = P_2 + P_B = P_2 V_2 - P_1 V_1$$

$$\Delta H = \Delta U + P = V_2 - V_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 = (V_2 + P_2 V_2) - (V_1 + P_1 V_1) = H_2 - H_1$$

Ma possiamo individuare il rapporto seguente o entalpia costante:

$$\left( \frac{H_2 - H_1}{P_2 - P_1} \right)_H \rightarrow \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_H = \mu_{JT}$$

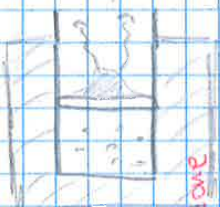
COEFFICIENTE JACOB THOMPSON

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \mu_{JT} \approx C_p$$

$$\text{se } \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_H < 0$$

immaginiamo una espansione adiabatica reversibile di un gas ideale monoatomico

• anche con  $\tilde{C}_v = \text{cost}$ , equazione di stato



Dobbiamo trovare la legge che esprime questa espansione.

$$P = f(V)$$



questo è l'espansione



$$P = P_0 + nV$$

$$dP - n dV = dU$$

adib. revers.

$$dP = P dV$$

$$dU = n \tilde{C}_v dT$$

adib. revers. effetto  
de  $\tilde{C}_v$  su T perché  $\tilde{C}_v$  cost

$$\Rightarrow -P dV = n \tilde{C}_v dT$$

$$\downarrow$$

$$nRT$$

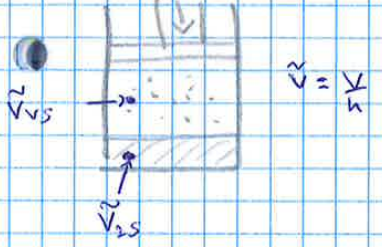
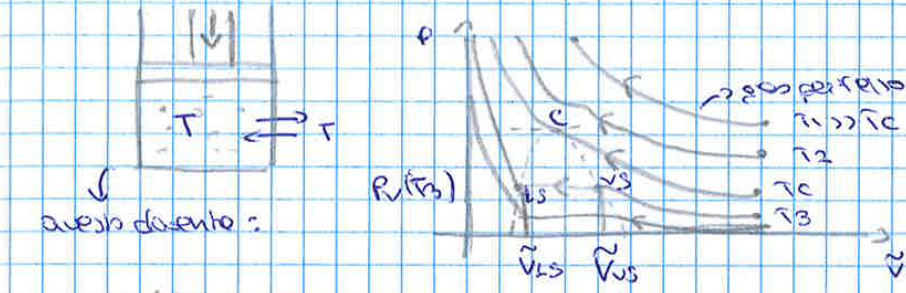
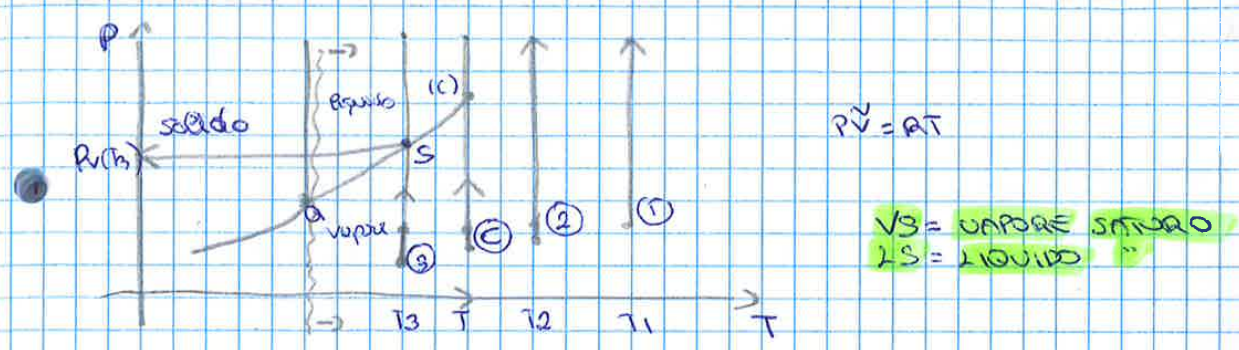
$$\Rightarrow - \frac{nRT}{V} dV = n \tilde{C}_v dT \quad \text{eq. di stato}$$

$$\Rightarrow -R \frac{dV}{V} = \tilde{C}_v \frac{dT}{T} \quad \text{dividi per } \tilde{C}_v$$

$$-\frac{R}{\tilde{C}_v} \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} \quad \frac{R}{\tilde{C}_v} = \frac{\tilde{C}_p - \tilde{C}_v}{\tilde{C}_v} = \gamma - 1 \quad \text{dove } \gamma = \frac{\tilde{C}_p}{\tilde{C}_v}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$



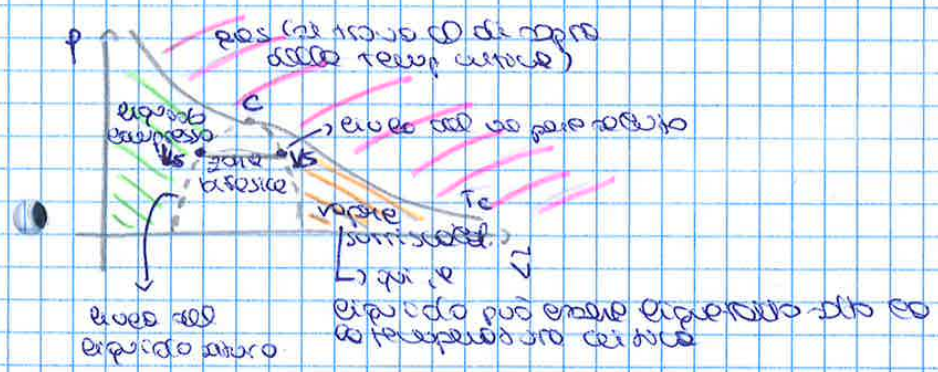


Perché la miscela è omogenea :

$$\frac{V}{n} = \frac{n_{VS}}{n} \tilde{v}_{VS} + \frac{n_{LS}}{n} \tilde{v}_{LS}$$

$$\tilde{v} = x_{VS} \tilde{v}_{VS} + x_L \tilde{v}_{LS} \quad \text{perché } x_L = \frac{n_L}{n}$$

$$\tilde{U} = x_{VS} \tilde{U}_{VS} + x_L \tilde{U}_{LS}$$



Ma se sopra della temperatura critica, anche se esistesse il liquido non diverrebbe la trasmissione di calore.

VAPORE può essere SATURO (non è in equilibrio) o SOTTOSATURATO (non è in equilibrio)



2) **SOSTANZE INCOMPRESSIBILI**: materiale il cui volume non cambia, rispetto ad un cambio relativo di pressione.

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 0 \quad \underline{-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \kappa > 0}$$

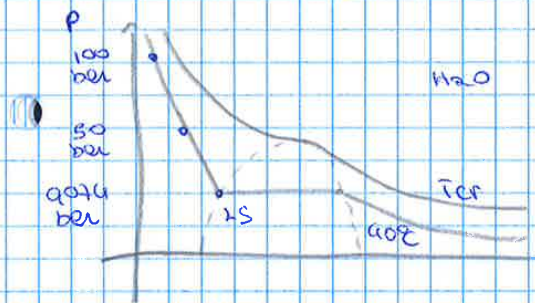
condizione di  
incompressibilità.

Questo obiettivo viene ottenuto incompressibilità:  $\tilde{U} = \tilde{U}(T)$  dip. dalla temp.

$$\Rightarrow \tilde{U}(T) - \tilde{U}(T_0) = \int_{T_0}^T \tilde{c}_v dT$$

$$\tilde{H} = \tilde{U} + p\tilde{v} \Rightarrow \Delta \tilde{H} = \Delta \tilde{U} + \Delta(p\tilde{v}) \approx \Delta \tilde{U} \Rightarrow \tilde{H} \approx \tilde{U}$$

$$\tilde{H}(T) - \tilde{H}(T_0) = \int_{T_0}^T \tilde{c}_p dT \quad \text{supponiamo che } \tilde{c}_v \approx \tilde{c}_p \text{ perché incompressibile.}$$



Approssimazione della P, il liquido è più compressibile.

$$\tilde{H} = \tilde{U} - p\tilde{v} \quad \text{perché a basse } P \text{ il prodotto } p\tilde{v} \text{ viene trascurato.}$$

effetto + volume

P, bar	$\tilde{v}, m^3/kg$	$\tilde{U}, kJ/kg$	$\tilde{H}, kJ/kg$
0,074	$1,008 \cdot 10^{-3}$	167,56	167,57
50	$1,006 \cdot 10^{-3}$	166,95	171,97
100	$1,003 \cdot 10^{-3}$	166,35	176,38

3) **MISCELE BIFASICHE**

$$\tilde{H} = \underbrace{x_v \tilde{H}_{vs}}_{\text{TITOLO DI VAPORE}} + \underbrace{x_l \tilde{H}_{ls}}_{\text{TITOLO DI LIQUIDO}}$$

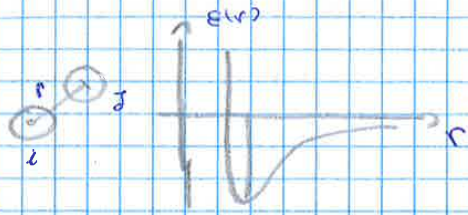
$T_C \Rightarrow P \quad \hat{v}_{ls} \quad \hat{v}_{vs} \quad \hat{u}_{ls} \quad \hat{u}_{vs} \quad \hat{h}_{ls} \quad \hat{h}_{vs}$  dalle T, trovare per ogni dati  
 ↳ tabella esquadro-vegetatorio

$$\left\{ \begin{array}{l} P = 0,1 \text{ bar} \\ T \downarrow \quad \hat{v} \downarrow \quad \hat{u} \downarrow \quad \hat{h} \downarrow \quad \hat{s} \downarrow \end{array} \right.$$

Fissate la P, scelto la T che ci interessa, trovi per ogni dati.

↳ sapere su miscelato/ges





$\tilde{U} = \tilde{U}_{tr} + \tilde{U}_{rot} + \tilde{U}_{vib} + \tilde{U}_{int} + \tilde{U}_{intracell}$   
 $\tilde{U}_{tr} = \frac{3}{2} RT$   
 $\tilde{U}_{rot} = 0$  se monoatom. (come una sfera o non ci si può muovere se vuole)  
 $\tilde{U}_{vib} = RT$  se poliatom. (come -O-O-O-)  
 $\tilde{U}_{int} = \frac{3}{2} RT$  " " non come come  $H_2O$

↳ funzione equifondo di T  
 ↳ trans. se le es. e basse press.  
 ↳ costante se non ci sono relazioni

Con oscillazione biatomiche leggere  $\tilde{U}_{vib}$  è costante  
 ↳ vibrazionale

Con basse densità  $\tilde{U}_{int} \approx 0$   
 no reazione  $\tilde{U}_{int} = cost$

- Se il gas è monoatomico, niente vib  $\tilde{U} = \frac{3}{2} RT + cost$
- " " " è biatomico leggero, abbiamo  $\tilde{U}_{vib}$  non costante o bene T,

$$\tilde{U} \approx \frac{5}{2} RT + cost$$

$$\hookrightarrow \tilde{C}_v = \frac{d\tilde{U}}{dT} = \frac{5}{2} R$$

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



Completando ora il ragionamento del 2° principio:

PROCESSO INFINITESIMO fra elementi iniziali e finali

(1) trasf. reversibile

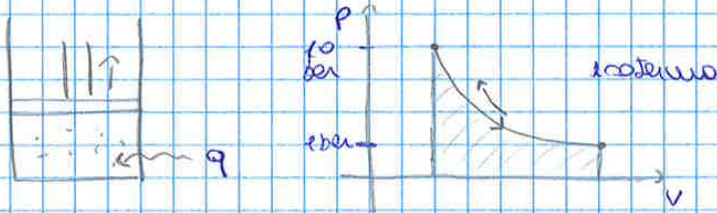
$$\begin{cases} dq_{rev} - dp_{rev} = dU \rightarrow 1^o \text{ principio} \\ dq_{rev} = T ds \end{cases} \Rightarrow dp_{rev} = T ds - dU$$

(2) trasf. reale

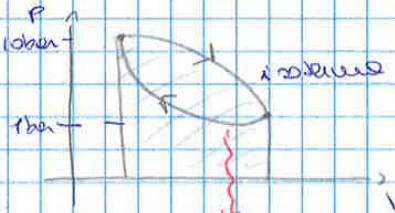
$$\begin{cases} dq - dp = dU \\ dq = T ds - T_0 ds_0 \end{cases} \Rightarrow T ds - dS_0 T_0 = dU + dp \\ \Rightarrow dp = T ds - dU - T_0 ds_0$$

0 è il dissipato, esse il lavoro è per il quale esiste equilibrio negli elementi

Conversione calore - lavoro



Il processo bisogna ripetere sempre allo stato iniziale, cioè:



si può parlare di conversione calore lavoro di espansione

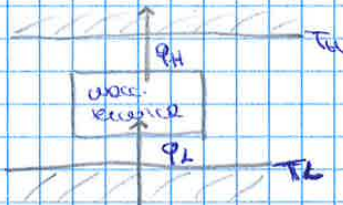
è un ciclo proprio per poter avere gli stati iniziali

⇒ se due cicli di espansione e compressione non coincidono, possono essere condotti a temperatura costante

$$q - p = \Delta U \quad \Rightarrow \quad q = p$$

per il ciclo

FORMULAZIONE DI CLAUSIUS



Se riferisco lo stesso processo inverso, operante a temperature (T\_H > T\_L)

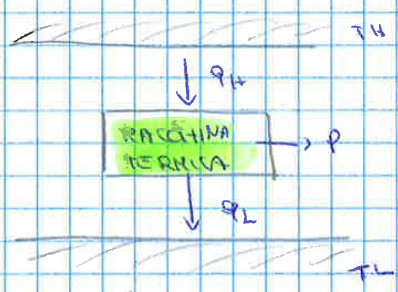
Non è possibile costruire una macchina perpetua di secondo ordine che abbia come unico effetto il trasferimento di calore da un corpo a T\_1 ad un T\_2.



