Primo Principio della Termodinamica

Lezione 8/10/2019

Contenuti della lezione

- Definizione delle forme di energia di un sistema totali e per un’unità di massa (specifiche)
- Calore e lavoro come forme di energie di scambio
- Meccanismi di trasferimento dell’energia
- Primo Principio della Termodinamica
- Trasformazioni termodinamiche notevoli

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

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

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*.

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

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:

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

Energia

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

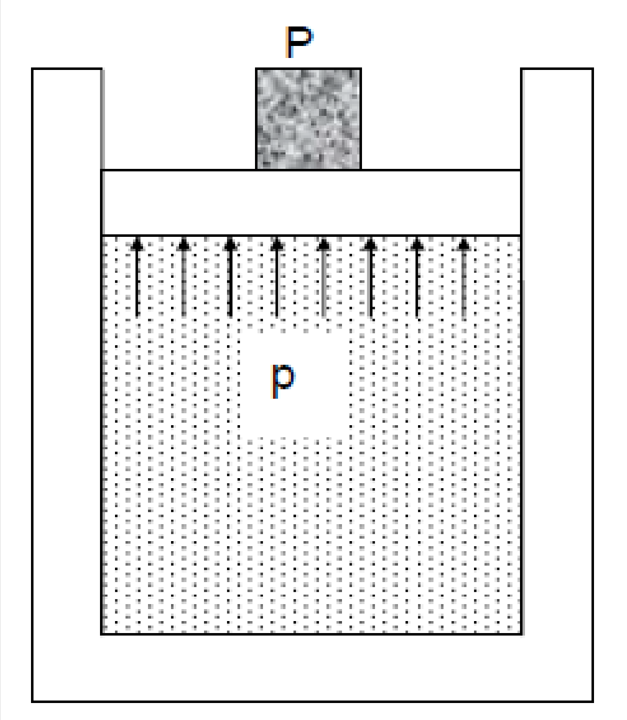
2. Si parla di energia trasmessa sotto forma di lavoro se la causa è l’azione di una forza (pressione) risultante diversa da zero

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).



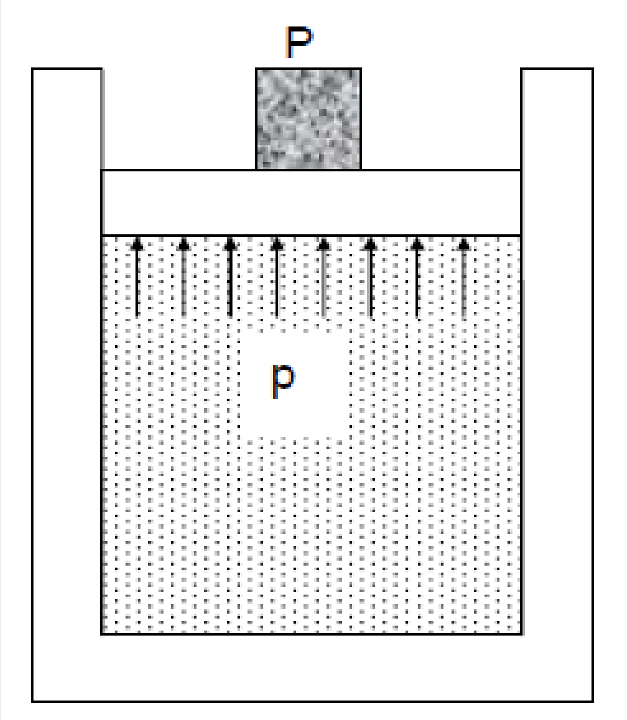
P indica una generica forza applicata al pistone. In questo caso la indico con P perché rappresenta il peso del corpo sul coperchio.
Essa genera una risultante di verso opposto che tende a contrastare la compressione. Se la risultante ha la stessa intensità della forza P il pistone rimane immobile.
In 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.

