Primo Principio della termodinamica

FORME DI ENERGIA

- Esistono diverse forme di energia
- In un sistema la somma di tutte le forme di energia è detta **energia totale E** del sistema.
- La Termodinamica studia I cambiamenti dell'energia totale.
- **Forme macroscopiche di energia**: Forme di energia possedute da un sistema rispetto a un sistema di riferimento esterno (energia cinetica ed energia potenziale)
- **Forme microscopiche di energia**: Relative alla struttura molecolare del sistema.
- **Energia interna, *U***: Somma di tutte le forme microscopiche di energia

- **Energia cinetica**: Energia che un sistema possiede come risultato del suo movimento rispetto ad un sistema di riferimento
- **Energia potenziale:** Energia che un sistema possiede come risultato della sua quota in un campo gravitazionale.

L'energia macroscopica di un oggetto varia con la velocità e con la quota.

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2$$

Energia cinetica

$$E_P = mgz$$

Energia potenziale

Energia totale di un sistema

$$E = U + E_c + E_P = U + \frac{1}{2} m v^2 + mgz$$

Energia totale di un sistema per unità di massa

$$e = \frac{E}{m} \qquad \mathrm{(kJ/kg)}$$

Energia

L’energia è una proprietà estensiva di un sistema.

L’energia totale di un sistema può essere immagazzinata nel sistema e può essere vista come somma di **forme di energia *statiche***.

Essa può essere trasmessa secondo tre diverse modalità:

a) Modalità **calore**

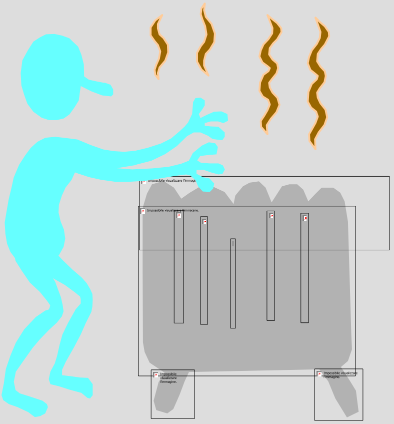
b) Modalità **lavoro**

1. Si parla di energia trasmessa sotto forma di calore se la causa è una differenza di temperatura

2. Si parla di energia trasmessa sotto forma di lavoro se la causa è l’azione di una forza (pressione) risultante diversa da zero

Flusso di energia:
Modalità Calore

calore

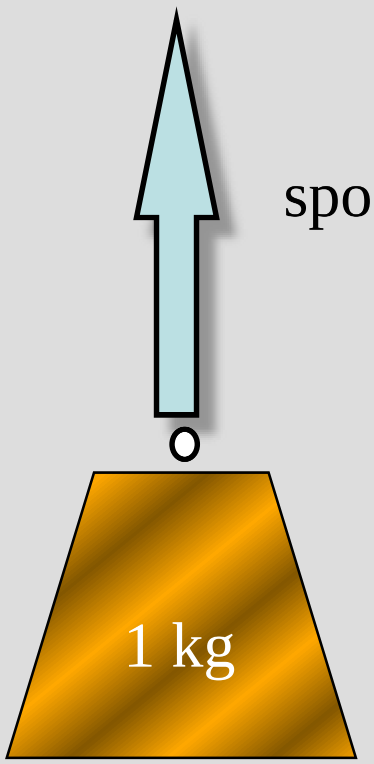


Energia trasferita tra due sistemi a causa di una differenza di temperatura

Q [J]

Flusso di energia:
Modo Lavoro

lavoro



spostamento

Energia trasferita tra due sistemi per una causa non riconducibile ad una forza diversa da zero

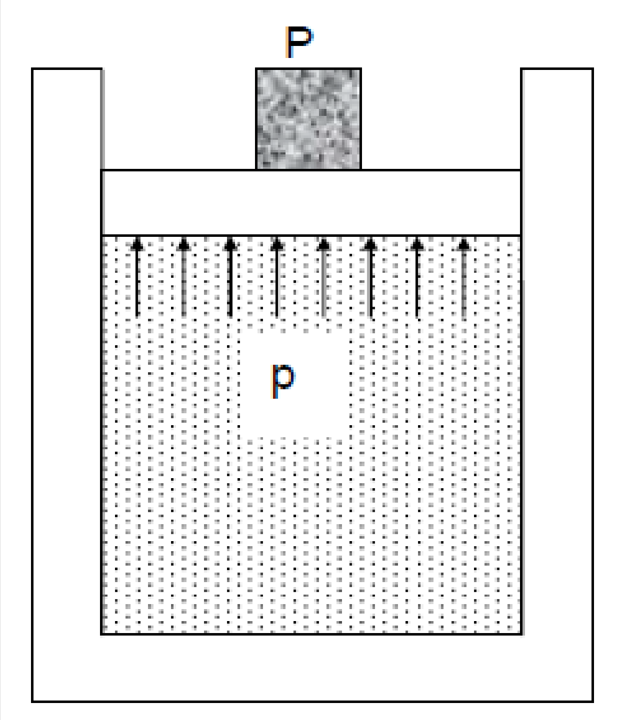
L [J]

Lavoro termodinamico

Si consideri un sistema :

•Sistema chiuso: massa di gas contenuta in un sistema cilindro-pistone

•Sistema non isolato: scambia lavoro con l'esterno mediante espansione o compressione dovuta al movimento del pistone. Nel caso in cui il gas si espande il lavoro è compiuto dal sistema sull'esterno (lavoro uscente), mentre nel caso di compressione del gas, il lavoro è subito dal sistema da parte dell'ambiente esterno (lavoro entrante).



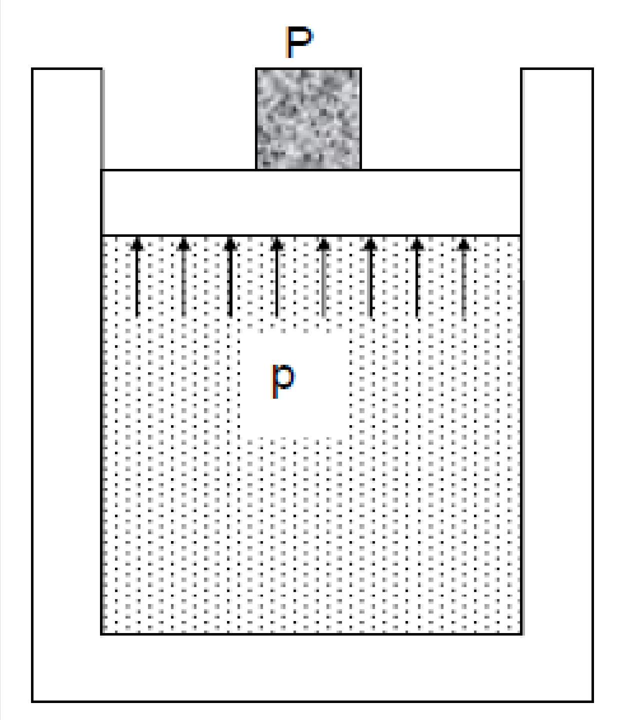
P indica una generica forza applicata al pistone. In questo caso la indico con P perché rappresenta il peso del corpo sul coperchio.
Essa genera una risultante di verso opposto che tende a contrastare la compressione. Se la risultante ha la stessa intensità della forza P il pistone rimane immobile.
In condizioni di equilibrio, la pressione **p** esercitata dal gas sulla superficie interna del pistone equivale all'azione esercitata sul lato esterno dalla forza peso P del pistone stesso.

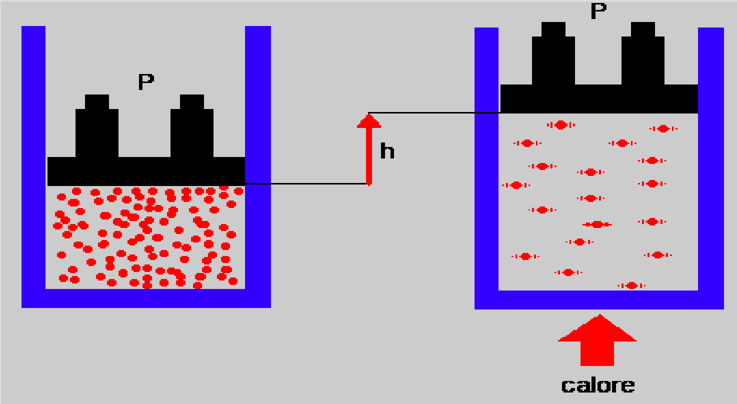
Lavoro termodinamico

Se indichiamo con A l'area di contatto tra gas e pistone e se $p = P/A$, possiamo scrivere:

$$P = A\,p$$

Ad ogni incremento o decremento di P (ΔP) corrisponde uno spostamento del pistone e, di conseguenza, un lavoro scambiato dal sistema con l'esterno.