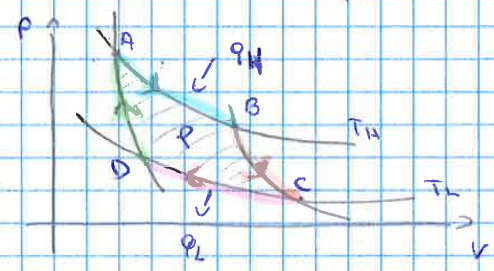
$$\begin{cases} Q_H - Q_L = P \Rightarrow Q_L = Q_H - P \\ \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} + S_{gen} = 0 \end{cases}$$

Principio di Carnot

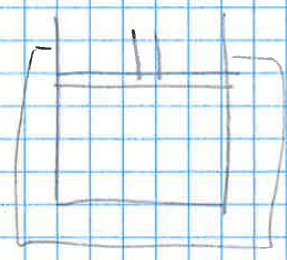
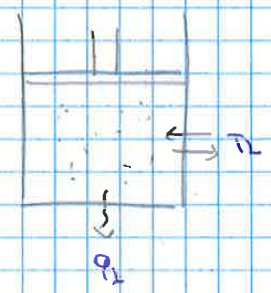
$$T_L \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_H}{T_L} + \frac{P}{T_L} + T_L S_{gen} = 0$$



$T_H > T_L$  se è reversibile  $\Rightarrow$  CARNOT



Questa espressione ed i processi adiabatici giurche messi a confronto al livello  $T_L$



$\rightarrow$  i processi adiabatici  $\Rightarrow$  conosciuti nel punto D. } ADIAB.

Lo scavo è l'area del ciclo (///)

A  $\rightarrow$  B) ESPANSIONE ISOTERMA

$$P_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$P_{AB} - P_{AB} = \frac{dU}{dT} = 0$  come **PRINCIPIO**

perché essendo un gas ideale, dipende solo da T (e energia interna), ed essendo costante T  $\Rightarrow dU = 0$

$\Rightarrow P_{AB} = P_{AB}$

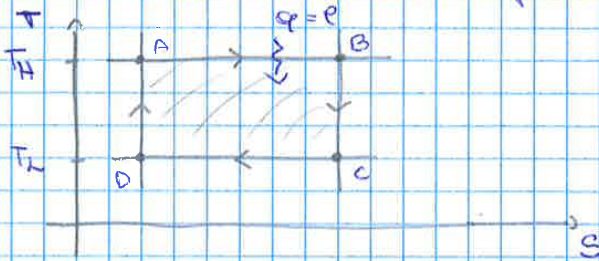


$$\eta = \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) \eta_{Carnot}$$

$$Q_{out} = \frac{T_L}{T_H} Q_{in}$$

è sempre dell'ordine che non viene utilizzato.

Perché il ciclo di Carnot è così importante?



il ciclo di Carnot nel diagramma T-S

Applicando il 2° principio, applicato ad un ciclo infinitesimo, si può dire che:

$$dS = dS_{gen} + \frac{dQ}{T} \Rightarrow dS = 0 \text{ perché } S = \text{cost}$$

$$\int dS = \int dS_{gen} + \int \frac{dQ}{T} \Rightarrow S_B - S_A = -\frac{Q_H}{T_H}$$

l'area totale è l'area del ciclo.



**CICLO GENERALE** (non di Carnot) che opera tra due T esterne ( $T_L$  e  $T_H$ ) → non essere così del 1° principio e quello di Carnot operante fra le due stesse temperature esterne

Prendiamo il ciclo di Carnot, esso è il rettangolo che include questo figure

- ciclo generale  $\eta = \frac{Q_{in} - Q_{out}}{Q_{in}}$
- " Carnot  $\eta^c = \frac{Q_{in}^c - Q_{out}^c}{Q_{in}^c}$

**1° PRINCIPIO** (quello ad entro nell'ordine è uguale a quello del ciclo) → solo A e B

Il valore del ciclo generale, è l'area sotto alla curva op(////) che è int a quello di Carnot  $\Rightarrow Q_{in} < Q_{in}^c$  e  $Q_{out} > Q_{out}^c$  (però quello espeso è maggiore)

↳ (////) area sotto alla curva verde int.

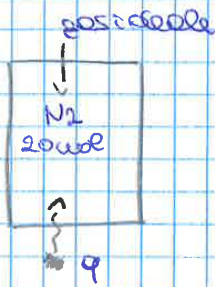
$$\text{Prendiamo che } \eta = \frac{Q_{in} - Q_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}} \Rightarrow \frac{Q_{in}}{Q_{out}} < \frac{Q_{in}^c}{Q_{out}^c}$$

$$\frac{Q_{out}}{Q_{in}} > \frac{Q_{out}^c}{Q_{in}^c}$$

$$\text{però la conclusione: } \eta = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}} < 1 - \frac{Q_{out}^c}{Q_{in}^c} = \eta^c$$



es:



$P_i = 1 \text{ bar}$   
 $-23,15^\circ\text{C}$  } inizio

$P_f = P_i \cdot 2$  } fine

$\tilde{C}_p = 29,1 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

$T_f = ?$   
 $Q = ?$

$n = 20 \text{ mol}$

$P_i = 1 \text{ bar}$

$T_i = 250 \text{ K}$

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

$V_i = V_f = V$

inizio  $\Rightarrow P_i V = n R T_i$

fine  $\Rightarrow (2 P_i) V = n R T_f$

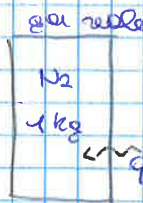
$\frac{1}{2} = \frac{T_i}{T_f} \Rightarrow T_f = 2 T_i = 500 \text{ K}$

$Q = n \tilde{C}_v (T_f - T_i) = 104.000 \text{ J} = 104 \text{ kJ}$

$\tilde{C}_p - \tilde{C}_v = R \Rightarrow \tilde{C}_v = \tilde{C}_p - R$

Processo iperbarico e compressivo e non adiabatico.

Consid. del gas non perfetto

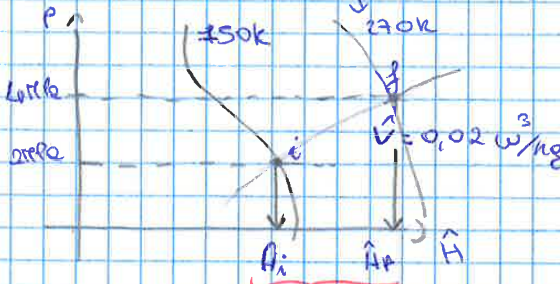


$P_i = 20 \text{ bar}$   
 $T_i = 150 \text{ K}$  } inizio

$P_f = 60 \text{ bar}$  } fine

$T_f = ?$   
 $Q = ?$

$\hat{V} = \frac{V}{m}$



$P_i = 20 \text{ bar}$   
 $T_i = 150 \text{ K}$   $\Rightarrow \hat{h}_i = 288 \text{ kJ/kg}$

$\hat{v}_i = 0,02 \text{ m}^3/\text{kg}$

$P_f = 60 \text{ bar}$

$\hat{v}_f = \hat{v}_i = 0,02 \text{ m}^3/\text{kg}$

$\hat{h}_f = 622 \text{ kJ/kg}$

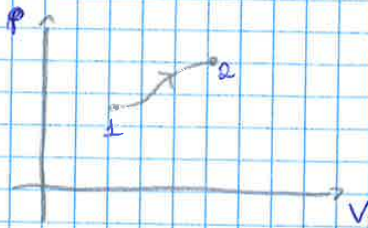
$T_f = 230 \text{ K}$

$Q = U_f - U_i = m (\hat{U}_f - \hat{U}_i) = 96 \text{ kJ}$

$\hat{U}_i = \hat{h}_i - P_i \hat{v}_i = 288.000 - 2 \cdot 10^6 \cdot 0,02 = 268.000 \text{ J/kg} = 268 \text{ kJ/kg}$

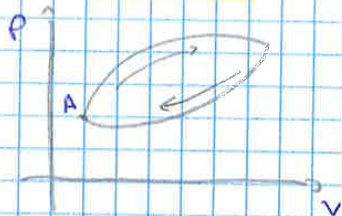
$\hat{U}_f = \hat{h}_f - P_f \hat{v}_f = 622.000 - 6 \cdot 10^6 \cdot 0,02 = 500.000 \text{ J/kg} = 500 \text{ kJ/kg}$





$x_2 - x_1$  con  $x = U, H, S, \dots$

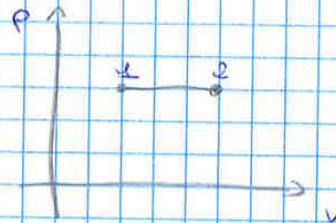
**TRASFORMAZIONE CICLICA**



$$\begin{cases} \Delta U = 0 \\ \Delta H = 0 \\ \Delta S = 0 \end{cases}$$

**TRASFORMAZIONE ISOBARA**

Lavoro  $\rightarrow$  0 di volume e reversibile



Entalpia  $\rightarrow$  0 di stati iniziali e finali

$q - p = \Delta U$   $\Rightarrow$   $q_p = \Delta H$   
 per  $dp = dH$

$$dq_p = \begin{cases} dH \\ cpdT \end{cases}$$

$$dH = cpdT \Rightarrow \int dH = \int cpdT$$

$$H_2 - H_1 = \int_1^2 cpdT \approx c_p(T_2 - T_1) \text{ se } c_p \text{ è costante}$$

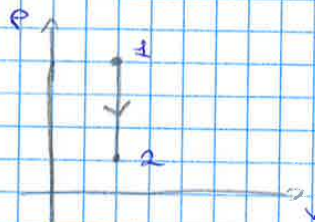
$$dS = d\left(\frac{q}{T}\right) + \frac{dq}{T} \Rightarrow dp = Tds$$

$$dq_p = \begin{cases} Tds & (\text{revers}) \\ cpdT & (p = \text{cost}) \end{cases}$$

$$\int dS = \int \frac{q}{T} dT \Rightarrow S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{q}{T} dT \approx c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ se } c_p \text{ cost.}$$

**TRASFORMAZIONE ISOCORA**

Lavoro  $\rightarrow$  0 di volume e reversibile



$q - v = \Delta U$   $q_v = \Delta U$   
 $dq_v = dU$

$$dq_v = \begin{cases} dU \\ cvdT \end{cases} \text{ 1° principio} \\ \text{capac. termica}$$

$$\Rightarrow dU = cvdT \Rightarrow \int dU = \int cvdT$$

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 cvdT \approx c_v(T_2 - T_1)$$

se  $c_v$  è cost.