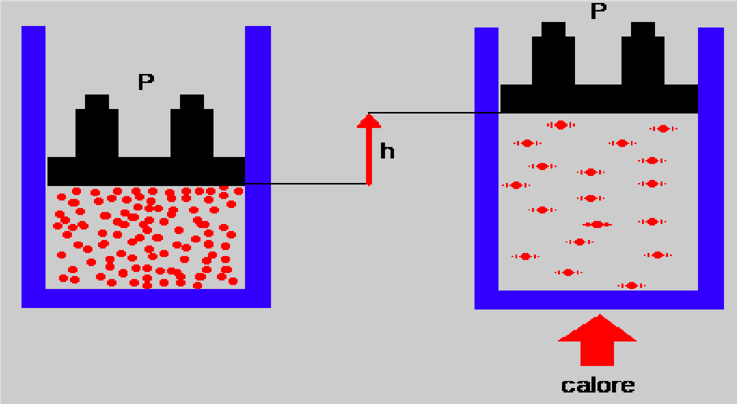
Lavoro termodinamico

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 $P = A \cdot p$

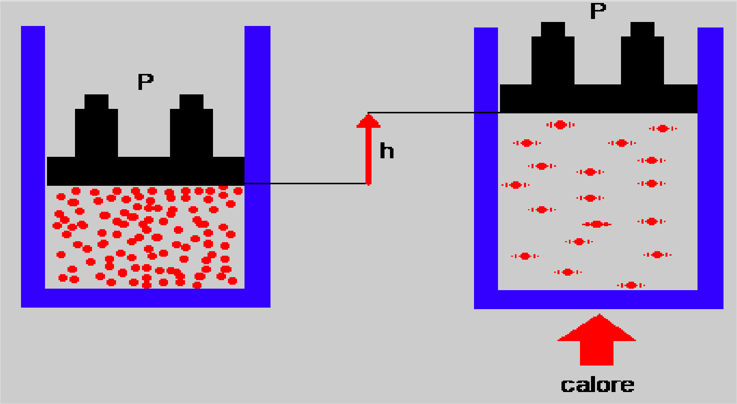
Chiamiamo con **h** lo spostamento

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:

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

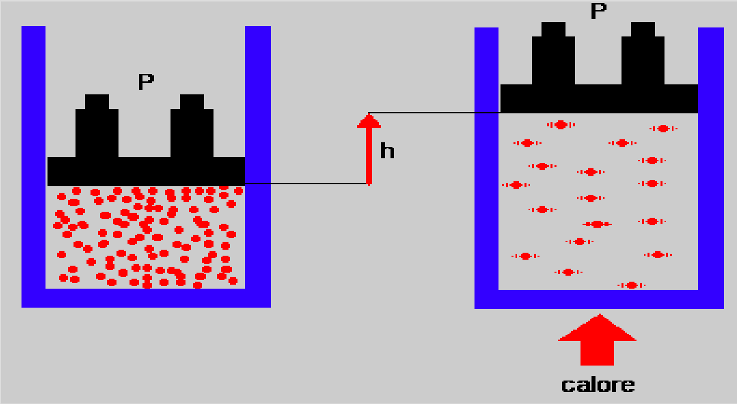


Lavoro termodinamico

$$L = P \cdot h = p \cdot A \cdot h = p \cdot \Delta V$$

Se $\Delta V = V_f - V_i$

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



Lavoro termodinamico

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

La variazione di volume sarà:

$$dV = A \cdot dx$$

Il lavoro sarà:

$$dL = P \cdot dx = p \cdot A \cdot dx = p \cdot dV$$

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:

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

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

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

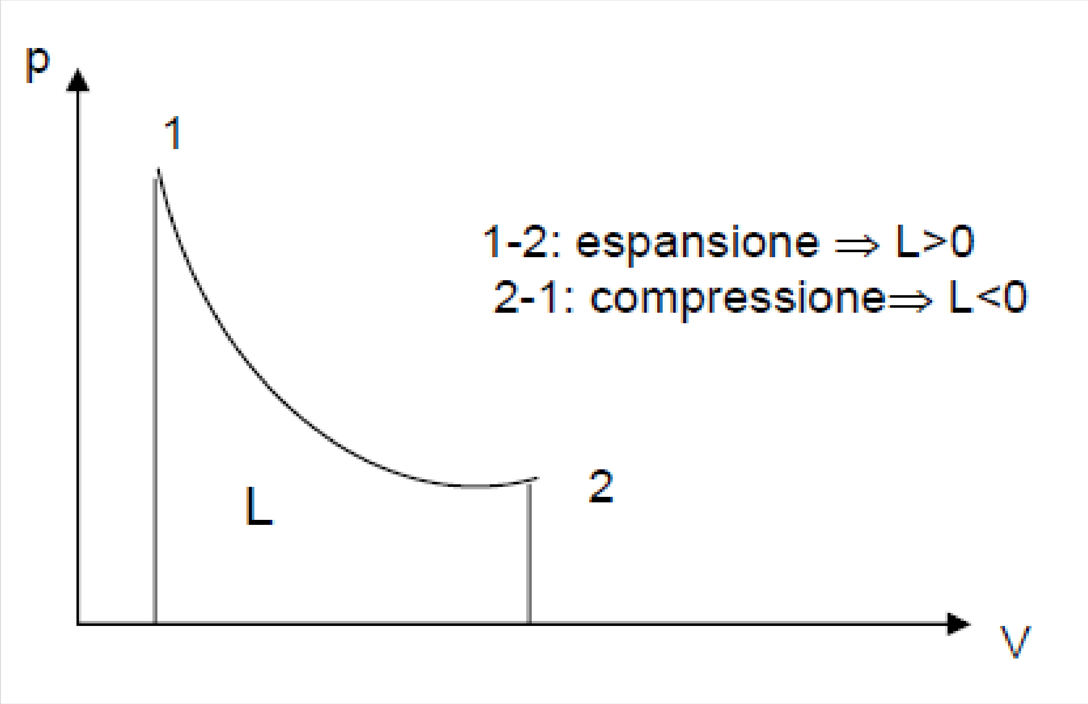
$$d\boldsymbol{l} = p \cdot dv$$

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.