Lavoro termodinamico

Se $p = P/A$ risulta $P = A \cdot p$

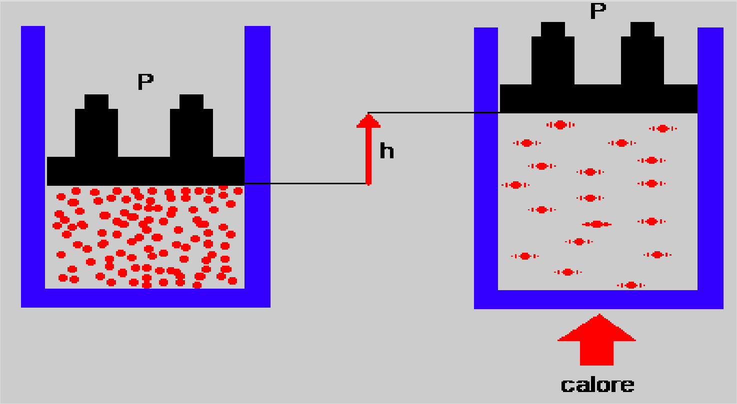
Chiamiamo con **h** lo spostamento

La forza **P** compie lavoro $\mathbf{L = P \cdot h}$ e la variazione di volume conseguente è

$\mathbf{\Delta V = A \cdot h}$

Quindi il lavoro è:

$$\mathbf{L} = P \cdot h = p \cdot A \cdot h = \mathbf{p \cdot \Delta V}$$

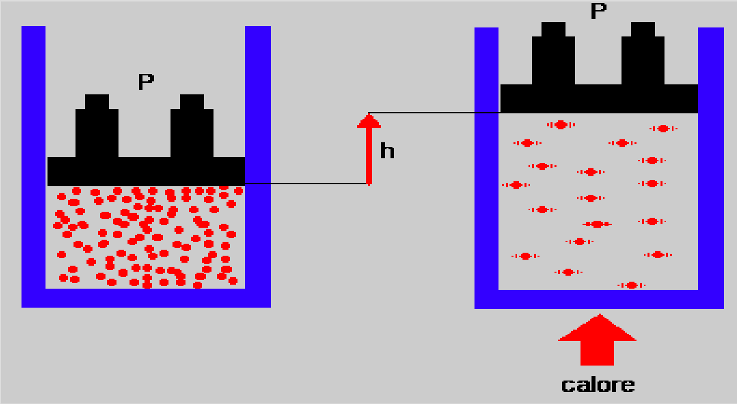


Lavoro termodinamico

$\mathbf{L} = P \cdot h = p \cdot A \cdot h = \mathbf{p \cdot \Delta V}$

Se $\mathbf{\Delta V = V_f - V_i}$

$\mathbf{L = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_f - V_i)}$



Lavoro termodinamico

Ragionando in termini infinitesimi, chiamiamo **dx** lo spostamento del pistone.

La variazione di volume sarà:

$\mathbf{dV = A \cdot dx}$

Il lavoro sarà:

$\mathbf{dL} = P \cdot dx = p \cdot A \cdot dx = \mathbf{p \cdot dV}$

dove **dV** è la variazione di volume nel cilindro, conseguente allo spostamento **dx.**

Se **M** è la massa del gas contenuto nel cilindro e **v** il suo volume specifico, si ha:

$\mathbf{dL} = p \cdot dV = p \cdot d(M \cdot v) \mathbf{= p \cdot M \cdot dv}$

da cui è possibile ricavare il lavoro per unità di massa **d*l***:

$$\mathbf{d}\boldsymbol{l} = \frac{dL}{M} = pM\frac{dv}{M} = pdv$$

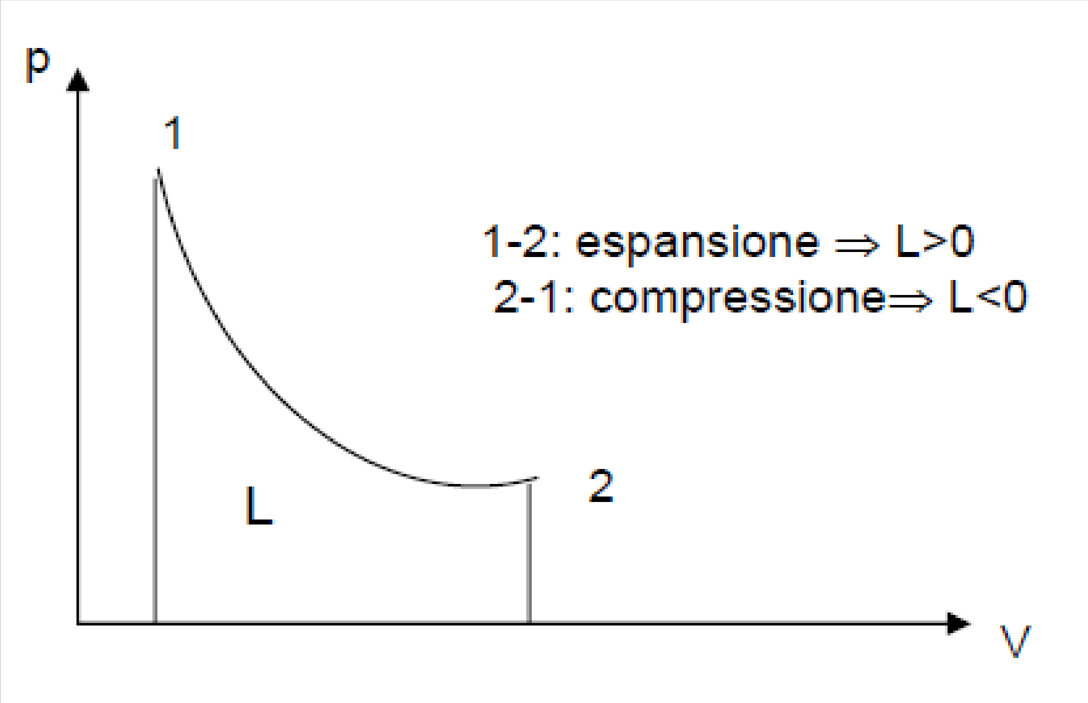
$$\mathbf{d}\boldsymbol{l}\mathbf{= p \cdot dv}$$

Lavoro termodinamico

In un diagramma p-V il lavoro di espansione/compressione di un gas è espresso dall'area sottesa dalla linea che indica la trasformazione sull'asse delle ascisse.

dL = p·A·dx = p·dV

d*l*= p·dv

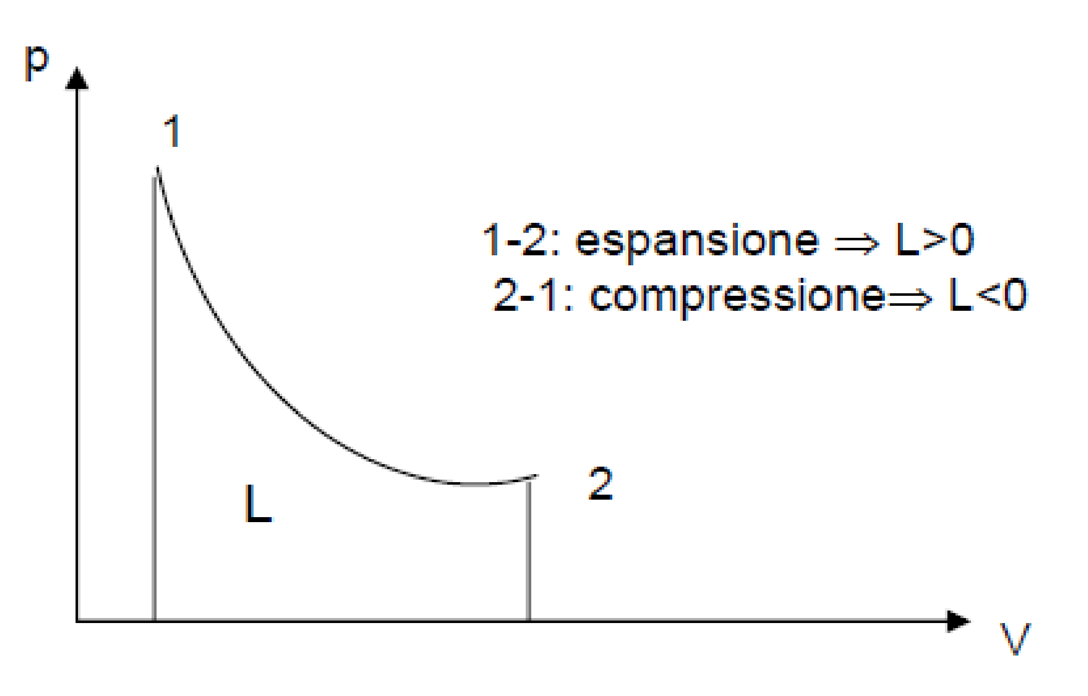


Lavoro termodinamico

dL = p·A·dx = p·dV

$$L_{12} = \int_1^2 p \cdot dV \qquad \text{(J)} \qquad \text{e} \qquad l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv \qquad \text{(J/kg)}$$