$\Delta_{\text{pos}} S = ?$

$$dS = dS_{\text{eq}} + \frac{dq}{T} \Rightarrow \int dS = \int \frac{dq}{T}$$

$$\Delta_{\text{pos}} S = \frac{1}{T_H} Q_{\text{pos}} = \frac{\Delta_{\text{pos}} H}{T_{\text{pos}}}$$

passaggi di stato

$$Q_{\text{pos}} = m \Delta \tilde{e}_{\text{pos}} \quad \Delta_{\text{pos}} S = \frac{\Delta_{\text{pos}} H}{T_{\text{pos}}}$$

retrospere. non solo essere quello elevato  $\rightarrow$  più esp. pos.  $\rightarrow$  entropia delle ret. impetive oltre.

• gas perfetti

$U(T)$  è in funzione della temperatura

$$\frac{dU(T)}{dT} = c_v \Rightarrow dU = c_v dT \quad \text{vale per qualunque trasformazione}$$

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 c_v dT \approx c_v (T_2 - T_1)$$

per cambiare più esp. per cambiare per anche, valore solo a v cost.

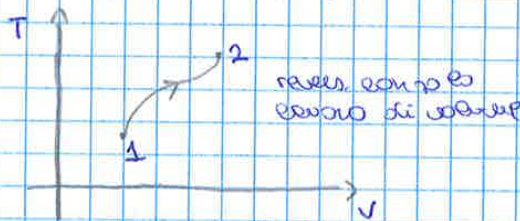
$H(T)$  è in funz. della temperatura

$$\frac{dH(T)}{dT} = c_p \Rightarrow dH = c_p dT$$

$$H_2 - H_1 = \int_1^2 c_p dT \approx c_p (T_2 - T_1)$$

per cambiare più esp. per cambiare per sistema a c. cost.

Dati n. stati:  $(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$   $\Delta S = ?$



$q - p = \Delta U$  Appl. ad es. con no lavoro di volume.

$\Rightarrow dq - dp = dU$   
 perché revers.  $\frac{dq}{T} = \frac{dp}{p} + \frac{dU}{T}$  perché revers.  $dU$  perché è un gas perfetto.

$$\tilde{d}S = \frac{\tilde{c}_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

$$\Rightarrow \int \tilde{d}S = \int_1^2 \tilde{d}S = \int_1^2 \frac{\tilde{c}_v}{T} dT + \int_1^2 R \frac{dV}{V}$$

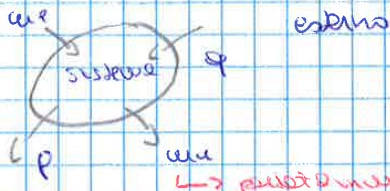
$$\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\tilde{c}_v}{T} dT + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$\tilde{c}_v \text{ cost}$   
 $\tilde{c}_v \text{ in } \frac{R}{T}$

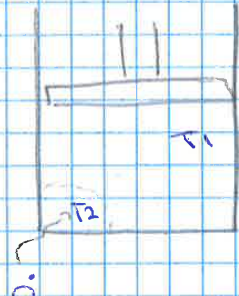
Perché l'entropia di un gas perfetto cambia se cambia la temperatura o se cambia il volume.



Principio di equilibrio locale



Se eq. dotato di equilibrio fra variabili intensive sono soddisfatte esattamente anche tutte dell'equilibrio termodinamico

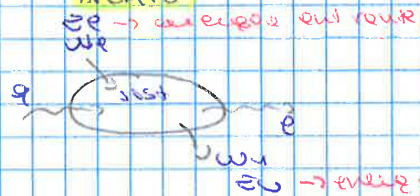


CHIUSO



$$\dot{E}_r - \dot{E}_i = \dot{q} - \dot{p}$$

APERTO



$$\dot{E} = w(\hat{U} + \frac{v^2}{2} + gh)$$

In particolare:

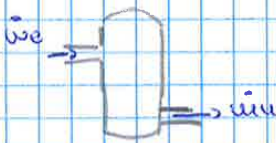
$$\dot{E}_e = w_e \hat{E}_e = w_e (\hat{U}_e + \frac{v_e^2}{2} + gh_e)$$

$$\dot{E}_u = w_u \hat{E}_u = w_u (\hat{U}_u + \frac{v_u^2}{2} + gh_u)$$

$$\dot{E}_r - \dot{E}_i = \dot{q} - \dot{p} + w_e \hat{E}_e - w_u \hat{E}_u$$

variazioni energia del sistema      energia di controllo con es. uerna      energia uerna con es. uerna

colui      coeso



$$t \rightarrow t + \Delta t \quad (i) \rightarrow (f) \quad \Rightarrow \quad E(t + \Delta t) - E(t) = q(\Delta t) - p(\Delta t) + w_e(\Delta t) \hat{E}_e - w_u(\Delta t) \hat{E}_u$$

dividendo per  $\Delta t$

$$\rightarrow \frac{E(t + \Delta t) - E(t)}{\Delta t} = \frac{q(\Delta t)}{\Delta t} - \frac{p(\Delta t)}{\Delta t} + \frac{w_e(\Delta t)}{\Delta t} \hat{E}_e - \frac{w_u(\Delta t)}{\Delta t} \hat{E}_u \quad \text{e prendiamo } \Delta t \rightarrow 0$$

$$\text{Il primo termine è derivato } \frac{dE}{dt} = \dot{q} - \dot{p} + w_e \hat{E}_e - w_u \hat{E}_u$$

variazioni energia nel sistema      primo termine spuntato      primo addizionale / sottratto sovrapposto      potenza netto di uerna fornito - uerna nel sistema con es. uerna



**SISTEMI STAZIONARI** (condizioni presenti e proprietà non variano più nel tempo)

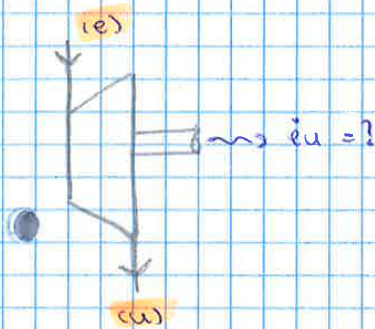
•  $\frac{dV}{dt} = 0$  perché V non varia

•  $\dot{E}_V = P \frac{dV}{dt} = 0$

•  $\dot{m}_e = \dot{m}_a = \dot{m}_i$  perché se non fosse un elemento del sistema

$\Rightarrow 0 = \dot{q} - \dot{E}_U + \dot{m}_i (\hat{H}_e - \hat{H}_i)$

esercizio



- $T_e = 600^\circ\text{C}$  } (e)
- $P_e = 1 \text{ bar}$
- $\dot{m}_i = 2,5 \text{ kg/s}$
- $T_u = 400^\circ\text{C}$  } (u)
- $P_u = 1 \text{ bar}$

sistema adiabatico e stazionario

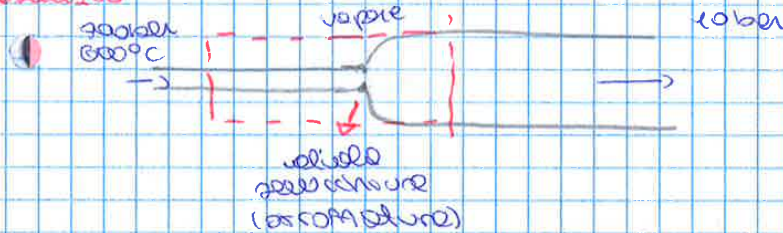
dalla condiz. (e)  $\Rightarrow \hat{H}_e = 3698,4 \text{ kJ/kg}$

dalla condiz. (u)  $\Rightarrow \hat{H}_u = 3278,2 \text{ kJ/kg}$

Successo bilancio staz.  $\Rightarrow 0 = \dot{q} - \dot{E}_U + \dot{m}_i (\hat{H}_e - \hat{H}_u)$   
 $\dot{q} = 0$  adiab.

$\dot{E}_U = \dot{m}_i (\hat{H}_e - \hat{H}_u) = 1053 \text{ kW}$

esercizio



$T = ?$  dopo espansione

$\dot{m}_i = 2 \text{ kg/s}$

sistema stazionario, adiabatico

Usando Rankine. Facciamo un bilancio di energia sul volume di controllo in corso.

$\dot{q} - \dot{E}_U + \dot{m}_i (\hat{H}_e - \hat{H}_u) = 0 \Rightarrow \hat{H}_e = \hat{H}_u$

che non è nulla che entra fuori da questo sistema

$T_e = 600^\circ\text{C}$   
 $P_e = 700 \text{ bar} = 70000 \text{ kPa}$

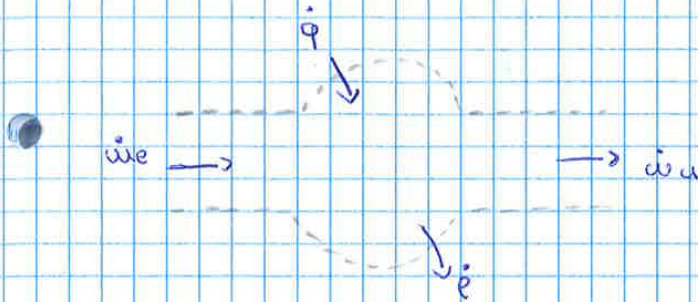
$\Rightarrow$  guardando il diagramma di Rankine  $\hat{H}_e = 3770 \text{ kJ/kg}$

$T_u = ?$   
 $P_u = 10 \text{ bar} = 10000 \text{ kPa}$

$\hat{H}_e = \hat{H}_u = 3770 \text{ kJ/kg}$   
 $\Rightarrow$  procedo grafico  $T_u = 310^\circ\text{C}$



si considerano in generale dei sistemi aperti



- calore e lavoro  $\dot{q}$  e  $\dot{e}$  positivi
- flussi volumetrici positivi

effettuare il bilancio di massa e verificare che esista un volume di controllo

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_a$$

↳ **BILANCIO DI MASSA**

effettuare il bilancio di energia

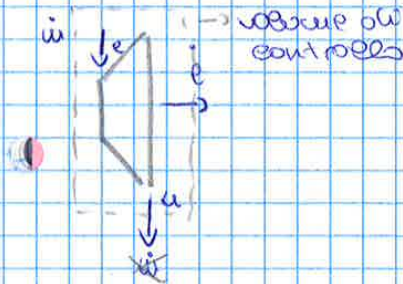
$$\frac{dU}{dt} = \dot{q} - \dot{e} + \dot{m}_e \left[ \hat{H} + g\hat{h} + \frac{v^2}{2} \right]_e - \dot{m}_a \left[ \hat{H} + g\hat{h} + \frac{v^2}{2} \right]_a$$

Annotations for the energy balance equation:

- $\dot{q}$ : POTENZA TERMO (heat power)
- $\dot{e}$ : POTENZA MECCANICA (mechanical power) - note:  $\dot{e}$  is the rate of work done on the system, so it's negative in the equation.
- $\dot{m}_e$ : CAPOFLUSSO VOLUMICO (volumetric flow rate)
- $\hat{H} + g\hat{h} + \frac{v^2}{2}$ : ENERGO POTENZIALE (total specific energy)
- $\frac{v^2}{2}$ : ENERGIA CINETICA (kinetic energy)
- $\hat{H} + g\hat{h}$ : ENERGO POTENZIALE (potential energy)
- $\hat{H}$ : ENERGO MASSICA (specific enthalpy)

$$\Rightarrow \frac{dU}{dt} = \dot{q} - \dot{e} + \dot{m}_e \hat{H}_e - \dot{m}_a \hat{H}_a$$

di TURBINA: converte l'energia in lavoro elettrico (potenza elettrica)



Non è necessario, essere in stato stazionario - l'input e l'output è costante.

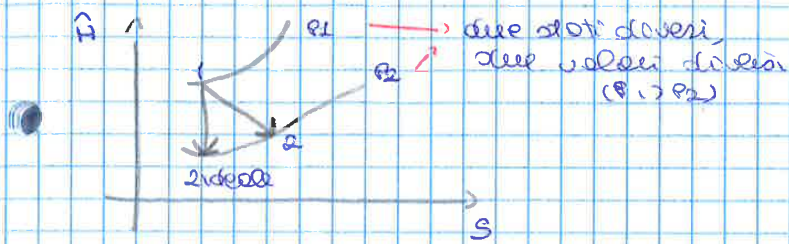
si sono più stadi di espansione, così si possono realizzare un certo numero di stadi.