$dL = p \cdot A \cdot dx = p \cdot dV$

$dl = p \cdot dv$

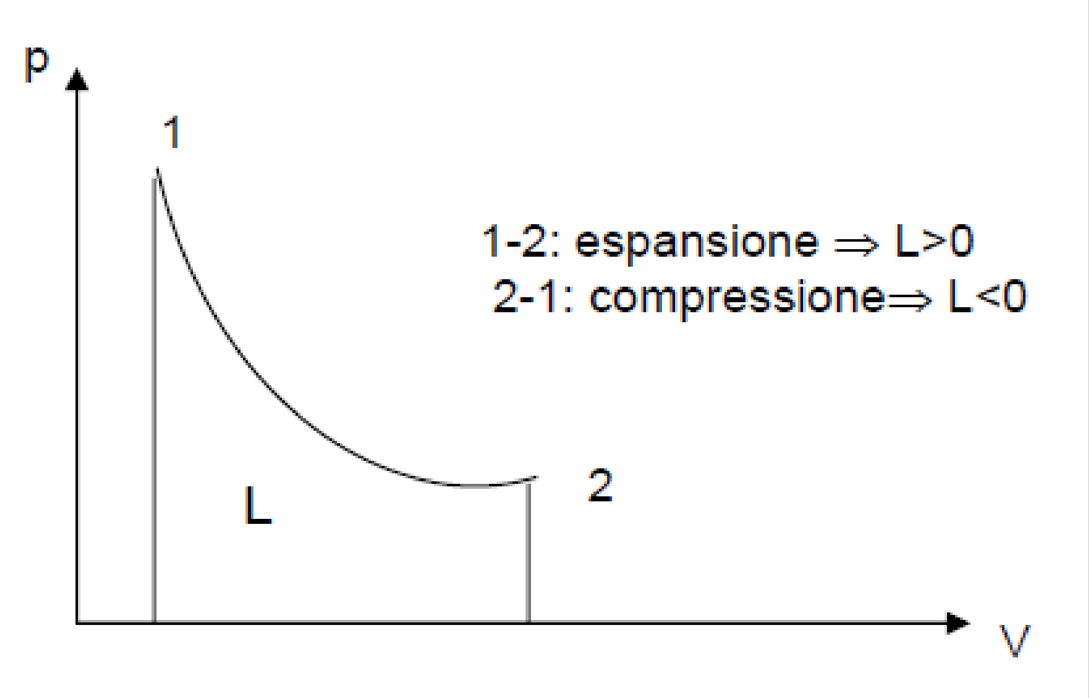


Lavoro termodinamico

dL = p·A·dx = p·dV

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

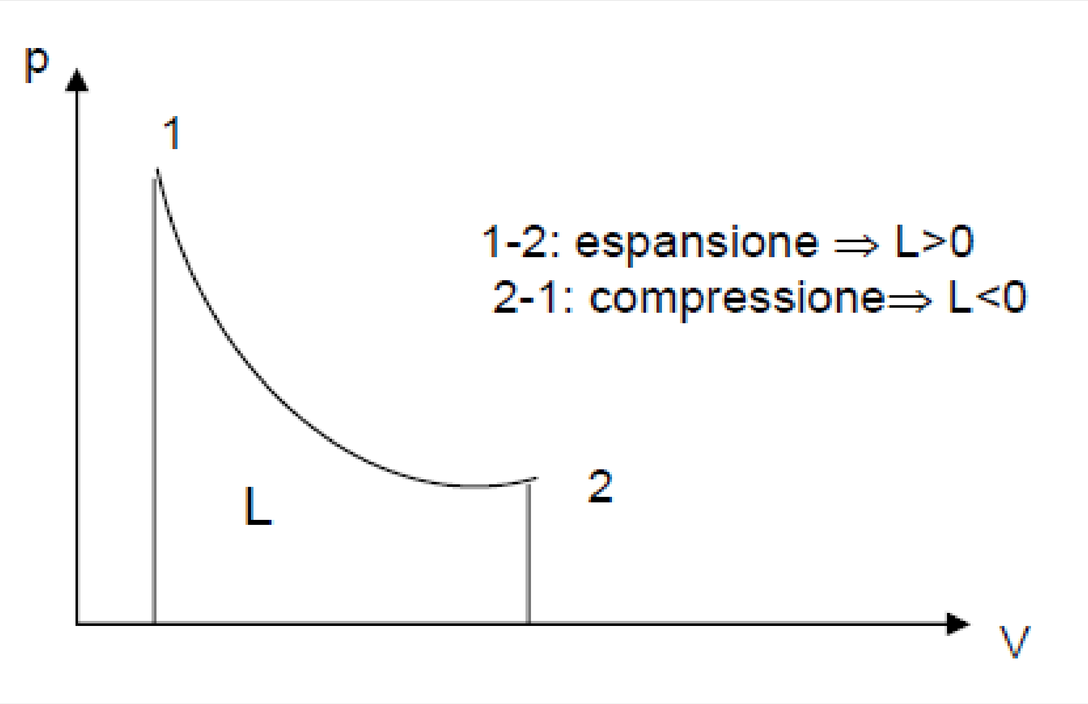
Il lavoro risulta positivo se la trasformazione comporta un aumento di volume (espansione), negativo in caso contrario (compressione).