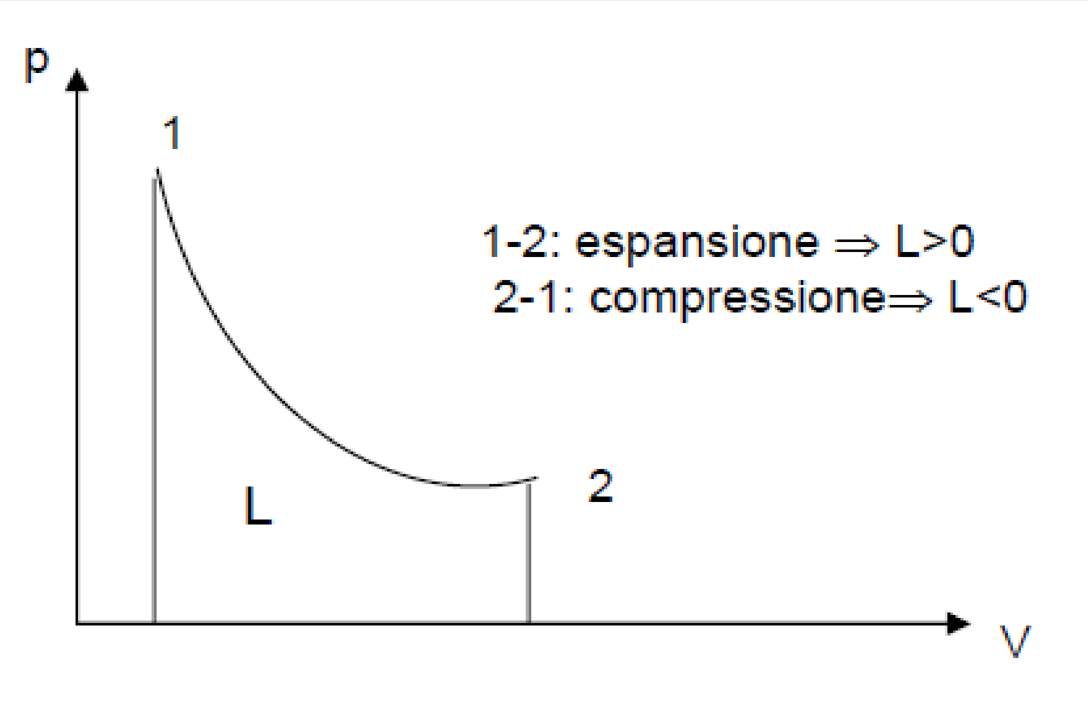
Il lavoro risulta positivo se la trasformazione comporta un aumento di volume (espansione), negativo in caso contrario (compressione).



Lavoro termodinamico

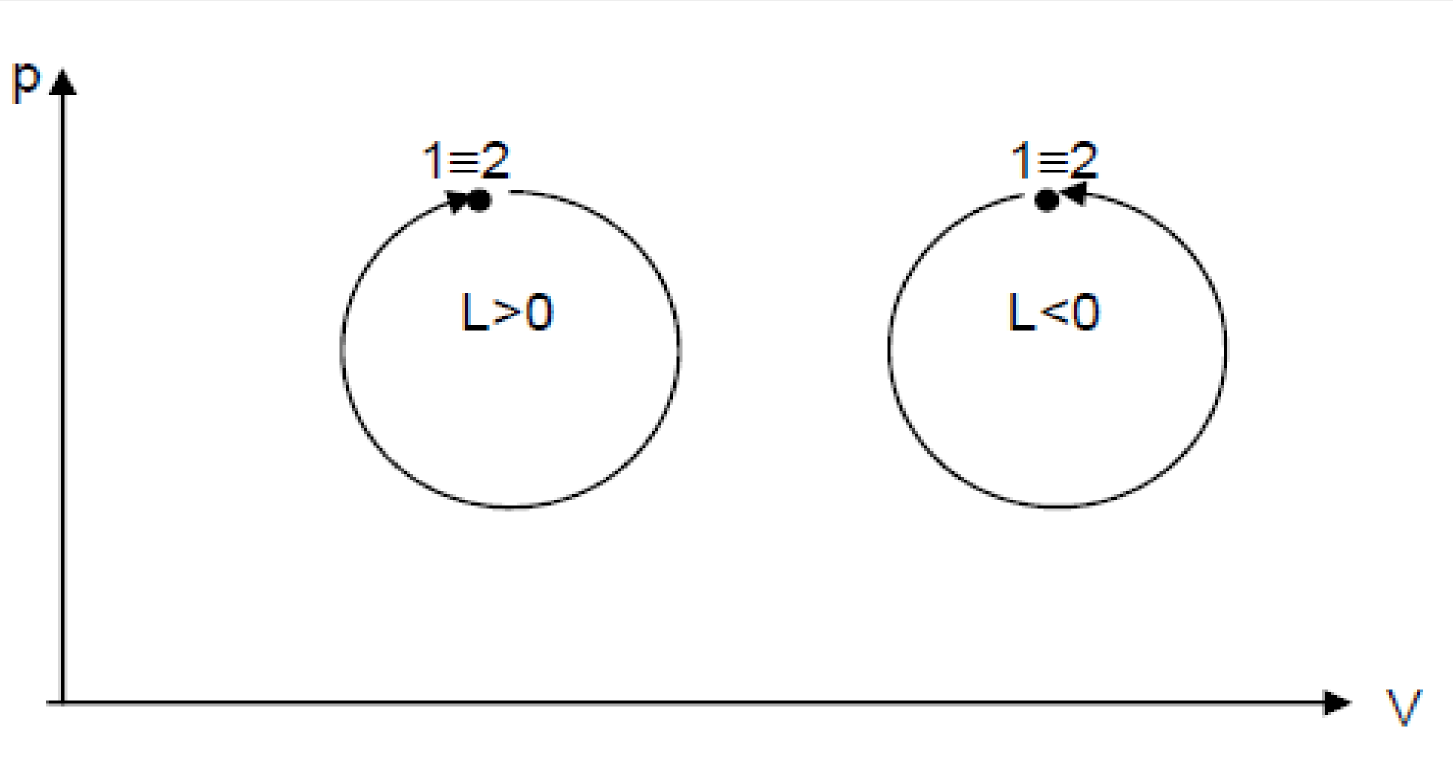
In un diagramma p-V il lavoro di espansione/compressione di un gas è espresso dall'area sottesa dalla linea che indica la trasformazione sull'asse delle ascisse.

Cosa succede se il punto iniziale coincide con quello finale?



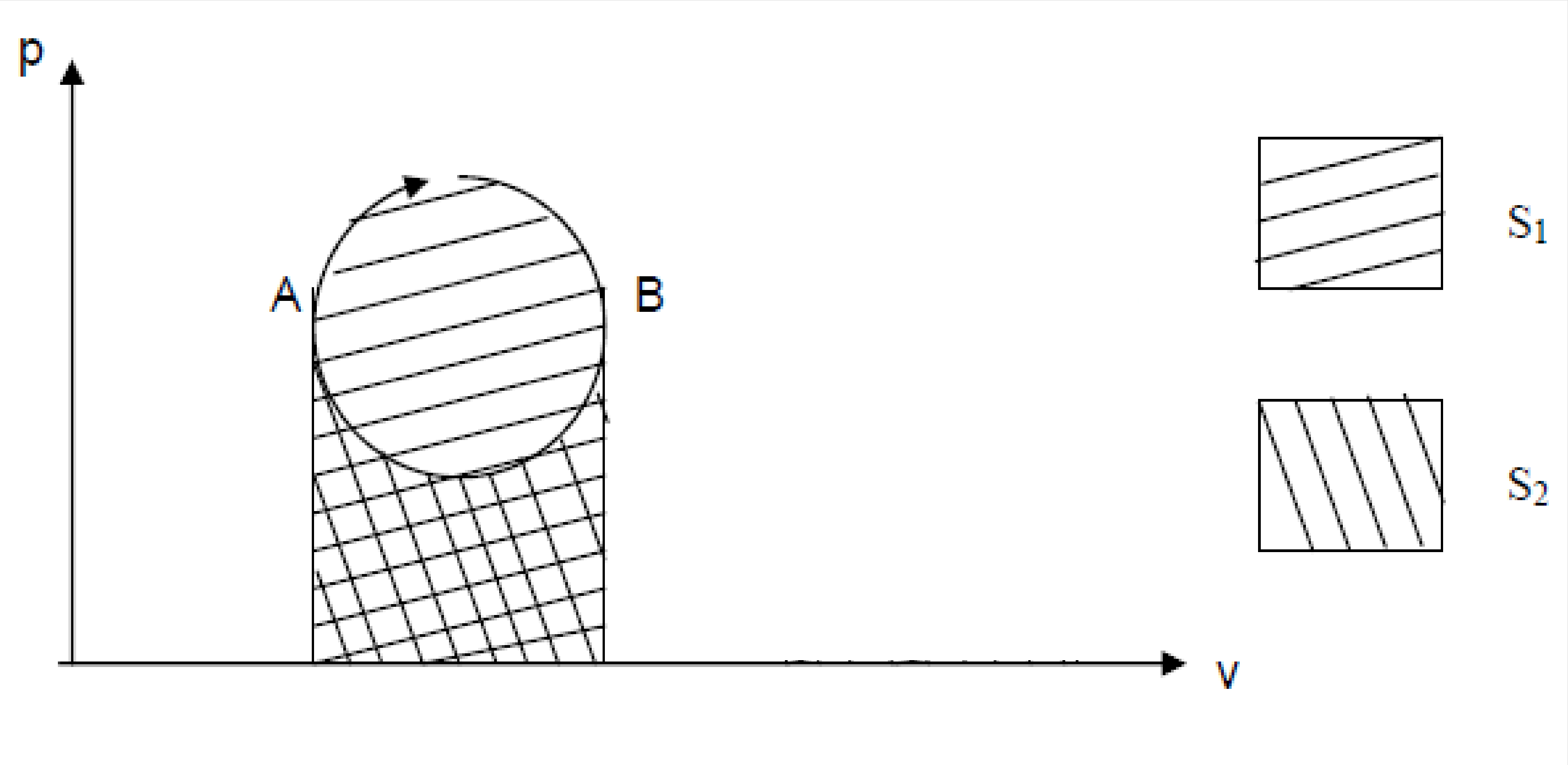
Ciclo termodinamico

Se il punto iniziale e quello finale della trasformazione coincidono la trasformazione è chiusa o ciclica ed il lavoro risulta positivo se la trasformazione avviene in senso orario, negativo in caso contrario