Il bilancio di massa  $\dot{e}$ :  $\dot{m}_e = \dot{m}_a = \dot{m}$

Il bilancio di energia  $\dot{e}$ :  $\dot{m} [\hat{H}_e - \hat{H}_a] = \dot{e}$



### Partenza dalla TURBINA

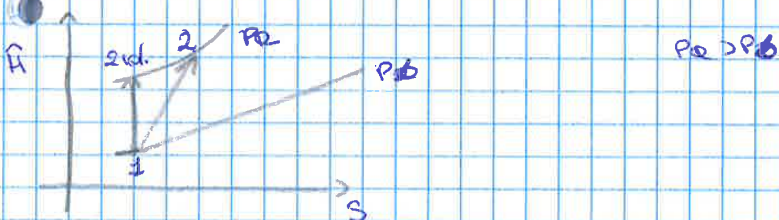


1. Tracce reali ed ideali da 1 a 2 ideale
2. " ed linee tra 2 reali, prima entropia crescente

$$\dot{m} = \frac{\dot{e}_{ideale}}{\dot{e}_{reale}} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2,ideale}} \quad \text{RENDIMENTO ISENTROPICO}$$

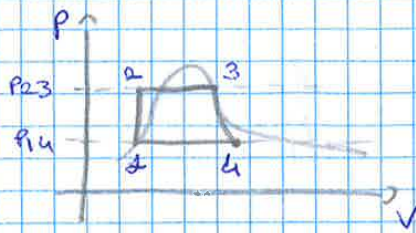
o.c.  $\dot{m}_{CS}$       aumento di entropia sul 10° gradino

### FORNITURA COMPRESORE



$$\dot{m} = \frac{\dot{e}_{id}}{\dot{e}_{reale}} = \frac{h_2 - h_{2id}}{h_2 - h_1}$$





Piro 2 e 3 è cost.  
Piro 1 e 4 è cost.

Il rendimento o efficienza generale è così che dipende dalla sua grandezza

$$\eta = \frac{\dot{e}_t + \dot{e}_p}{\dot{q}_b} \approx \frac{\dot{e}_t}{\dot{q}_b}$$

perché si assume  $\dot{e}_p$  è piccolo  
sistemo  
ma che se  $\dot{e}_p$  è +, tu sai che  
 $\dot{e}_p$  deve essere negativo

esempio

$$= \frac{\dot{u} (\hat{H}_3 - \hat{H}_4) + \dot{u} (\hat{H}_1 - \hat{H}_2)}{\dot{u} (\hat{H}_3 - \hat{H}_2)}$$

esercizio:

$p_3 = 100 \text{ bar}$   
 $p_4 = 0,01 \text{ bar}$   
 $\dot{u} = 30 \text{ kg/s}$   
 $\dot{e}_u = ?$   
 $\dot{q}_b = ?$   
 $\eta = ?$

dal grafico, osservando

$$\hat{H}_1 = 120 \text{ kJ/kg}$$

$$\hat{H}_2 = 130 \text{ kJ/kg}$$

$$\hat{H}_3 = 2700 \text{ kJ/kg}$$

$$\hat{H}_4 = 2300 \text{ kJ/kg}$$

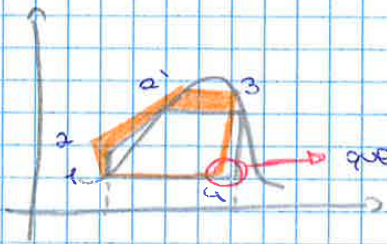
$$\dot{q}_b = \dot{u} (\hat{H}_3 - \hat{H}_2) = 30 (2700 - 130) = 72 \cdot 100 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} = 72,00 \text{ MW}$$

$$\dot{e}_u = \dot{e}_t - |\dot{e}_p| = 23,7 \text{ MW}$$

$$\eta = \frac{\dot{e}_u}{\dot{q}_b} = 0,33$$

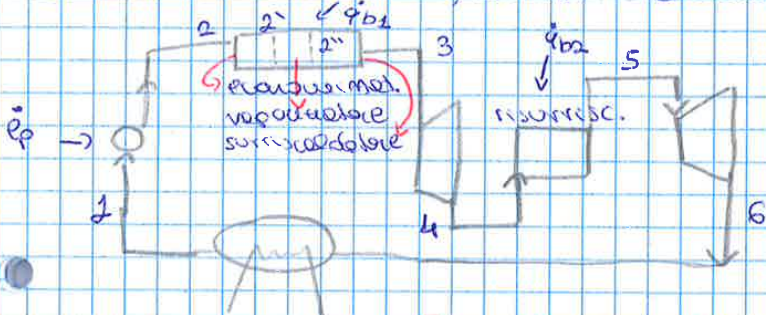


- **convergenza** in posizione, ma anche possibile perché stesso volume ed  
 bincaldere  
 percentuale di evaporato in aumento



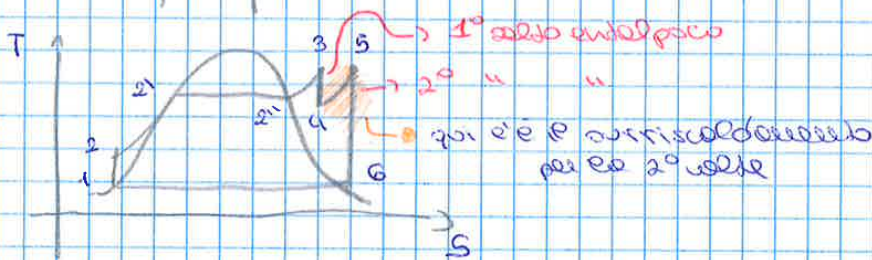
è aumentato di questo  
 l'area

- se la **risurrezione** è massima, aumenteremo l'area

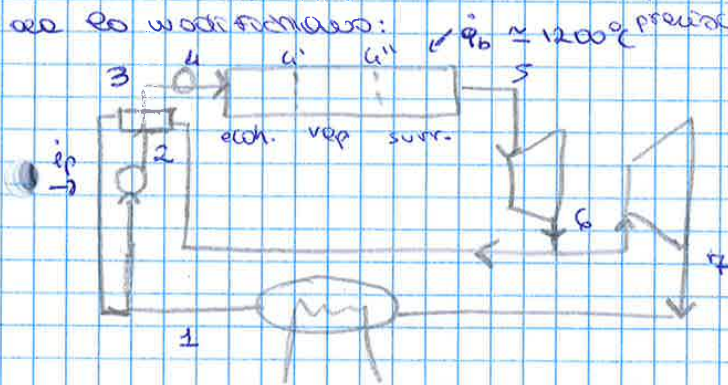


convergenza max.  
 per essere espans  
 massima

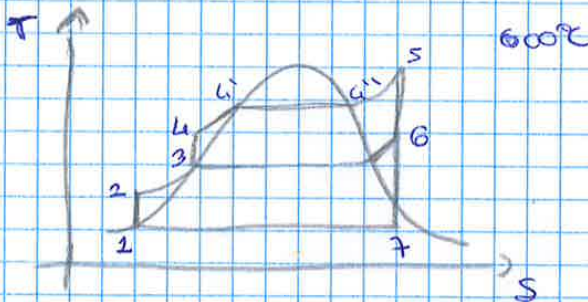
Si produce l'espans  
 rimpicciolendo il volume  
 in volume tra una  
 espansione o l'altra



- **spillo welle**, perché desideriamo un po' di un po' di acqua e  
 se ce lo vogliono fornire:

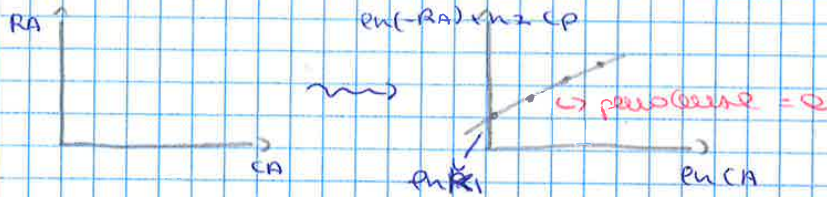


se ce un'altra pompa  
 se 3 è il REALIZZATORE





MODELO PROSP 3, 4, 5 → CP COST  
 $En(-RA) + k_2 CP$



$$RA = -k_1 CA + k_2 CP$$

→ ed possono essere perché  $k_2 CP$  noto

$$k_1 CA = (-RA + k_2 CP)$$

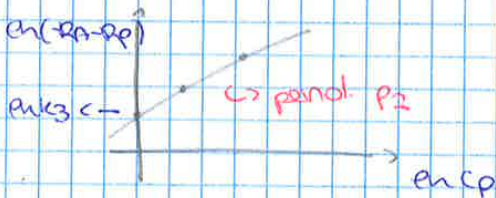
$$En(-k_1 CA + k_2 CP) = En k_2 + \alpha En CA$$

$$RX = k_3 CP^P - RA - RP$$

$$RP = -k_4 RX$$

$$En(-RA - RP) = En k_3 + \beta_2 En CP$$

Primo 3 DATI.



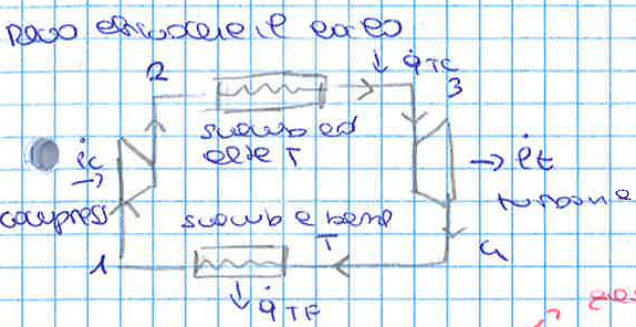


$$\begin{aligned}
 \dot{Q} &= \dot{m} c_p (T_3 - T_u) \\
 \dot{Q} &= \dot{m} c_p (T_2 - T_1) \\
 \dot{Q}_{TC} &= \dot{m} c_p (T_3 - T_2) \\
 \eta &= \frac{\dot{Q} &= \dot{m} c_p (T_3 - T_u) - \dot{m} c_p (T_2 - T_1)}{\dot{Q}_{TC}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_c &= P_3 \rightarrow P_3 P_u T_c \\
 P_3 &= 6 \text{ bar} \\
 P_u &= 1 \text{ bar}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 c_p - c_v &= R \Rightarrow c_p = R + c_v \\
 \kappa = \frac{R + c_v}{c_v} = \frac{R}{c_v} + 1 \Rightarrow \kappa - 1 &= \frac{R}{c_v} \\
 c_v = \frac{R}{\kappa - 1} \Rightarrow c_p &=
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \eta &= \frac{\dot{Q} &= \dot{m} c_p (T_3 - T_u) - \dot{m} c_p (T_2 - T_1)}{\dot{Q}_{TC}} \\
 &= \frac{\dot{m} c_p (T_3 - T_u) - \dot{m} c_p (T_2 - T_1)}{\dot{m} c_p (T_3 - T_2)} \\
 &= 1 - \frac{(T_u - T_1)}{(T_3 - T_2)} \\
 \text{Soccorre } \frac{T_2}{T_1} &= \frac{T_3}{T_u} = \left(\frac{P_3}{P_u}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} = \left(\frac{T_3}{T_2}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \\
 \kappa &= 1 - \frac{T_1 (T_u (T_3 - T_2))}{T_2 (T_3 (T_2 - T_1))} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}
 \end{aligned}$$



nel ciclo che solo il CO<sub>2</sub> riceve calore in modo indiretto in una camera ad alta T e lo cede espandendosi in turbine (che allora riceve il lavoro) e in un secondo scambiatore a basso T.