Lavoro termodinamico

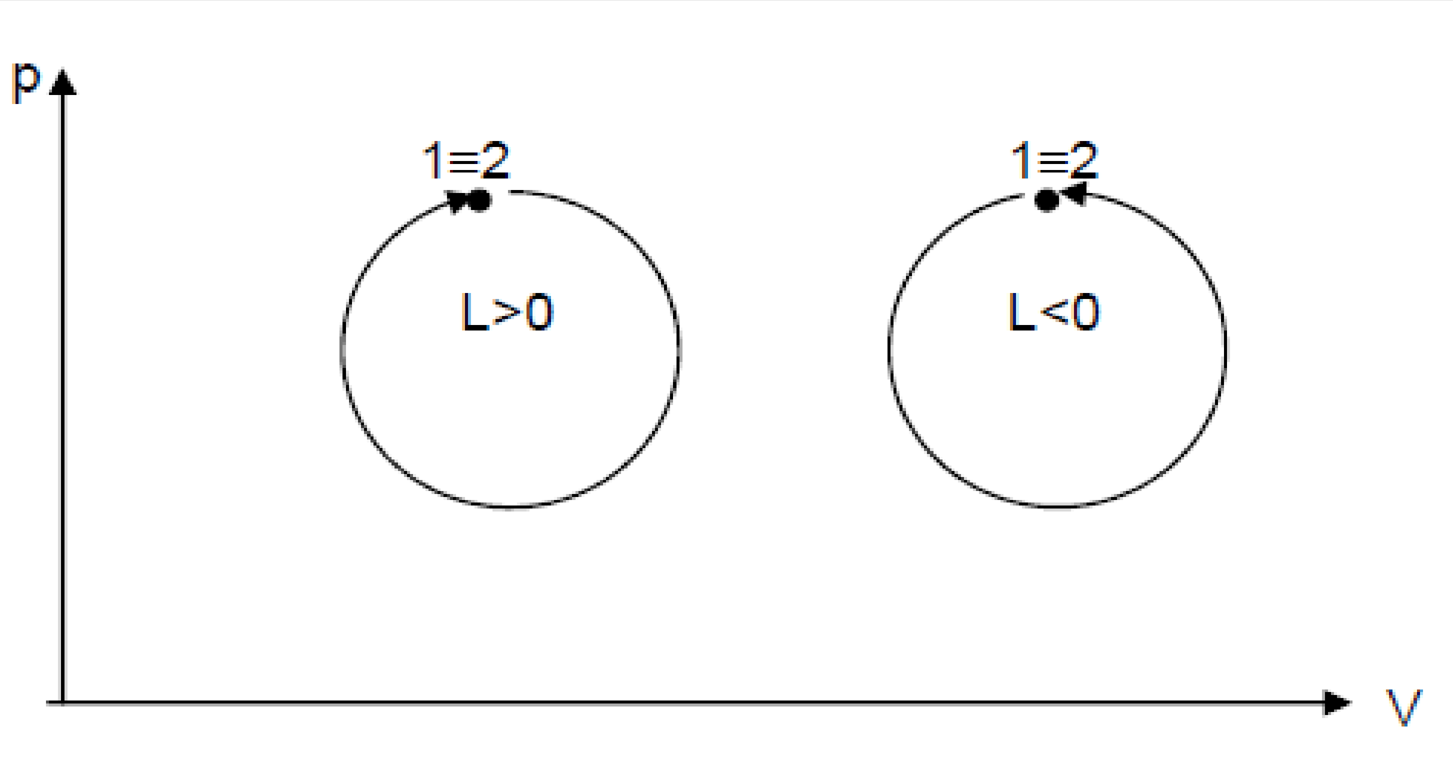
In un diagramma p-V il lavoro di espansione/compressione di un gas è espresso dall'area sottesa dalla linea che indica la trasformazione sull'asse delle ascisse.

Cosa succede se il punto iniziale coincide con quello finale?