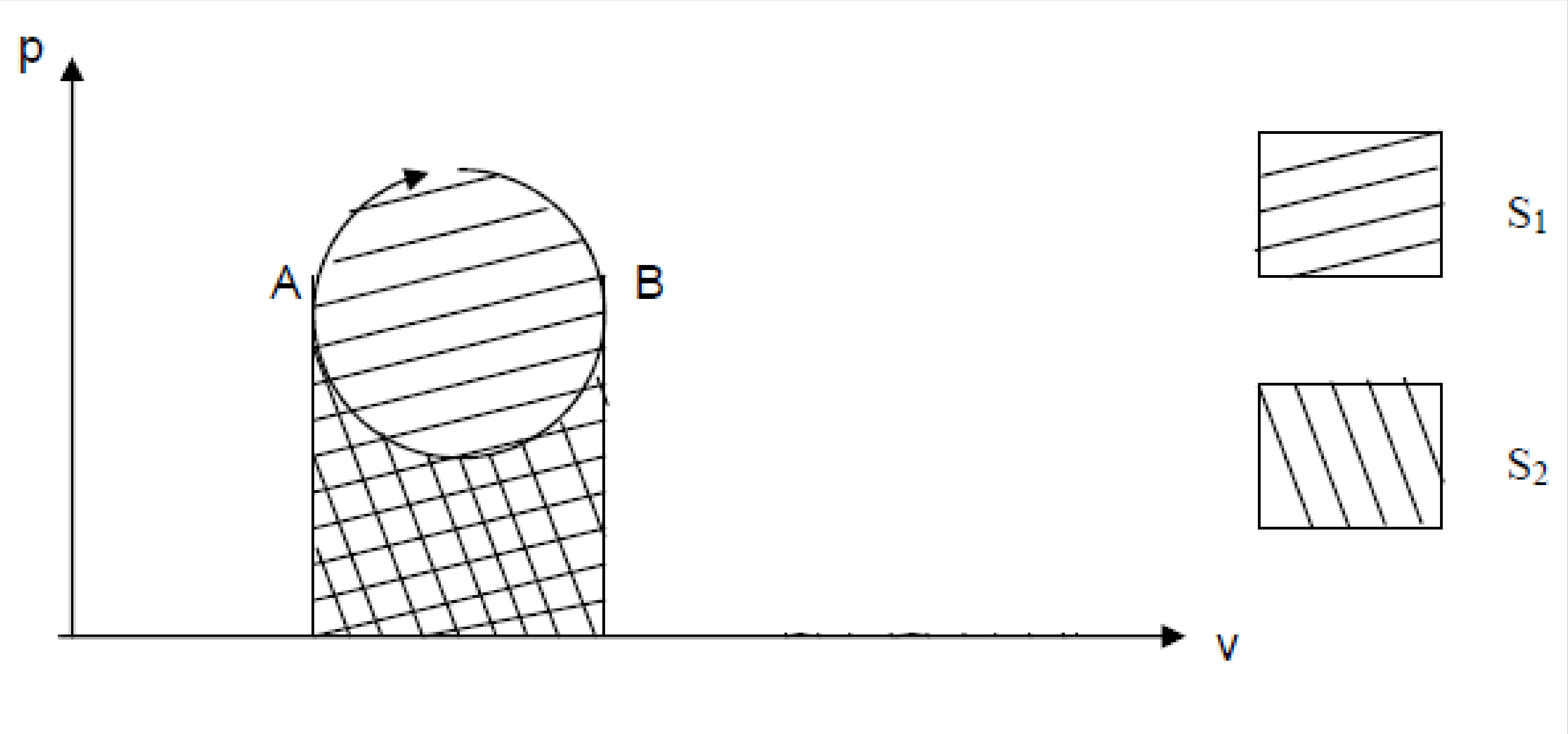


Ciclo termodinamico

- supponiamo di percorrere il ciclo in senso orario, cioè di compiere un ciclo diretto, e consideriamo i due rami componenti individuati tracciando le rette verticali tangenti al ciclo nei punti A e B.



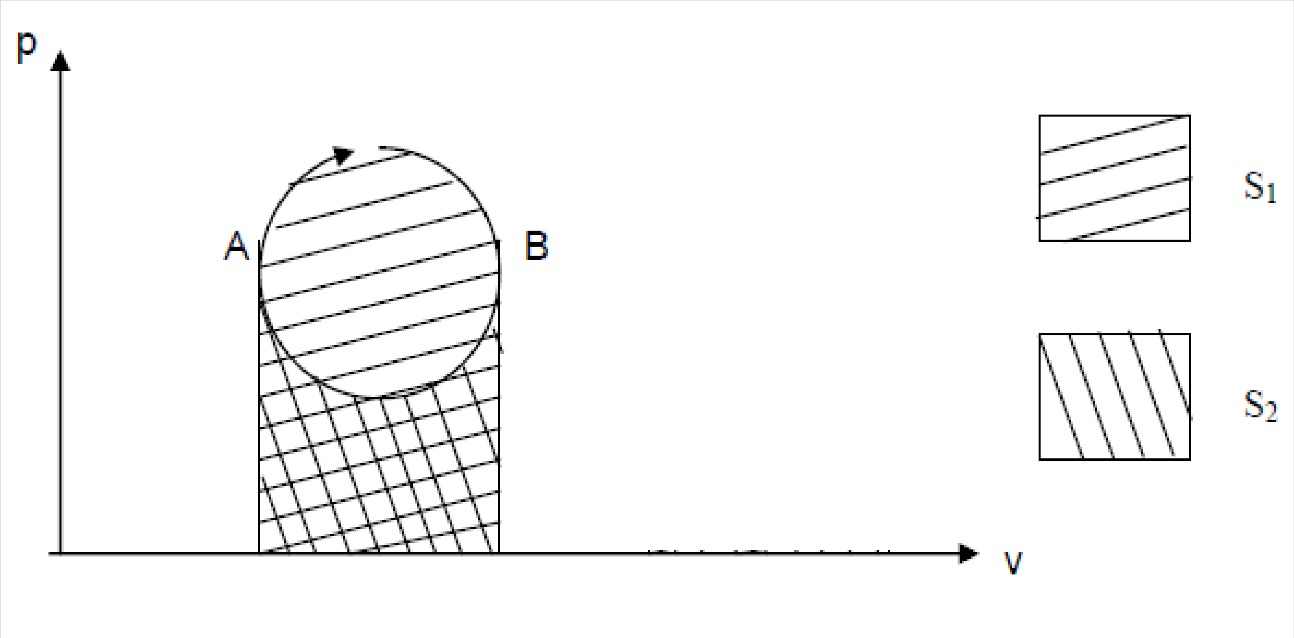
Ciclo termodinamico



I tratti AB e BA sottendono rispetto all'asse delle ascisse due aree S_1 ed S_2, per cui possiamo scrivere:

$$L_{AB} = \int_A^B p dV = S_1 \qquad L_{BA} = \int_B^A p dV = S_2$$

Ciclo termodinamico



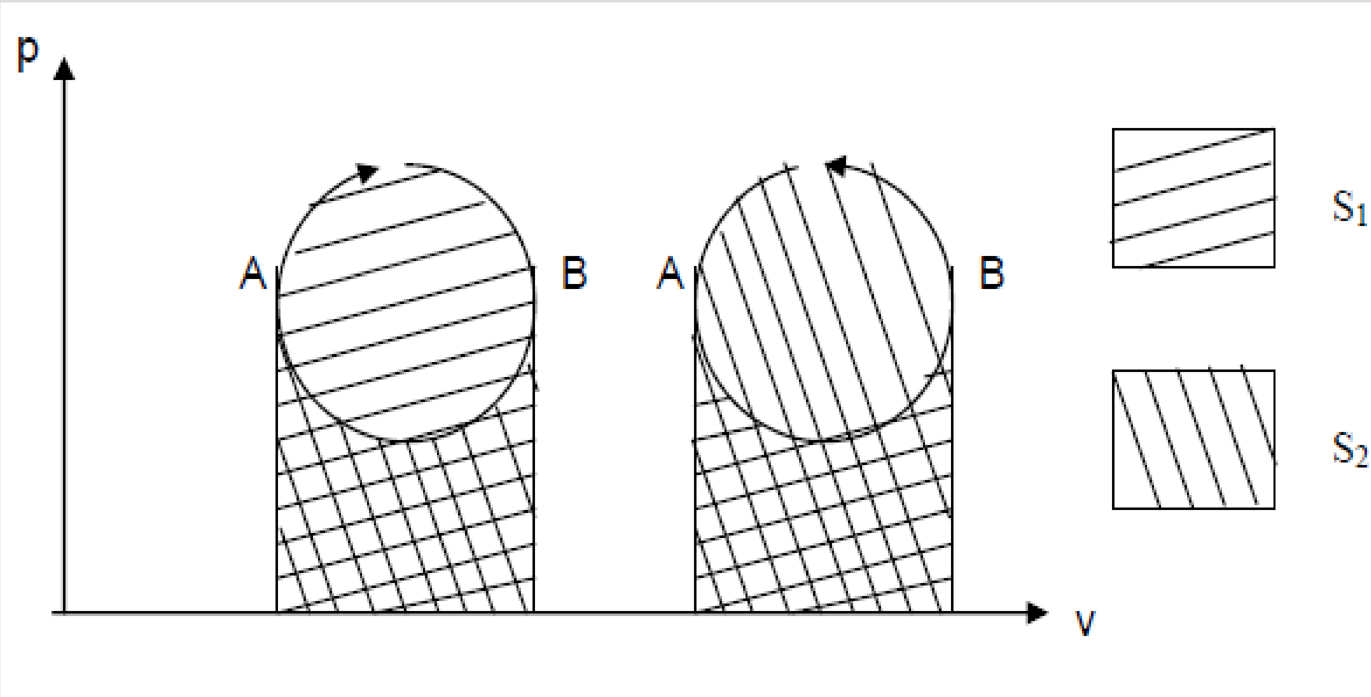
$$L_{AB} = \int_A^B p dV = S_1$$

$$L_{BA} = \int_B^A p dV = S_2$$

Nel caso di ciclo diretto si ha $S_1 > S_2$ e, di conseguenza, $L_{ciclo} > 0$:

$$L_{AB} - L_{BA} = S_1 - S_2 > 0$$

Ciclo termodinamico



Nel caso di ciclo inverso, che prevede il verso di percorrenza antiorario, si ha $S_1<S_2$ e, di conseguenza, $L_{ciclo}<0$.

$$L_{AB} = \int_A^B pdV = S_1 \qquad L_{BA} = \int_B^A pdV = S_2$$

$$L_{AB} - L_{BA} = S_1 - S_2 < 0$$

Capacità termica

In un processo termodinamico, il comportamento del sistema è condizionato dalla sua CAPACITA' TERMICA, che si definisce come "la quantità di calore scambiata da un sistema durante una trasformazione per unità di variazione di temperatura".

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \qquad \left[\frac{J}{K}\right]$$

Con grandezze infinitesime:

$$C = \frac{dQ}{dT} \qquad \text{[J/K]}$$

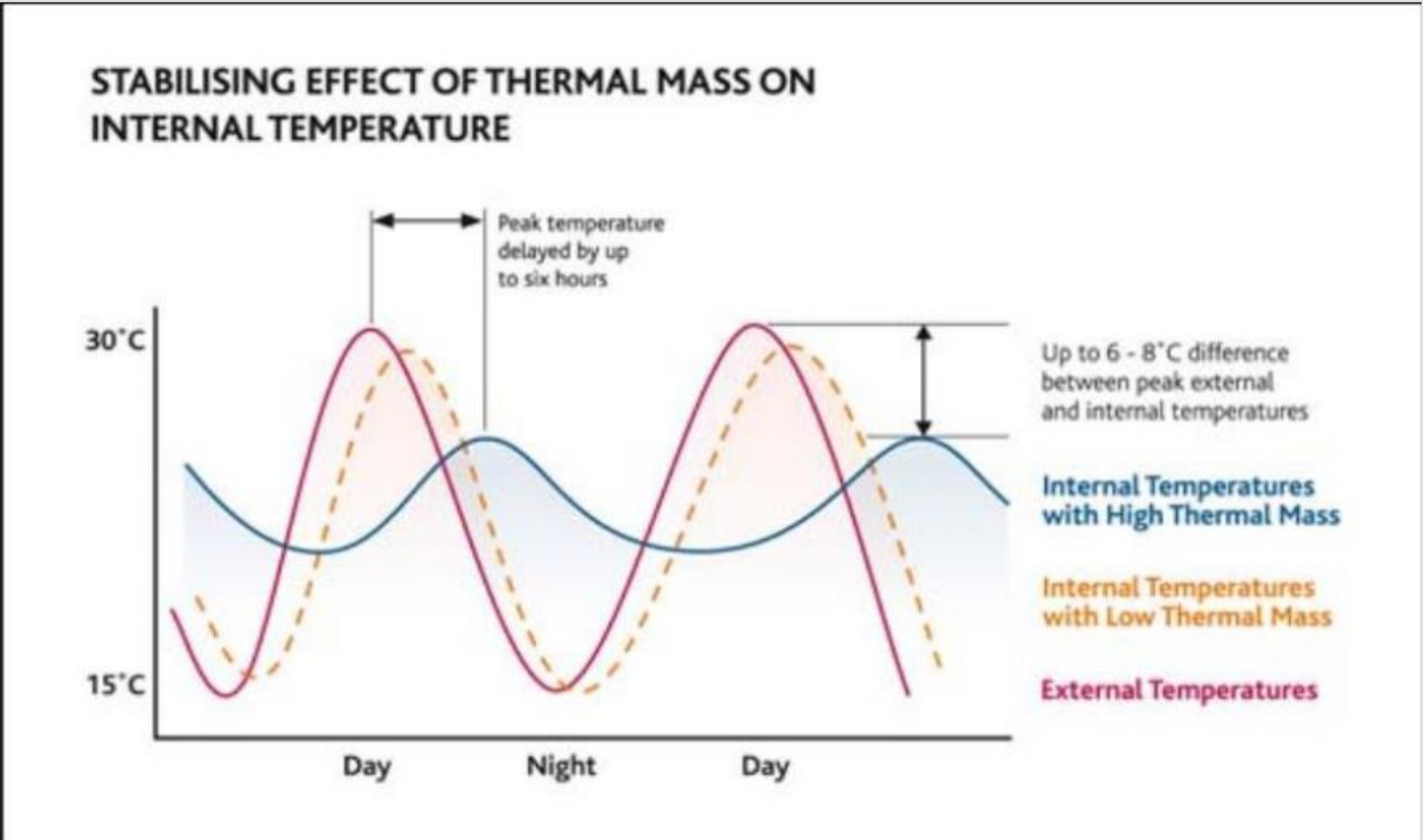
Calore specifico

Accanto alla grandezza estensiva si può definire, anche in questo caso, la corrispondente specifica, intensiva, denominata *“calore specifico”*.
Si definisce calore specifico di un sistema la quantità di calore necessaria all’unità di massa del sistema stesso per farle subire una variazione unitaria di temperatura.

$$c = \frac{dQ}{M \cdot dT}$$ [J/kg K]

Tra la capacità termica ed il calore specifico di un corpo esiste, ovviamente, la seguente relazione:

$$c = \frac{C}{M}$$

STABILISING EFFECT OF THERMAL MASS ON INTERNAL TEMPERATURE
Peak temperature delayed by up to six hours
30°C
15°C
Up to 6 - 8°C difference between peak external and internal temperatures
Internal Temperatures with High Thermal Mass
Internal Temperatures with Low Thermal Mass
External Temperatures
Day
Night
Day

Proprietà dell' energia
(Postulato dell'energia)

L' energia è una proprietà termodinamica estensiva (che gode della proprietà additiva) e conservativa

- **L' energia non può essere generata** $E_{gen} = 0$
- **L' energia non può essere distrutta** $E_{dis} = 0$

Energia

- Definizione:
  - ✓ Capacità di un sistema di compiere lavoro

$$E_t = U + E_c + E_p$$

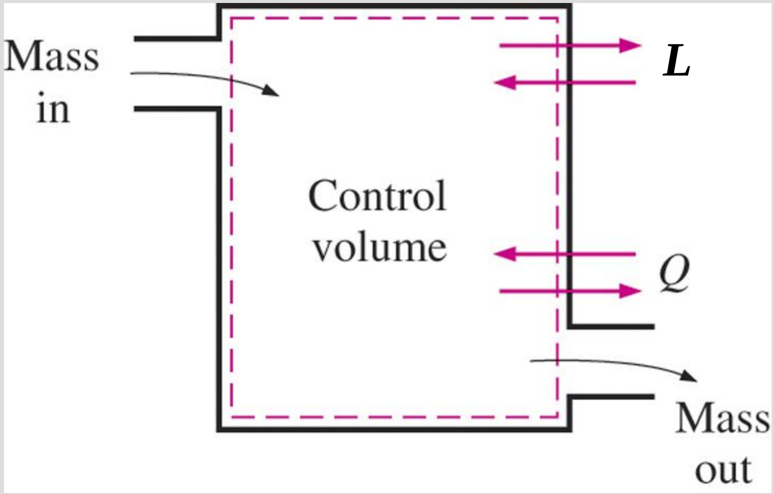
Cosa succede a $\boldsymbol{E_t}$ se il sistema è sottoposto ad una sollecitazione termica e/o meccanica?