Considero  $c_p = \text{cost}$  *sono in condizioni ideali*  
 $|\dot{Q}_T| = \dot{m} (H_3 - H_u) = \dot{m} c_p (T_3 - T_u)$   
 $|\dot{Q}_{TC}| = \dot{m} (H_3 - H_2) = \dot{m} c_p (T_3 - T_2)$  *però posso sostituire i secondi membri con quelli relativi a un ciclo a Rankine e dunque*

mentre per il 1° e 2°  $H_1 \approx H_2 \rightarrow$  poi NO

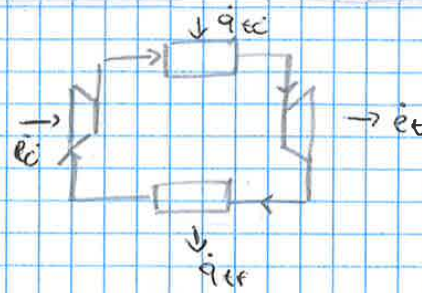
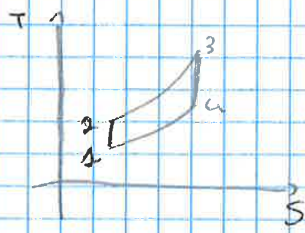
$$\begin{aligned}
 |\dot{Q}_C| &= \dot{m} c_p (T_2 - T_1) \\
 |\dot{Q}_{TF}| &= \dot{m} (H_u - H_1) = \dot{m} c_p (T_u - T_1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 r_p &= \frac{P_2}{P_1} = \frac{P_3}{P_u} \quad \text{RAPPORTO DI COMPRESIONE} \\
 T_2 & \text{ e } T_3, 4
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_u} &= \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \\
 TP = \text{COS} &= \frac{c_p - c_v}{c_p} = 1 - \frac{c_v}{c_p} = 1 - \frac{1}{\kappa} = \frac{\kappa - 1}{\kappa} \\
 \Rightarrow a = \frac{R}{c_p} &= \frac{\kappa - 1}{\kappa}
 \end{aligned}$$

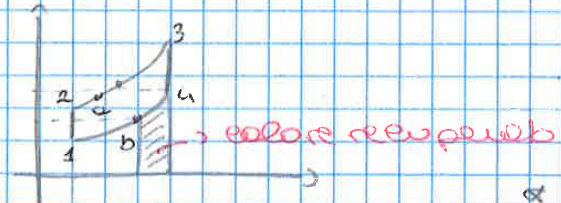
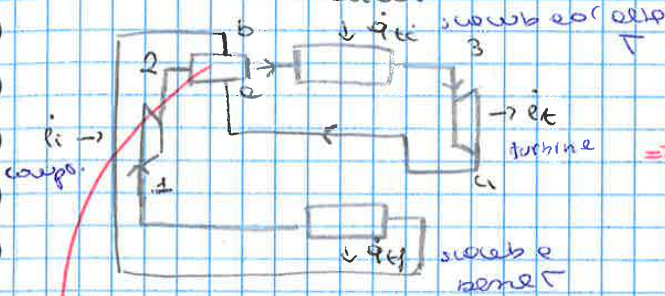
per esprimere ed equivale





$T_1 = 20^\circ\text{C}$   
 $T_2 = 216^\circ\text{C}$   
 $T_3 = 1200^\circ\text{C}$   
 $T_4 = 610^\circ\text{C}$

Partendo dai dati e procedendo così:



Se il calore recuperato non fosse stato recuperato, si avrebbe un ciclo con un solo scambiatore di calore. In questo caso, il calore recuperato andrebbe disperso nell'ambiente.

Anche una quantità infinitesima di calore recuperato produce un aumento dell'efficienza.

**GENERATORE**

(come scambiatore di calore)

**I BILANCI DI MATERIA:**  $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}_3 = \dot{m}_4 = \dot{m}$

$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}_3 = \dot{m}_4 = \dot{m}$

$|\dot{q}_t| = \dot{m} c_p (T_4 - T_1)$

$\dot{q}_c = \dot{m} c_p (T_3 - T_2)$

**I BILANCI DI ENERGIA:**  $\dot{m}(h_2 - h_1) = \dot{m}(h_4 - h_3)$  per il generatore

$\Rightarrow T_2 - T_1 = T_4 - T_3$  per funzionamento in ciclo.

necessariamente è che  $T_2 < T_4 \Rightarrow T_2 \leq T_4$   
 $T_1 \leq T_3$

caso speciale:  $T_2 = T_3 \Rightarrow T_2 = T_3 = \sqrt{T_1 T_4}$

Per il generatore  $r_p = \left(\frac{T_3}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$

per il compressore  $r_c = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$

$r_p = \left(\frac{T_3}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$

$\dot{m} c_p (T_2 - T_1) = \dot{m} c_p (T_4 - T_3)$   
 calore recuperato

$E_R = \frac{\dot{m} c_p (T_2 - T_1)}{\dot{m} c_p (T_4 - T_3)} = \frac{T_2 - T_1}{T_4 - T_3} \Rightarrow T_2 = E_R (T_4 - T_3) + T_1$   
 calore recuperato

$\eta = \frac{\dot{e}_t}{\dot{q}_c} = \frac{\dot{e}_t - |\dot{q}_c|}{\dot{q}_c} = \frac{\dot{m} c_p [(T_3 - T_4) - (T_2 - T_1)]}{\dot{m} c_p (T_3 - T_2)} = \frac{(T_3 - T_4) - (T_2 - T_1)}{(T_3 - T_2) E_R (T_4 - T_3)}$

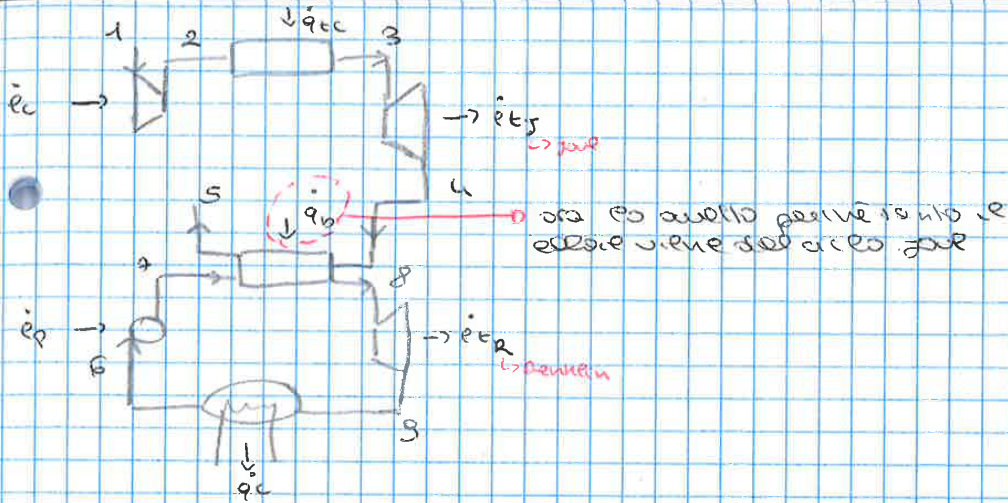
per  $\eta_c = \eta_t = 1$

$\eta = 1 - \frac{1}{r_p^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} \frac{(1 - E_R) + E_R r_p^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{\frac{T_3}{T_1} \frac{1}{r_p^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} (1 - E_R) + E_R - 1}$

nel caso ideale  $E_R = 1 \Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_1}{T_3} r_p^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$

**EFFICIENZA GENERATORE**





questo è uno **GAUFIERAZIONE** mentre condurranno a gas o o uopere da esse.

i rendimenti.

$$\eta = \frac{\dot{e}_u}{\dot{q}} = \frac{\dot{e}_{tj} + \dot{e}_{tr} - |\dot{e}_p| - |\dot{e}_c|}{\dot{q}_c}$$

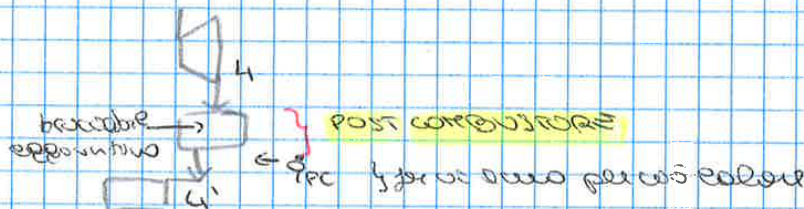
$\dot{e}_u$  → **RENDIM. COMPLESS**  
 $\dot{q}$  → **QUANTO CALORE SPENDIBILE**  
 $\dot{e}_{tj} + \dot{e}_{tr}$  → **potenza che facciamo**  
 $|\dot{e}_p| - |\dot{e}_c|$  → **cos'è più sottopressione**

Questo ciclo esemplato è detto **UNFIRED** che si distingue da un ciclo **FIRED**

(quando nel breve istante introduciamo volume → T aumenta → gas si espandono)

Se introduciamo da altro bruciatore, andranno a finire oltre quello e

perché un'altra reazione di combustione.



$$\eta = \frac{\dot{e}_u}{\dot{q}} = \frac{\dot{e}_{tj} + \dot{e}_{tr} - |\dot{e}_p| - |\dot{e}_c|}{\dot{q}_{tc} + \dot{q}_{pc}} \Rightarrow \dot{q}_{pc} \neq 0 \text{ se si ha il ciclo fired}$$

$$\eta = \frac{\dot{m}_j c_p (T_3 - T_4) + \dot{m}_R (H_3 - H_5) - \dot{m}_j c_p (T_2 - T_1)}{\dot{m}_j c_p (T_3 - T_2) + \dot{m}_R c_p (T_4 - T_1)}$$

$\dot{e}_p$  è post-perdita  
 calore morto che lo  
 trascuriamo

**BILANCIO ENERGETICO**

sono i nomi del ciclo

Partiamo dal polo freddo  $\dot{m}_R (H_5 - H_3) = \dot{m}_j c_p (T_4 - T_5)$

$T_4 = T_5$  se **UNFIRED**

↳ dipende dall'espansione in turbine  
 (perché del rapporto di  
 espansione che lo  
 fanno)

è una quantità che  
 viene formata

↳ Perchè se potesse aria non è possibile formare, mentre tutto lo getta proiettare si



Non sono reali prendiamo da un lato (9cc) perché  $T_{a\text{reale}} > T_{a\text{ideale}}$ , perciò  
 non possiamo avere quantità maggiore di energia e l'efficienza proprio del  
 generatore è maggiore.

$$\eta = \frac{Q_{us}}{Q_{in}}$$

Dimostrazione che  $r_{sp} = \left(\frac{T_3}{T_1}\right)^{\frac{1}{2} \frac{k}{k-1}}$  (con equazione di riferimento all'equazione)

•  $T P^{\frac{1-k}{k}} = \text{cost}$  (reg. adiabatica)

•  $T_1 P_1^{\frac{1-k}{k}} = T_2 P_2^{\frac{1-k}{k}}$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-k}{k}} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = r_{sp}^{-\frac{1-k}{k}} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = r_{sp}^{\frac{k-1}{k}} = \sqrt{\frac{T_3}{T_1}}$$

• Non sono diverse  $T_2 = T_4$  :  $\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \Rightarrow T_2^2 = T_3 T_1$

$$T_2 = \sqrt{T_3 T_1}$$

Andando a sostituire in una delle relazioni precedenti :  $\sqrt{\frac{T_3 T_1}{T_1}} = r_{sp}^{\frac{k-1}{k}}$

$$\sqrt{\frac{T_3}{T_1}} = r_{sp}^{\frac{k-1}{k}}$$

$$r_{sp} = \left(\frac{T_3}{T_1}\right)^{\frac{1}{2} \frac{k}{k-1}}$$



COEFF. DI PRESSIONE :  $COP = \frac{\dot{Q}_{eff}}{\dot{Q}_c} = \frac{\dot{H}_1 - \dot{H}_a}{\dot{H}_2 - \dot{H}_1}$   
↳ potenza  
che fornisce al ciclo

Aspirare acqua per mantenere la dda ecco perché fu così poco  
per il mio è la COPPA DI VALORE :

$$COP = \frac{\dot{Q}_{eff}}{\dot{Q}_c}$$

U



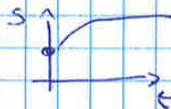
contatto e volume



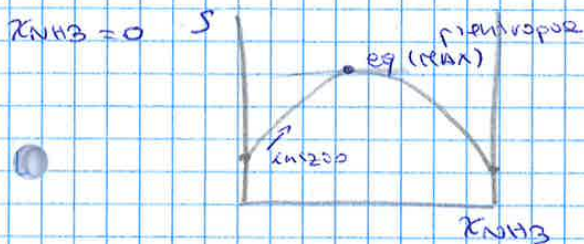
→ AUTOCALORE



Le variazioni di entropia e l'ordine di disgregazione  $\Rightarrow$  raggiung. il max. temp. e di un. di equilibrio



al po. max. come spinto verso destra per un tempo relativo. Processo:



In generale sono possibili flussi di materia e di energia con processi interni, no inerti.  $\Rightarrow$  SISTEMA CHIUSO, con lavoro solo di volume, ISOTERMO

a volume cost.

1° principio:  $dq - \cancel{pdv} = du$   
 $pdv$  perché calcol. est. Po. sist. in un. d'uso

2° principio:  $Tds = dq + Tds_g \Rightarrow dq = Tds - Tds_g$

Processo avv. d'uso:  $Tds - Tds_g = du$

$Tds_g = Tds - du = -du + d(Ts) = -d(U - TS)$

reproso l'incremento nel "surgente" per un' est. cost.