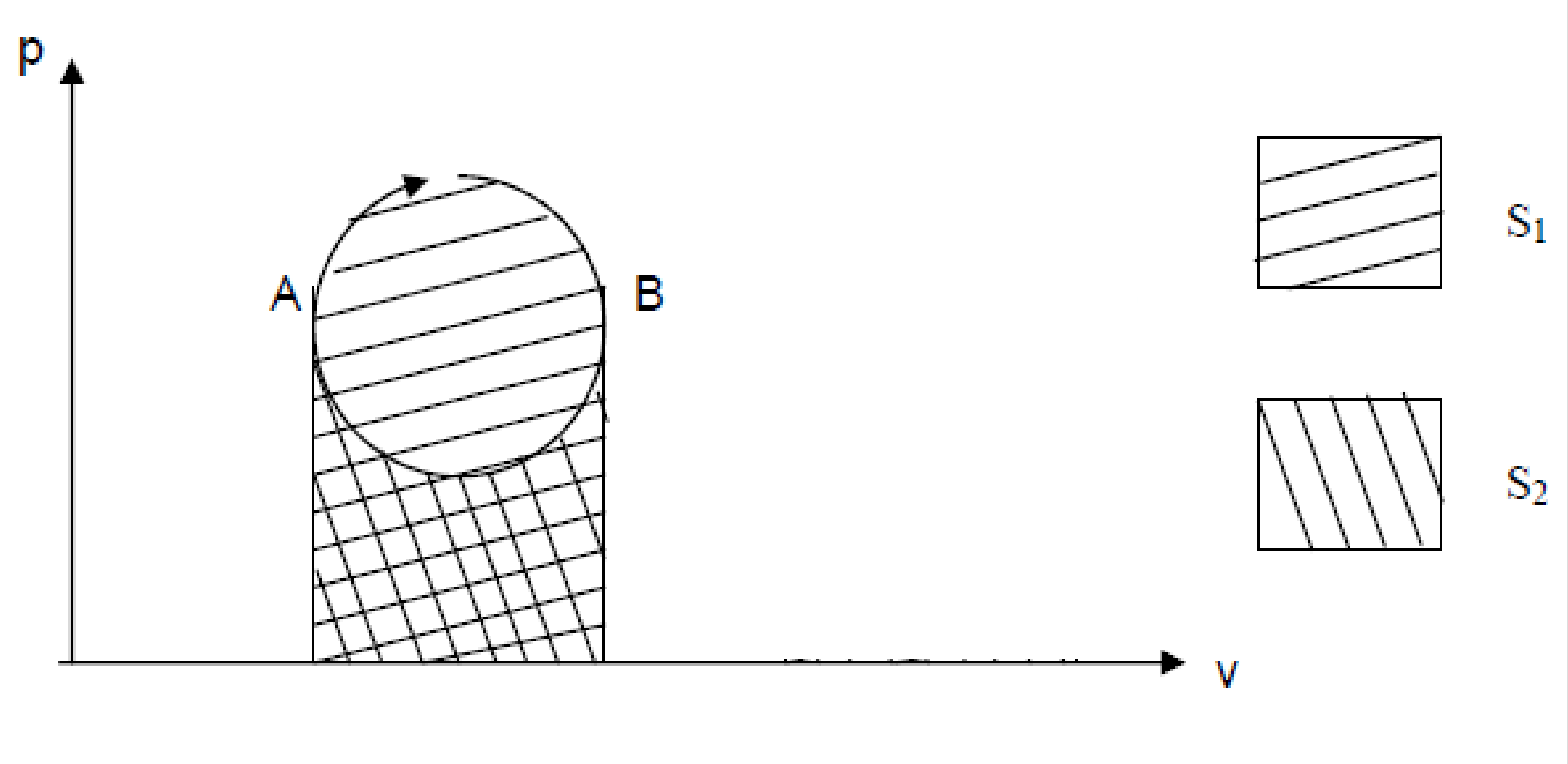
Ciclo termodinamico

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

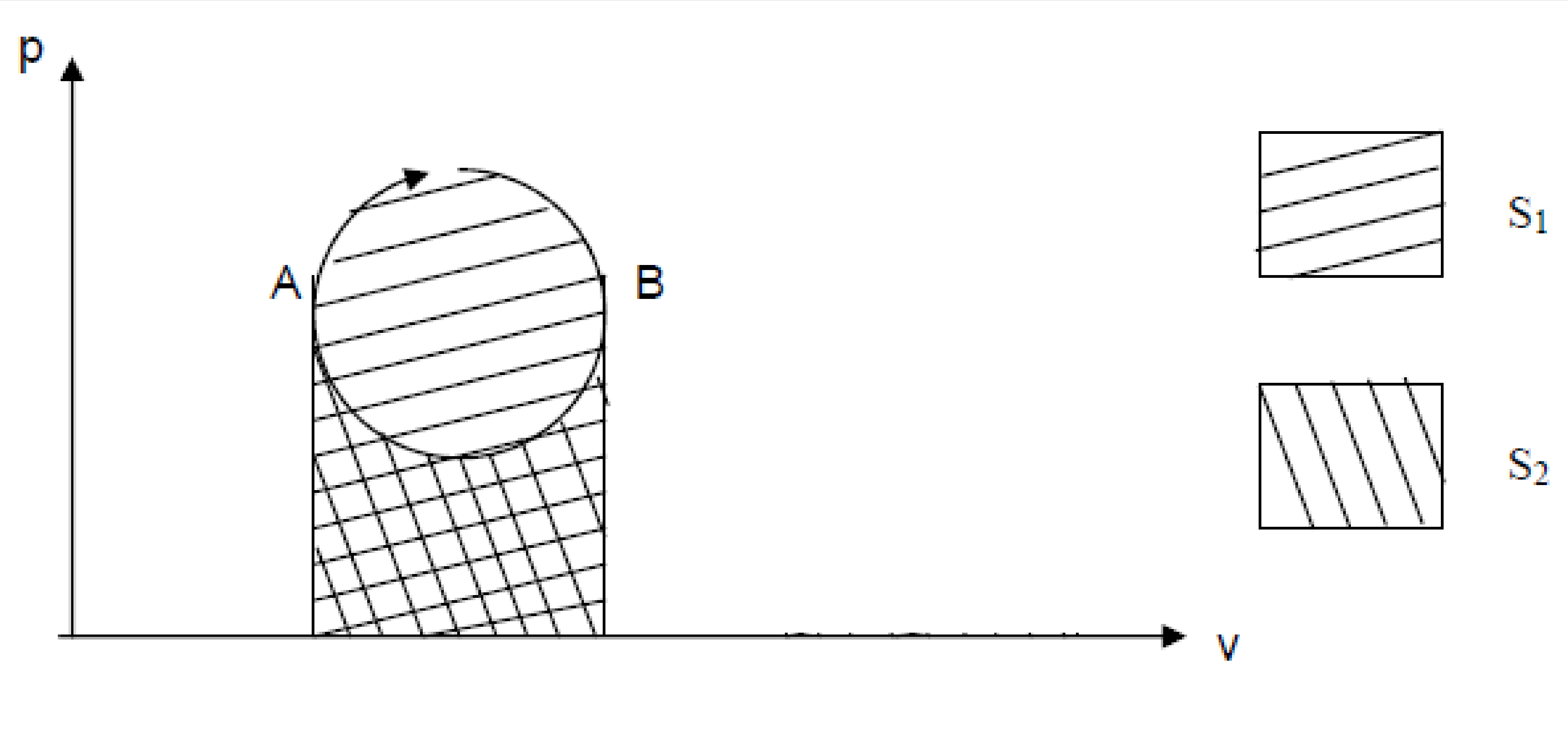


Ciclo termodinamico

- 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.