Il sistema subisce una trasformazione, ossia passa da uno stato di equilibrio iniziale a uno stato di equilibrio finale, dopo aver scambiato calore e/o lavoro:

$$\boldsymbol{E_{t,i} \longrightarrow E_{t,f}}$$

Meccanismi di trasferimento dell'energia

- Trasferimento di calore
- Lavoro
- Flusso di massa (la massa trasporta energia con sè)

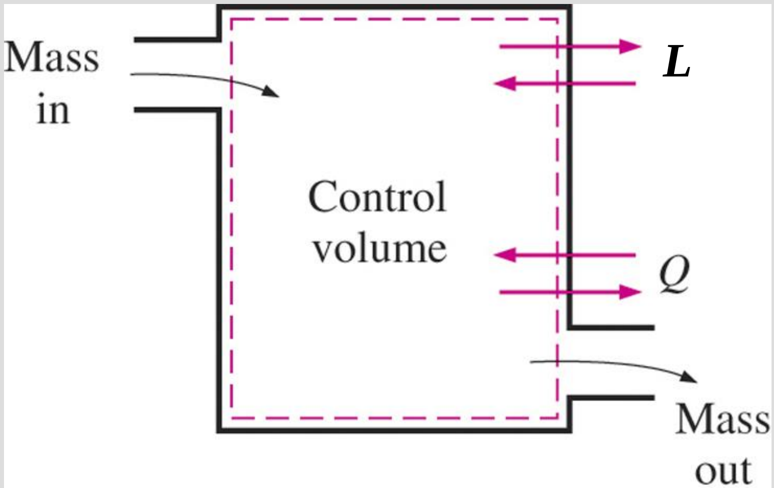


Il bilancio di energia si scrive in generale:

Energia totale entrante – Energia totale uscente = Variazione dell'energia totale

La variazione di energia totale di un sistema (aumento o diminuzione) durante un processo è uguale alla differenza tra l'energia totale entrante e l'energia totale uscente durante il processo

Meccanismi di trasferimento dell'energia



$$E_1 \downarrow E_2$$

Per un sistema chiuso non ci sono flussi di massa, ma solo calore e lavoro

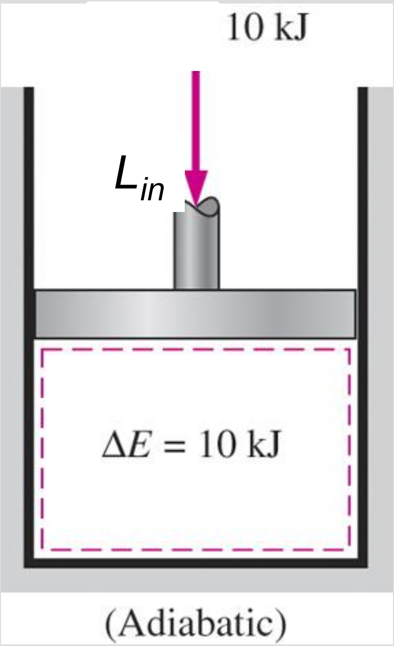
$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = (Q_{in} - Q_{out}) + (L_{in} - L_{out})$$

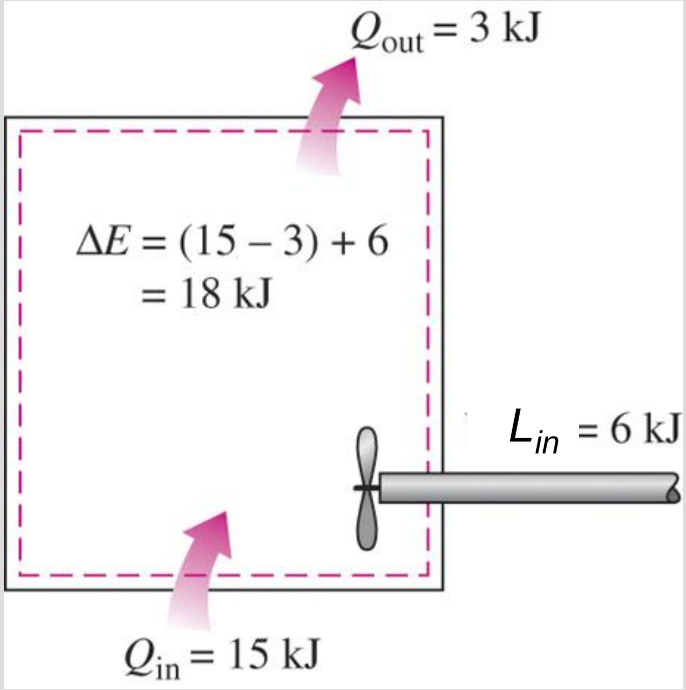
Q **L**

Bilancio di energia

$$\Delta E = E_2 - E_1 = (Q_{in} - Q_{out}) + (L_{in} - L_{out})$$



La variazione di energia totale del sistema è uguale alla somma del lavoro netto e del calore trasferito tra sistema e ambiente



Il lavoro fatto su un sistema adiabatico ($Q = 0$) è uguale all'aumento di energia totale del sistema

Variazione di Energia di un sistema

Cos'è **E**?

$$E = U + E_c + E_P = U + \frac{1}{2}mv^2 + mgz$$

Durante il passaggio da uno stato iniziale 1 a uno finale 2, la variazione di energia totale del sistema è:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\Delta E = \Delta U + \Delta Ec + \Delta Ep$$