$A = U - TS$  ENERGIA LIBERA DI HELMHOLTZ

$\Rightarrow dA = -Tds_g$

↳ funz. stato

$dA < 0$  in ogni proc. naturale  
 $dA = 0$  equilibrio

Es. poss. avv. d'ordine che in questo sistema forse è naturale, ma il disordine può succedere.



possiamo avere processi non di volume, per esempio nelle batterie e nei processi elettrolitici (legato al trasferimento di ioni) o anche negli esseri viventi.

⇒ tutto ciò che è **LAVORO UTILE**

**Trasform. a P e T costanti, sistema chiuso**

$dq = -PdV + dU = dU$  1° principio

$dq = TdS - Tds_g$  2° principio

⇒  $TdS - Tds_g - PdV - dU = dU$  **LAVORO UTILE STERILE (non utile)**

$dU = - \{ dU + PdV - TdS \} - Tds_g = - \{ dU + d(PV) - d(TS) \} - Tds_g =$   
 $= - d(U + PV - TS) - Tds_g = - dG - Tds_g$   
parte cost  
funz di stato  
di diss energia dissipata

•  $\int dU = - \int dG - \int Tds_g$  è sempre > 0  
 $U = -\Delta G - E_{diss}$

Possiamo dire quindi  $U = (-\Delta G) - E_{diss}$

- se processo **REVERSIBILE**  $U_{rev} = (-\Delta G)$
- " " **REALE**  $U_{real}$  è minore di quello di prima ⇒ parte energia dissipata

$(-\Delta G) = \max U$  ottenibile ad  $T, P$  cost temperatura e pressione

**Trasf. a V e T cost, sist. chiuso**

Facciamo gli stessi passi con eq. del caso preced. che uguo:

•  $(-\Delta A) = \max U$  ottenibile ad  $T, P$  e  $V$  cost in sist. chiuso

Fin ora abbiamo definito i vari stati termodin.

$T, P, V, U, H, S, A, G$  sono le grandezze.

Proprietà derivate per esempio  $\alpha_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$   $\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$

Consideriamo un sistema chiuso inizialmente e opportunamente equo e omogeneo ed ipotizziamo di volerlo portare nel sistema.

$V = V(T, P)$   
 $S = S(T, P)$  oppure se lo volessimo  $P = P(T, S)$  } esse due 2 variabili per conoscere le T e P

• Conosc. ed  $T, P$  reversibile e esempio 2° caso di volume



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

• esse  $\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$  e  $\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$

partendo da  $du = T ds - P dv$  e appl. cond. termod. rev. e v cost.

$$\Rightarrow (du)_v = T(ds)_v - P(dv)_v$$

$\downarrow$   
 $= 0$

div. per dT

↳ come se dT fosse costante

$$\left( \frac{du}{dT} \right)_v = T \left( \frac{ds}{dT} \right)_v$$

$$c_v = \left( \frac{du}{dT} \right)_v = T \left( \frac{ds}{dT} \right)_v$$

partendo da  $dH = T ds + V dp$  e appl. termod. rev e P cost

$$\Rightarrow (dH)_P = T(ds)_P + V(dp)_P$$

$\downarrow$   
 $= 0$

div. dT

↳ come se dT fosse costante

$$\left( \frac{dH}{dT} \right)_P = T \left( \frac{ds}{dT} \right)_P$$

$$c_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_P = T \left( \frac{ds}{dT} \right)_P$$

$$F(x, y) \Rightarrow dF = \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right) dx + \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right) dy = A dx + B dy$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right) \quad \left( \frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial B}{\partial x} \right)_y$$

$\underbrace{\hspace{1cm}}_A \quad \underbrace{\hspace{1cm}}_B$

Applicando queste similitudini alle eq. di Gibbs

$$du = T ds - P dv \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left( \frac{\partial P}{\partial s} \right)_v$$

$$dH = T ds + V dp \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_s = \left( \frac{\partial V}{\partial s} \right)_P$$

EQ. DI MAXWELL

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

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



**ENTALPIA S(T, V)**

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{\frac{C_V}{T}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}_{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

**S(T, P)**

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

**EFFETTO DI VARIAZ DI TEMPERATURA**

$$\Delta U \approx \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} \Delta T \quad \Delta H \approx \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}_{C_P} \Delta T \quad \Delta S \approx \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P, V}}_{\frac{C_{P, V}}{T}} \Delta T$$

caso di gas press o volume cost

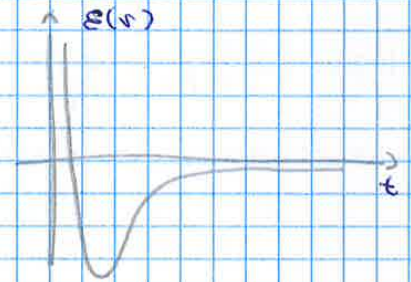
**EFFETTO VARIAZIONE DI VOLUME**

$\Delta U \approx \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Delta V \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$  per un gas perfetto caso di un liquido volume si ha effetto nullo sull'energia interna

spiega:  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  è un parametro per un materiale condensato

A livello molecolare:  $dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

questo effetto è molto grande per liquidi / solidi



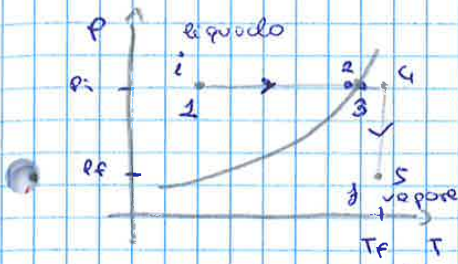
$H = U + PV$

per un gas perfetto U non cambia con P/V. => per gas l'effetto del volume si sente e arriva nei altri casi

**EFFETTO VARIAZ. DI PRESSIONE**

$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \begin{cases} 0 & \text{per i gas ideali perché H dep. solo da T, non da P} \\ \approx 0 & \text{per le gas condensate, l'effetto è piccolo perché il volume è molto piccolo} \\ \text{effetto notevole: per gas densi perché hanno alto P} \end{cases}$





Il sistema subisce  
comp. esistente

Qua supposto 2  
poi via problema 2  
elementi (P\_i e  
vapore)

$$S_5 - S_1 = S_5 - S_4 + S_4 - S_3 + S_3 - S_2 + S_2 - S_1$$

$$S_5 - S_4 = - \int_{P_i}^{P_f} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

vapore

[T = T\_f, cost]

$$S_4 - S_3 = \int_{T_{evap}}^{T_f} \frac{c_{p,v}}{T} dT$$

[P = P\_i, cost]

$$S_3 - S_1 = \int_{T_i}^{T_{evap}} \frac{c_{p,l}}{T} dT$$

[P = P\_i, cost]

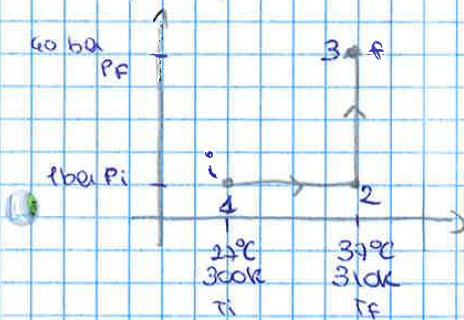
$$S_3 - S_2 = \Delta_{ev} S = \frac{\Delta_{ev} H}{T_{ev}}$$

esempio: acqua liquido m = 2 mol

i) 23°C 1 bar

f) 37°C 1 bar

$$\Delta S = ? \quad \tilde{c}_p = 75,3 \text{ J/molK} \quad \alpha = 0,000306 \text{ K}^{-1} \quad \tilde{V} = 18,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$$



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

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} =$$

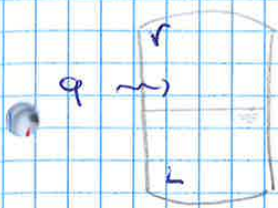
$$= \int_{T_i}^{T_f} \frac{c_p}{T} dT + \int_{P_i}^{P_f} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP =$$

$$= n \int_{T_i}^{T_f} \frac{\tilde{c}_p}{T} dT + \int_{P_i}^{P_f} n \left( \frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P dP =$$

$$= n \left[ \int_{T_i}^{T_f} \frac{\tilde{c}_p}{T} dT + \int_{P_i}^{P_f} \tilde{V} \alpha dP \right] = 4,80 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$



esercizio



3 kg H<sub>2</sub>O

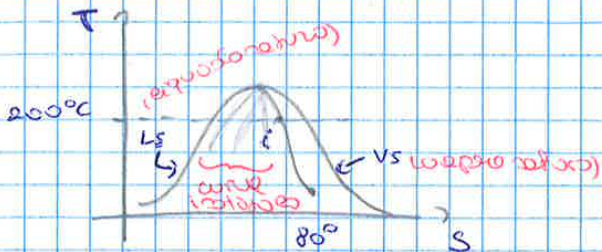
iniziale  $\Rightarrow$   $x_{Li} = 0.20$

finale  $\Rightarrow$   $P_f = 2.8$

$T_i = 200^\circ\text{C}$

$T_f = ?$   $q = ?$

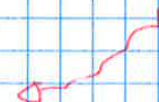
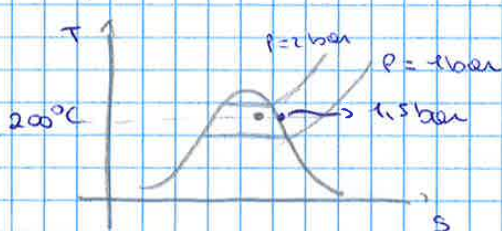
ovvero i diagrammi T-S



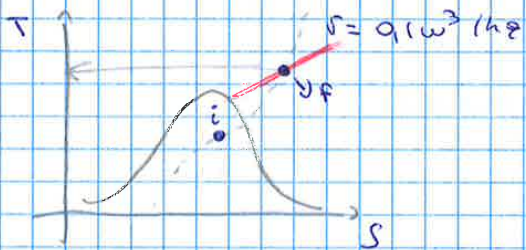
$\hat{V}_i = 100 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg} = 0.1 \text{ m}^3/\text{kg}$

$\hat{H}_i = 2400 \text{ kJ/kg}$

$P_i = 1.5 \text{ bar}$



$\hat{V}_f = \hat{V}_i$   $P_f = 2.8 \text{ bar}$



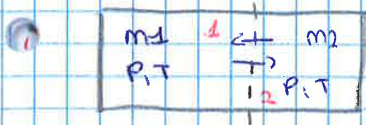
$v = 0.1 \text{ m}^3/\text{kg}$   $\rightarrow$  prendiamo lo stato iniziale presente per quel punto e poi prendiamo lo stato finale (2.8 bar) e così otteniamo il punto finale f.

$\Rightarrow$   $T = 670^\circ\text{C}$   
 $\hat{H}_f = 3275 \text{ kJ/kg}$

Scrivendo  $q = \omega (\hat{H}_f - \hat{H}_i) \Rightarrow \hat{Q}_i = \hat{H}_i - P_i \hat{V}_i = 2250 \text{ kJ/kg}$   
 $= 2175 \text{ kJ/kg}$   $U_f = 2875 \text{ kJ/kg}$



Esistono reazioni supersemplici che permettono di far passare solo determinate.



Il caso 2 può avvenire se abbiamo,  $P \neq P_0$

Se passò da un sistema a un più stretto  $P$  diventa  $P + \Delta P$ , mentre il sistema esterno rimane uguale.

Libertà reversibile in equilibrio con comp. adiacente



- ① Agg. 2 mol di H<sub>2</sub>O
- ② Rimuovo 1 mol di O<sub>2</sub>
- ③ " 2 mol di H<sub>2</sub>

$$dG = \int_1 dG + \int_2 dG + \int_3 dG = \int_{n_{H_2O}=0}^{n_{H_2O}=2} \mu_{H_2O} dn_{H_2O} + \int_{n_{O_2}=1}^{n_{O_2}=0} \mu_{O_2} dn_{O_2} + \int_{n_{H_2}=2}^{n_{H_2}=0} \mu_{H_2} dn_{H_2}$$

questo vuol dire che in ogni comp. esterno c'è.

Per un sistema semplice, comp. cost  $\Rightarrow dG = -SdT + VdP$

... " " con comp. variab.  $\Rightarrow dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$

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

$G = U + PV - TS$

// le var. esterne

$dG = dU + PdV + VdP - TdS + SdT$

$-SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = dU + PdV + VdP - TdS + SdT$

$\Rightarrow dU = TdS - PdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$

$dH = TdS + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$





(1) (2) (3)

A<sub>1</sub> A<sub>2</sub> A<sub>3</sub>

$\nu_1 = -1$   $\nu_2 = -3$   $\nu_3 = +2$

$$m_{g,i} = m_i - m_{i,0}$$

do una reazione chimica ed un numero fissato tutto a sinistra:

$$\left[ \nu_i \right] \sum \nu_i \mu_i$$

	$m_{g,i} (\text{H})$	$m_{g,i} (\text{O}_2)$	$m_{g,i} (\text{CO}_2)$
N <sub>2</sub>	-1 mol	-2 mol	-3 mol
H <sub>2</sub>	-3 mol	-6 mol	-9 mol
NH <sub>3</sub>	2 mol	4 mol	6 mol
$\Sigma$	1	2	3

$$m_{g,i} = m_i - m_{i,0} = \nu_i \epsilon$$

casì  $\rightarrow$  Lo grado di avanzamento della reazione

$$dm_i = \nu_i d\epsilon$$

$$du = -\cancel{\nu_i} dT + \cancel{\nu_i} dP + \sum_i \mu_i dm_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\epsilon = \left( \sum_i \mu_i \nu_i \right) d\epsilon$$

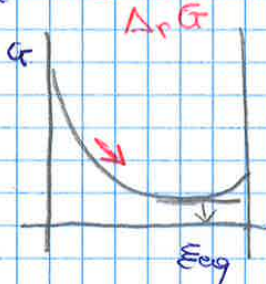
T cost  
P cost

$$dm_i = \nu_i d\epsilon$$

Per l'equilibrio:  $du = d\epsilon \left( \sum_i \mu_i \nu_i \right) = 0$

$$\text{ovvero } \sum_i \mu_i \nu_i = 0$$

$$\frac{du}{d\epsilon} = \sum_i \mu_i \nu_i = 0$$



trov. naturale:  $du = \left( \sum_i \mu_i \nu_i \right) d\epsilon < 0$

$$\frac{du}{d\epsilon} = \sum_i \mu_i \nu_i < 0 \quad \text{ovvero } G \text{ tende a decr. (freccia rossa)}$$

se ciò non è soddisfacibile allora il sistema non viene appeso



$$D = 2 + \cancel{P} - \cancel{P} - \cancel{P} + C = C + 2 - P$$

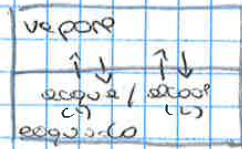
$\swarrow$  **GRUPPO CHIMICI**  
 $\downarrow$  **NUMERO DI FATTORI FISICI (es. PET)**  
 $\searrow$  **FASI**

$\rightarrow$  **REGOLA DELLE FASI**



$$D = C + 2 - P = 2 + 2 - 1 = 3$$

$P_1, T_1, C_2$  zucchero



$$D = C + 2 - P = 2 + 2 - 2 = 2$$

$P_1, x_1^{(1)} \rightarrow T_1, x_1^{(2)}$

$T_1, x_1^{(1)}$

2 fasi e acqua  $\rightarrow$  produzione  
 ottimale due o una  
 fase

Per gruppo di reazioni chimiche prodotte, sono:

$$\sum_{j=1}^r \nu_{ij} \nu_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, r$$

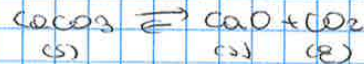
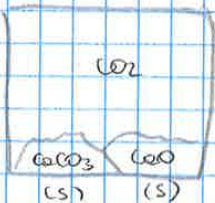
$$D = C + 2 - P - r$$

questo  $D = C + 2 - P - r$

$\rightarrow$  **REAZ. CHIMICHE**

e a (1) e (2) corrispondono:

$r$  reazioni chimiche del tipo reazione



$$D = C + 2 - P - r = 2 + 2 - 3 - 1 = 1$$

3

3 specie: esse  
 reattive sono  
 considerate

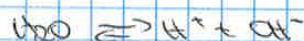
esiste un solo  
 sistema di CO2  
 indipendente e fissato  
 da cui sono  
 variabile

**IONI-ESTRANEI**: si devono anche considerare stechiometriche, e non utilizzate

$a \Rightarrow$  **VINCOLI ACCIDENTALI**,  $D = C + 2 - P - r - a$

$\rightarrow$  **GRUPPO ADD. REIONI**

Fenomeno di coesistenza di specie acetate in acqua

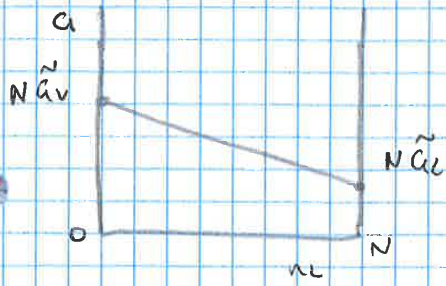


Il sistema sono  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$

$$D = C + 2 - P - r - a = 5 + 2 - 1 - 2 - 1 = 3$$

$\rightarrow$  **possibile un unico fase**

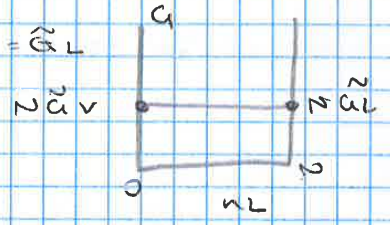




$$\tilde{G}_V > \tilde{G}_L \Rightarrow L$$

$$\tilde{G}_V < \tilde{G}_L \Rightarrow V$$

l'ontologia per avere un sistema di due forze e  $\tilde{G}_V = \tilde{G}_L$





$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ev}} \tilde{H}}{RT^2}$$

**CLAUSIUS CLAPYRON**

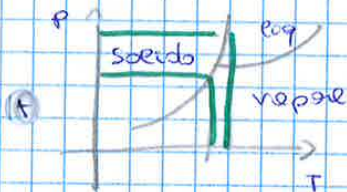
se  $\Delta_{\text{ev}} \tilde{H} \approx \text{cost}$

$$\int_{P(T_1)}^{P(T_2)} \frac{d \ln P}{d \ln P} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{ev}} \tilde{H}}{RT^2} dT \Rightarrow \ln \frac{P(T_2)}{P(T_1)} = \frac{\Delta_{\text{ev}} \tilde{H}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} \tilde{H}}{T \Delta_{\text{fus}} \tilde{V}}$$

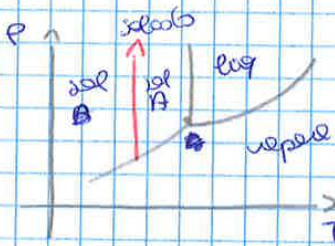
si può considerare le proprietà, e cioè i valori, poco per press. e temp. (e si considerano proporzioni costanti)

$$\int_{P(T_1)}^{P(T_2)} dP = \frac{\Delta_{\text{fus}} \tilde{H}}{\Delta_{\text{fus}} \tilde{V}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \Rightarrow P_2 - P_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}} \tilde{H}}{\Delta_{\text{fus}} \tilde{V}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$



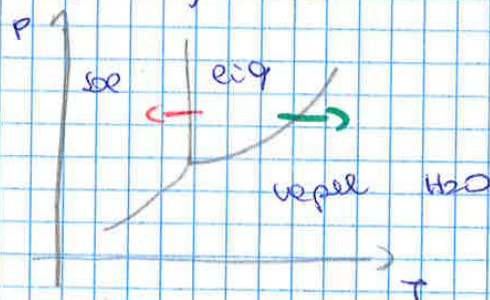
$$T_2 = T_1 \exp \left\{ \frac{\Delta_{\text{fus}} \tilde{H}}{\Delta_{\text{fus}} \tilde{V}} (P_2 - P_1) \right\}$$

↳ espressione esponenziale perché diversi valori ed diff. di temperatura, questo perché esse continue durante, mentre ed diff. di pressione è più decisa che vale (//)



passo dove più rapido in eq e avere più punti di eq => passo anche avere

① delle transizioni di fase tra due modi (per solventi stabili o controllate)



Acqua in stato metastabile =>

l'acqua rimane in eq. stabile

Acqua sottoraff => l'acqua rimane

liquida



risorse monocorona

$$P, T, \tilde{V}, \tilde{U}, \tilde{H}, \tilde{S}, \tilde{A}, \tilde{G}$$

EQ. VOLUNTARI:  $\tilde{V} = \tilde{V}(P, T)$

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

con un eq. volontaria una funzione  
possa ottenere tutte le eq. di  
stato

$$\left. \begin{matrix} \tilde{G} \\ \tilde{A} \\ \tilde{S} \\ \tilde{U} \\ \tilde{H} \end{matrix} \right\}$$

STATO FONDO:  $\tilde{A}(\tilde{V}, T) = \tilde{A}$

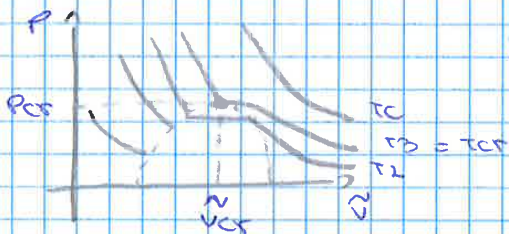
$$\tilde{G}(P, T) = \tilde{G}$$

→ conoscendo una di queste  
relaz. tutte le eq. di  
stato

es. con  $\tilde{S}$

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

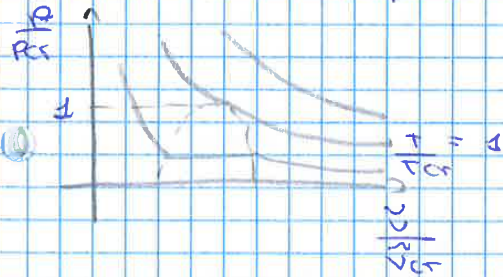
$$\tilde{H} - T\tilde{S} = \tilde{G} \Rightarrow \tilde{H} = \tilde{G} + T\tilde{S} = \tilde{G} + T \left( - \frac{\partial \tilde{G}}{\partial T} \right)_P$$



→ STATO VOLUNTARI.

cost. del  
solo fondo

Se il diagramma esprime costi diversi (vedi sotto), il prezzo del  
diagramma che è indep. dal tipo di flusso (è uguale per ogni flusso)



una variabile  
risultante:  
 $\frac{T}{T_r} \quad \frac{P}{P_r} \quad \frac{V}{V_r}$

CELESTI DEGLI STATI CORRISPOND: tutto i flussi seguono la

stesse eq. di stato volent. se questo viene espresso in valori ridotti

$$\frac{P_r V_r}{T_r} = f \left( \frac{P_r}{T_r}, \frac{T_r}{T_r} \right) \quad \frac{P_r}{T_r}$$

$f \left( \frac{P_r}{T_r}, \frac{T_r}{T_r} \right)$

$$\begin{aligned} P_r &= \frac{P}{P_r} \\ V_r &= \frac{V}{V_r} \\ T_r &= \frac{T}{T_r} \end{aligned}$$



**Equazione di stato espansa in serie potenze**

**VIRIALE** : ole scritte dopo la regione di vapor del gas (no lens  $P_{01} - V_{01}$ )

$$P \bar{V} = RT \left\{ 1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} + \frac{C(T)}{\bar{V}^2} + \dots \right\}$$

cellule vuote

**VAN DER WAALS** : tenere conto delle interazioni sulle molecole e del volume

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

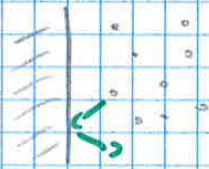
$$P = \frac{RT}{\bar{V}} \left[ 1 + \frac{b}{\bar{V}} + \dots \right] - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

in realtà è  $P = \frac{RT}{\bar{V}} - \frac{a}{\bar{V}^2}$

DP di  $c^2 \Rightarrow$  DP è proporz. alla concent. delle molecole al quadrato



DP  $\propto c$



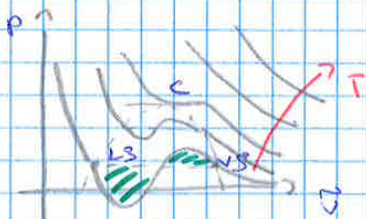
L'vicino ad una parete

$$DP \propto m_{\text{molecole}} DP \propto c^2 = \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

verifica per il caso di un gas ideale

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} \rightarrow \text{fattore di correzione}$$

- la press. reale è data da  $P_{\text{eff}} = P_{\text{ideale}} - P_{\text{correz.}}$
- se volume reale è piccolo, le molecole sono vicine alle pareti (no più gas)



$\rightarrow$  spiega bene la regola delle tre fasi di van der Waals

nelle zone bifase, il sistema presenta un minimo o un massimo (non si muove più). Le parti in verde sono quelle.