Variazione di Energia di un sistema

$$E = U + E_c + E_P = U + \frac{1}{2}mv^2 + mgz$$

$$\Delta E = \Delta U + \Delta Ec + \Delta Ep$$

$$\Delta U = m(u_2 - u_1)$$

$$\Delta Ec = m({v_2}^2 - {v_1}^2)$$

$$\Delta Ep = mg(z_2 - z_1)$$

Sistemi stazionari

$$\Delta U = m(u_2 - u_1)$$

$$\Delta Ec = m({v_2}^2 - {v_1}^2) = 0, \quad v_2 = v_1$$

$$\Delta Ep = mg(z_2 - z_1) = 0 \quad z_2 = z_1$$

Primo principio per sistemi chiusi

$$\Delta E = E_2 - E_1 = (Q_{in} - Q_{out}) + (L_{in} - L_{out})$$

Indico

$$L = L_{out} - |L_{in}|$$

$$Q = Q_{in} - |Q_{out}|$$

L = lavoro netto scambiato

Q = calore netto scambiato

$$Q - L = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$$

$$\Delta E = \Delta U + \Delta Ec + \Delta Ep$$

Primo principio per sistemi chiusi e stazionari

$$Q - L = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$$

$$\Delta E_c = 0$$

$$\Delta E_p = 0$$

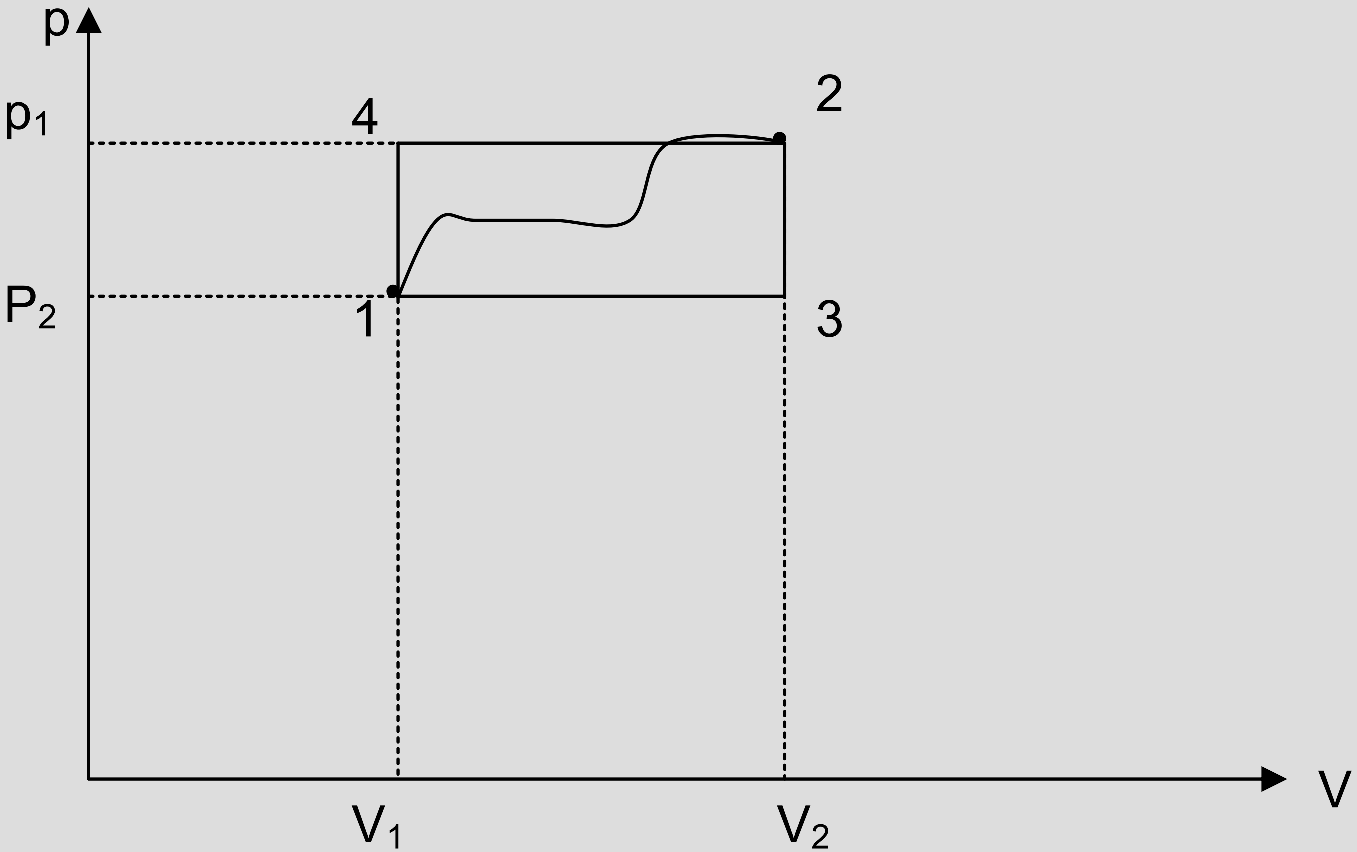
$$\boxed{Q - L = \Delta U}$$

Primo principio per sistemi chiusi e stazionari
(forma differenziale)

$$dU = \delta Q - \delta L$$

$$du = \delta q - \delta l$$

Trasformazioni



Trasformazioni cicliche

- Se la trasformazione è di tipo ciclico (stato iniziale del sistema coincidente con lo stato finale), **le grandezze di stato non subiscono alcuna variazione essendo coincidenti gli stati iniziale e finale**, mentre **il lavoro ed il calore complessivamente scambiati risultano diversi da zero**.
- Essendo:

$$Q - L = \Delta U$$

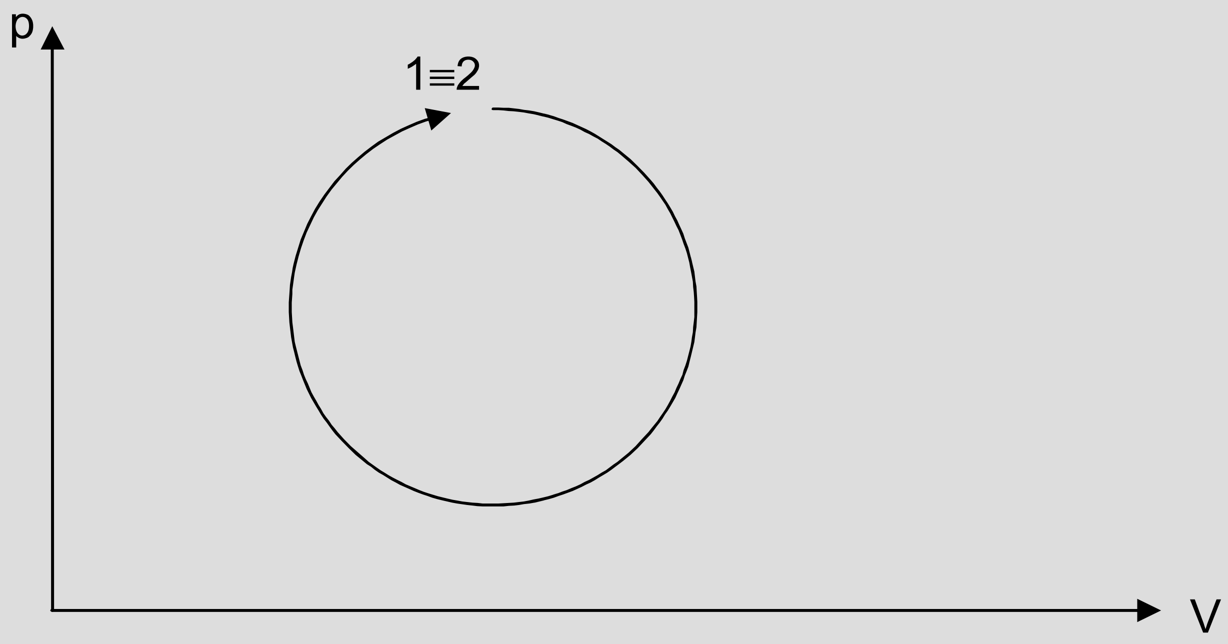
$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$

$$perch\grave{e} \quad U_1 = U_2$$

$$Q - L = 0$$

$$Q = L$$

Trasformazioni cicliche



Poiché lo stato iniziale e quello finale coincidono, U_1 e U_2 saranno uguali:

$Q - L = \Delta U$

$U_1 = U_2$

$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$

Trasformazioni non cicliche

Sistemi chiusi $\rightarrow$ $$\boxed{Q - L = \Delta E}$$

Sistemi chiusi e stazionari $\rightarrow$ $$\boxed{Q - L = \Delta U}$$

Il Primo Principio della Termodinamica afferma che, mentre il calore Q ed il lavoro L, scambiati lungo una trasformazione sono diversi tra loro e dipendono strettamente dal tipo di trasformazione seguita, la loro differenza equivale alla variazione di una grandezza di stato, e allora non dipende dalla trasformazione effettuata ma solo dai suoi punti iniziale e finale.

Primo Principio nei sistemi stazionari

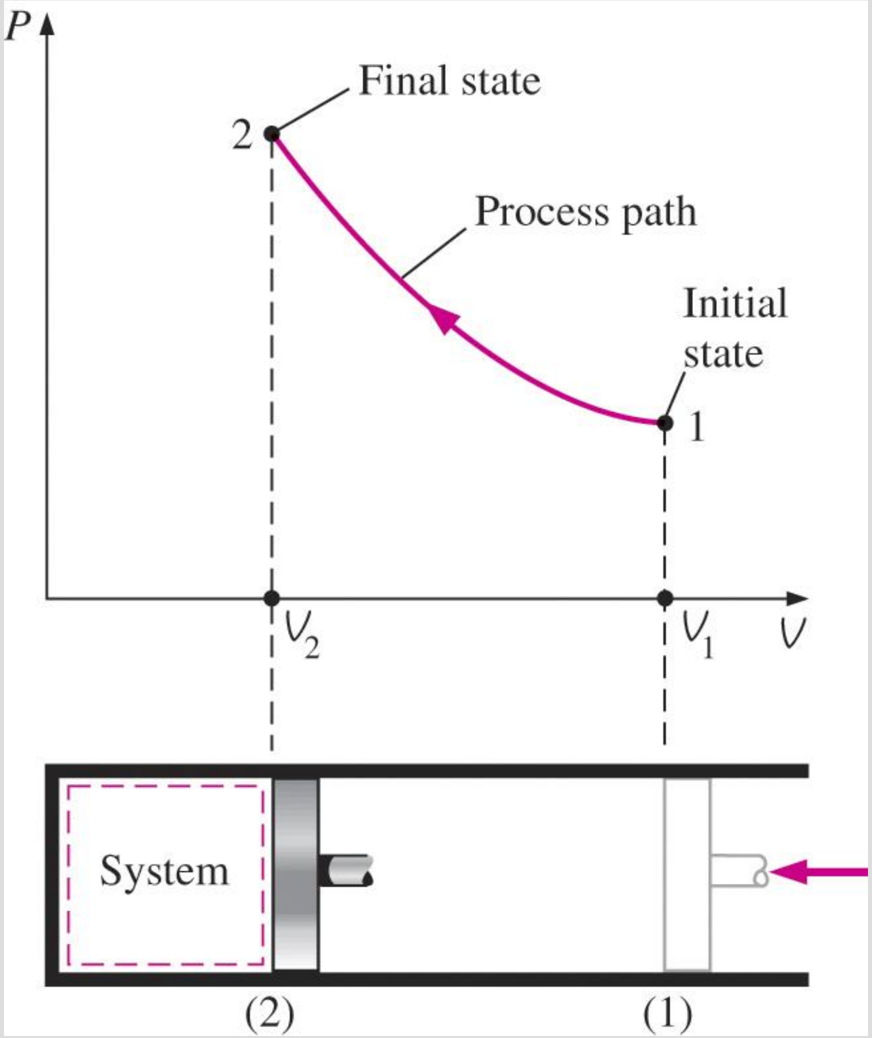
Le espressioni in forma finita assumono la forma seguente:

$$\int_1^2 d(Q-L) = U_2 - U_1 \Rightarrow \Delta Q - \Delta L = \Delta U$$

$$\int_1^2 d(q-l) = u_2 - u_1 \Rightarrow \Delta q - \Delta l = \Delta u$$

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Con riferimento alla generica trasformazione 1-2:



$$L_{12} = \int_{1}^{2} p \cdot dV$$

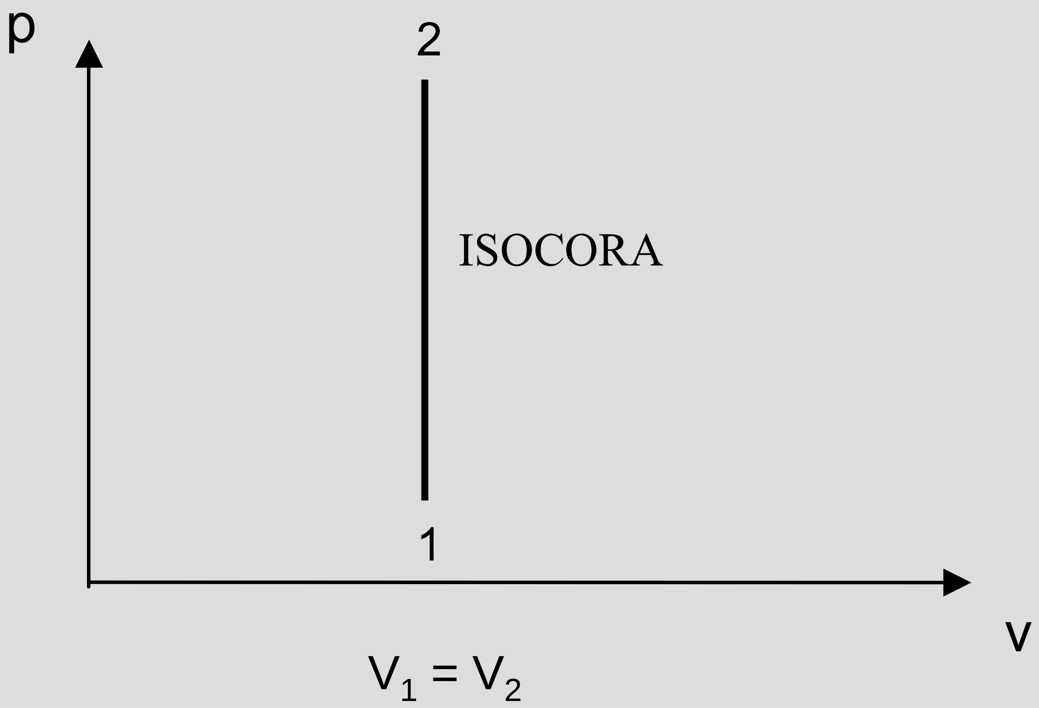
$$l_{12} = \int_{1}^{2} p \cdot dv$$

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOCORO

Il caso più semplice è quello di un processo a volume costante, caratterizzato da dv = 0.

Su un diagramma p-v tale trasformazione è rappresentata da un segmento perpendicolare all'asse delle ascisse



Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOCORO $V_1 = V_2 \Rightarrow dV = 0$

Si ha:

$$dV = 0 \Rightarrow dL = p \cdot dV = 0$$

$$L_{12} = \int_1^2 p \cdot dV = 0$$

Dal Primo Principio:

$$dQ = dU + dL$$

$$dL = 0 \Rightarrow dQ = dU \Rightarrow Q_{1,2} = U_2 - U_1$$

In termini specifici: $q_{1,2} = u_2 - u_1$

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOBARO

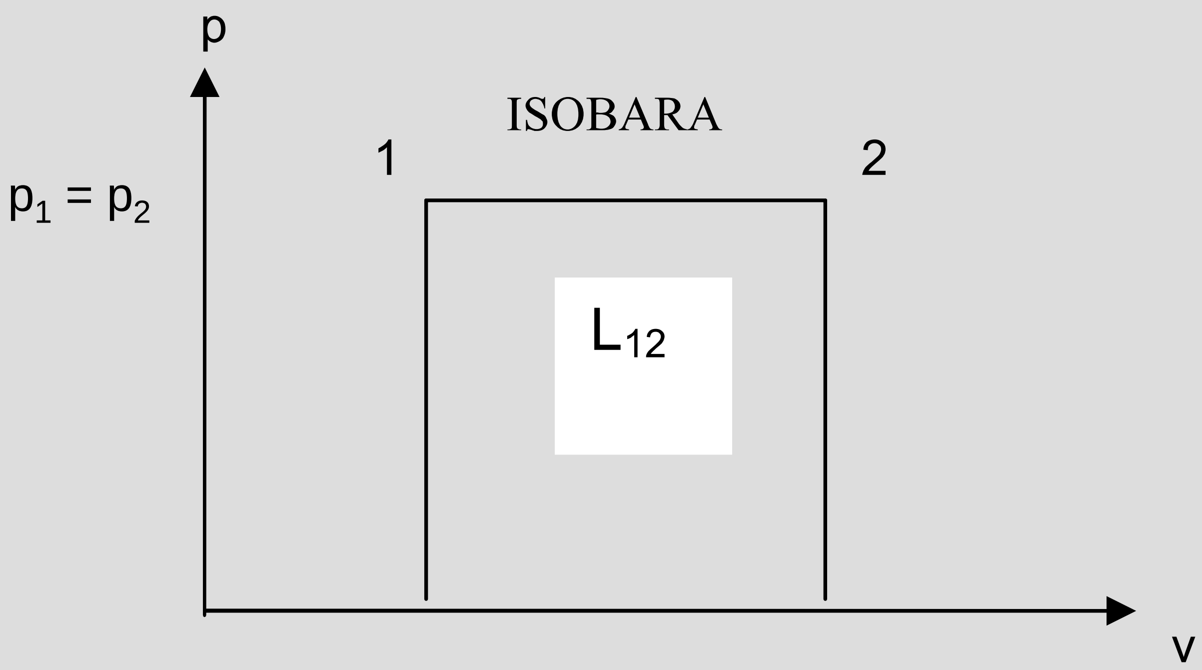
$$p = cost. \Rightarrow L_{12} = \int_1^2 p \cdot dV = p \cdot \int_1^2 dV = p(V_2 - V_1)$$

In termini specifici:

$$l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv = p \cdot (v_2 - v_1)$$

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOBARO



Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOBARO $p_1 = p_2 \Rightarrow dp = 0$

Dal Primo Principio:

$$dQ = dU + dL$$

$$L_{1,2} = p \cdot (V_2 - V_1) \Rightarrow Q_{1,2} = U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1)$$

In termini specifici:

$$q_{1,2} = u_2 - u_1 + p \cdot (v_2 - v_1)$$

$$u_2 - u_1 = q_{12} - p(v_2 - v_1)$$

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ADIABATICO $\longrightarrow$ $Q = 0$

Dal Primo Principio:

$$dU = dQ - dL$$

$$essendo\ Q = 0$$

$$dU = -dL$$

$$dU + dL = 0$$

In termini specifici:

$$du = dq - dl$$

$$essendo\ q = 0$$

$$du = -dl$$

$$du + dl = 0$$

Entalpia

Introduciamo a questo punto una nuova grandezza di stato, detta ENTALPIA, che si indica con il simbolo H ed è definita nel modo seguente:

$H = U + pV$

L'analisi dimensionale della relazione scritta ci dice che l'entalpia è una forma di energia. Infatti è somma di due termini che hanno entrambi le dimensioni di una energia:

U rappresenta l'energia interna ed il prodotto pV è ugualmente una grandezza energetica.

Infatti:

$$[p]\cdot[V] = Pa \cdot m^3 = \frac{N}{m^2}\cdot m^3 = N \cdot m = J$$

$$h = \frac{H}{M} = u + pv$$

Entalpia

- In una trasformazione isobara il calore scambiato equivale sempre alla variazione di entalpia del sistema.
  In altre parole il calore fornito ad un fluido lungo una trasformazione isobara va in parte ad aumentarne il contenuto di energia interna, quindi la temperatura se di tipo sensibile, ed in parte si traduce in lavoro meccanico di espansione.
- Entrambi questi effetti sono contenuti in un'unica grandezza, l'entalpia, che, di conseguenza, caratterizza il sistema dal punto di vista del suo contenuto sia di energia termica che meccanica. Un sistema ad elevato contenuto entalpico sarà dunque un sistema che, potenzialmente, ha la capacità sia di fornire calore che di produrre energia meccanica.

$$Q_{1,2} = U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1) = H_2 - H_1$$

$$q_{1,2} = u_2 - u_1 + p \cdot (v_2 - v_1) = h_2 - h_1$$

Entalpia

$$\Delta U = Q - L$$

$$Q = \Delta U + L$$

In una trasformazione isobara $L = p(V_2 - V_1)$

Quindi scrivo:

$$Q_{1,2} = U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1) = H_2 - H_1$$

Essendo:

$H_1 = U_1 + pV_1$ *e* $H_2 = U_2 + pV_2$

e da 1 *a* 2:

$$H_2 - H_1 = p\,(V_2 - V_1)$$

$$q_{1,2} = u_2 - u_1 + p \cdot (v_2 - v_1) = h_2 - h_1$$