**PUNTO CRITICO**  $\Rightarrow$  tangente orizz.  
 • derivata nulla  
 • " seconda nulla

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_T = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2}\right)_T = 0 \end{cases}$$

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_T = -\frac{RT}{(\bar{V}-b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2}\right)_T = \frac{2RT}{(\bar{V}-b)^3} - \frac{6a}{\bar{V}^4} = 0$$

continua o per questo dopo.



**Funzioni di stato termodinamiche**

Per  $P'$  **ENIPALPIA**  $\tilde{H}(P,T) - \tilde{H}^{ig}(P,T) = \tilde{H}(P,T) - \tilde{H}(0,T) + \tilde{H}(0,T) - \tilde{H}^{ig}(P,T)$

①  $\tilde{H}^{ig}(0,T) - \tilde{H}^{ig}(P,T)$  perché è necessario definire

$\tilde{H}(0,T) = \lim_{P \rightarrow 0} \tilde{H}(P,T)$

③ = 0 perché  $P'$  entalpia non esiste all'infinito T costante

② = 0 perché un gas e promiscuo reale è simile ad un gas ideale

① è il solo di entalpia di un fluido reale con pressione diversa

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

$\tilde{H}(P,T) - \tilde{H}(0,T) = \int_{(0,T)}^{(P,T)} d\tilde{H} = \int_0^P \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial P}\right)_T dP = \int_0^P \left[\tilde{V} - T\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right] dP$

però  $\tilde{H}(P,T) - \tilde{H}^{ig}(P,T) = \int_0^P \left[\tilde{V} - T\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right] dP$  questo è il residuo reale

$\tilde{S}(P,T) - \tilde{S}^{ig}(P,T) =$  **ENTALPIA**  
 $= \tilde{S}(P,T) - \tilde{S}(0,T) + \tilde{S}(0,T) - \tilde{S}^{ig}(0,T) + \tilde{S}^{ig}(0,T) - \tilde{S}^{ig}(P,T)$

①  $d\tilde{S} = \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P}\right)_T dP = \frac{\tilde{C}_P}{T} dT - \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P dP$

perché  $T$  non varia perché  $dG = -SdT + VdP$   
 $\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P}\right)_T$

$\tilde{S}(P,T) - \tilde{S}(0,T) = \int_0^P d\tilde{S} = - \int_0^P \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P dP$

$\tilde{S}(P,T) - \tilde{S}^{ig}(0,T) = - \int_0^P \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P dP$  con alcune delle eq. di stato, non di Maxwell

③  $= - \int_0^P \left(\frac{\partial \tilde{V}^{ig}}{\partial T}\right)_P dP$   $\tilde{V} = \tilde{V}^{ig} + \tilde{V}^R$

$\Rightarrow - \int_0^P \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \tilde{V}^{ig}}{\partial T}\right)_P\right] dP =$

$= - \int_0^P \left[\frac{\partial (\tilde{V} - \tilde{V}^{ig})}{\partial T}\right]_P dP$



$$a) \tilde{V} = \frac{RT}{P} = 1474 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$b) T_c = \frac{366,5}{385} = 0,952 \text{ TEMPER. CRITICA}$$

$$P_c = \frac{20,67}{41,4} = 0,499 \text{ PRESS. "}$$

rapporto nei diagrammi  $\Rightarrow z \approx 0,75$

$$\tilde{V} = z \frac{RT}{P} = 1,106 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$c) a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} = 1,044 \text{ Pa} \cdot \frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8 P_c} = 9,664 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\tilde{V} = 1,177 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$d) \tilde{V} = 1,132 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$



**Le proprietà termodinamiche delle miscele reali**

Ma non conosciamo mai il valore assoluto di entalpia, entropia ecc ecc tutte quelle grandezze legate all'energia, ma si può determinare il valore in relazione ad un sistema di riferimenti (**VALORI CONVENZIONATI**)

$$q_p = H_2 - H_1$$

Per ogni punto si può dire se punto triplo :  $\hat{U} = 0$  e  $\hat{S} = 0$

$$\hat{H}(T) = \hat{H}_{trif} + \int_{T_{trif}}^T \tilde{C}_p dT \quad \text{come potremmo esprimere H.}$$

Quindi se abbiamo scelto per uno stato un sistema di riferimento :  $P_{trif}$   $T_{trif}$

→ allora esprimeremo  $\hat{H}_{trif}$

$$(T, P, nF) \rightarrow \hat{H} = \hat{H}_{trif} + \tilde{C}_p (T - T_{trif})$$

deve questo si applica ad uno stato scelto da  $T_1$  e  $T_2$  ⇒  $P_{trif}$

$$q_p = H(T_2) - H(T_1)$$

$$q_p = n \left[ \underbrace{\hat{H}_{trif}}_{H_2} + \tilde{C}_p (T_2 - T_{trif}) \right] - n \left[ \underbrace{\hat{H}_{trif}}_{H_1} + \tilde{C}_p (T_1 - T_{trif}) \right] =$$

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

Tutto ciò vale per un elemento ⇒ allora per altre per una miscela, se non ci sono reazioni, è semplice perché basta scegliere un sistema di riferimenti per ciascun elemento che lo costituisce.

**MISCELA REALE DI A E B A P=CONST**

$$q_p = m_A \tilde{C}_{pA} (T_2 - T_1) + m_B \tilde{C}_{pB} (T_2 - T_1)$$

Se per ogni stato si sceglie lo stato per A e B.

$$\hat{H}_A = \hat{H}_{A, trif} + \tilde{C}_{pA} (T - T_{trif}) \quad \text{e} \quad \hat{H}_B = \hat{H}_{B, trif} + \tilde{C}_{pB} (T - T_{trif})$$

$$q_p = \underbrace{[H_A(T_2) + H_B(T_2)]}_{H(T_2)} - \underbrace{[H_A(T_1) + H_B(T_1)]}_{H(T_1)} =$$

$$= \left\{ m_A \left[ \cancel{\hat{H}_{A, trif}} + \tilde{C}_{pA} (T_2 - \cancel{T_{trif, A}}) \right] + m_B \left[ \cancel{\hat{H}_{B, trif}} + \tilde{C}_{pB} (T_2 - \cancel{T_{trif, B}}) \right] \right\} +$$

$$- \left\{ m_A \left[ \cancel{\hat{H}_{A, trif}} + \tilde{C}_{pA} (T_1 - \cancel{T_{trif, A}}) \right] + m_B \left[ \cancel{\hat{H}_{B, trif}} + \tilde{C}_{pB} (T_1 - \cancel{T_{trif, B}}) \right] \right\} =$$

$$= m_A \tilde{C}_{pA} (T_2 - T_1) + m_B \tilde{C}_{pB} (T_2 - T_1)$$



Sei dati standard, relativi alle sostanze pure permettono di definire **ENTALPIA STANDARD**.

**ENTALPIA STANDARD DI REAZIONE**: valore di entalpia per l'unità di trasformazione in cui quantità stechiometriche di reagenti in condizioni standard, puri e separati, sono convertite nelle corrispondenti quantità stechiometriche di prodotti in condizioni standard, puri e separati.



$$\Delta_r H_T^\circ = c \tilde{H}_T^\circ(C) + d \tilde{H}_T^\circ(D) - a \tilde{H}_T^\circ(A) - b \tilde{H}_T^\circ(B)$$

se le sostanze così: ~~non~~  $\sum_i \nu_i A_i \Rightarrow \Delta_r H_T^\circ = \sum_i \nu_i \tilde{H}_T^\circ$



$$\Delta_r H_T^\circ = \tilde{H}_T^\circ(H_2O) - \tilde{H}_T^\circ(H_2) - \frac{1}{2} \tilde{H}_T^\circ(O_2)$$



$$\Delta_r H_T^\circ = 2 \tilde{H}_T^\circ(H_2O) - 2 \tilde{H}_T^\circ(H_2) - \tilde{H}_T^\circ(O_2)$$

il doppio dello preced  
→ FARE ANCHE ALI COEFF. STECH.

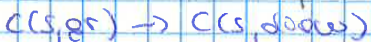
**ENTALPIA STANDARD DI FORMAZIONE**:

di una sostanza  $A_i$ , suppletiva cioè di 1 mole di  $A_i$  a partire dagli elementi nel loro stato di riferimento (più stabile a  $(p^\circ, T)$ ).

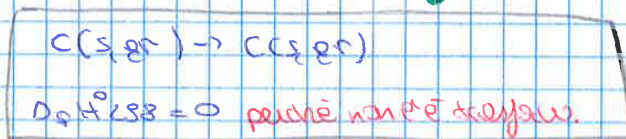
Per esempio per il metano  $CH_4(g)$



$\Delta_f H_T^\circ$  cioè valore per questo reazione  $Q_p = \Delta_r H_T^\circ$



$$\Delta_f H_{298}^\circ = 13 \text{ kJ/mole}$$

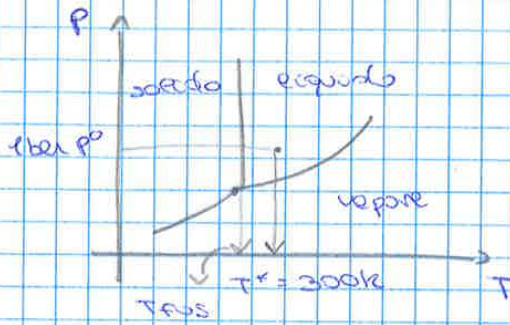


**VALE PER OGNI SOSTANZA**

Procedo ora a trovare delle relazioni che legano le due entalpie



$$\sum \tilde{S}_{0,i}^{\circ} = 0$$



$$\tilde{S}(300K) = \tilde{S}(0K) + \int_{0K}^{T_{fus}} \frac{\tilde{C}_{p,s}}{T} dT + \frac{\Delta_{fus} \tilde{H}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T^*} \frac{\tilde{C}_{p,l}}{T} dT$$

$$\sum \tilde{S}_{288,c}$$

$\Delta_r H^{\circ}$

effetto T?

legge di Kirchhoff

perché  $0 \rightarrow \sum \nu_i A_i$   
 $\Delta_r H^{\circ} = \sum \nu_i \tilde{H}_{f,i}^{\circ}$

$$\Delta_r H^{\circ}(T_2) = \sum \nu_i \tilde{H}_i^{\circ}(T_2) = \sum \nu_i \left\{ \tilde{H}_i^{\circ}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_p^{\circ} dT \right\} =$$

$$= \underbrace{\sum \nu_i \tilde{H}_i^{\circ}(T_1)}_{\Delta_r H^{\circ}(T_1)} + \int_{T_1}^{T_2} \underbrace{\sum \nu_i \tilde{C}_p^{\circ}}_{\Delta_r \tilde{C}_p^{\circ}} dT \quad \rightarrow$$

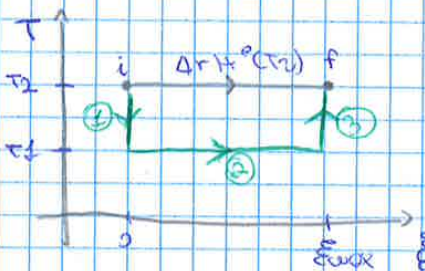
$$\Delta_r H^{\circ}(T_2) = \Delta_r H^{\circ}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta_r \tilde{C}_p^{\circ}) dT$$

$$\Delta_r \tilde{C}_p^{\circ} = \tilde{C}_{p,prod}^{\circ} - \tilde{C}_{p,resp}^{\circ} \quad aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$\Delta_r \tilde{C}_p^{\circ} = \underbrace{c \tilde{C}_p^{\circ}(C) + d \tilde{C}_p^{\circ}(D)}_{\tilde{C}_{p,prod}^{\circ}} - \underbrace{a \tilde{C}_p^{\circ}(A) + b \tilde{C}_p^{\circ}(B)}_{\tilde{C}_{p,resp}^{\circ}}$$

$$\Delta_r H^{\circ}(T_2) = \Delta_r H^{\circ}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_{p,prod}^{\circ} dT - \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_{p,resp}^{\circ} dT =$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_{p,resp}^{\circ} dT + \Delta_r H^{\circ}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_{p,prod}^{\circ} dT$$



1 percorso  $\Delta_r H^{\circ} \Rightarrow$  utile  
 2 " "  $\Rightarrow$  perno utile  
 ① + ② + ③