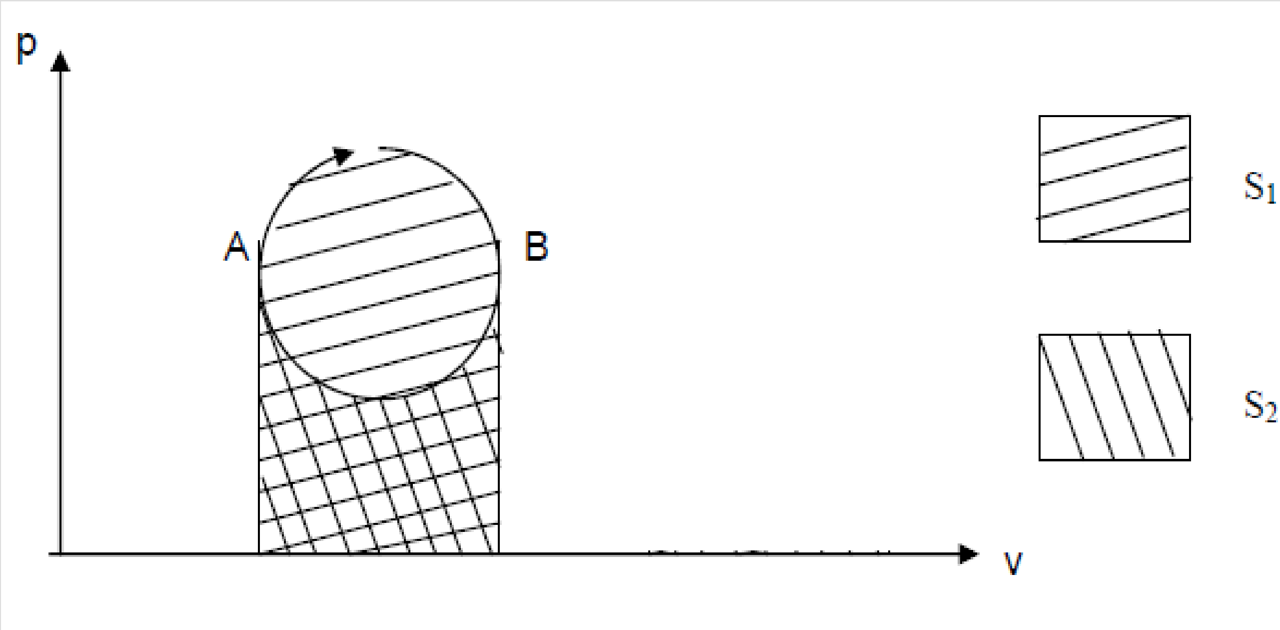
Ciclo termodinamico



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

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

Ciclo termodinamico



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

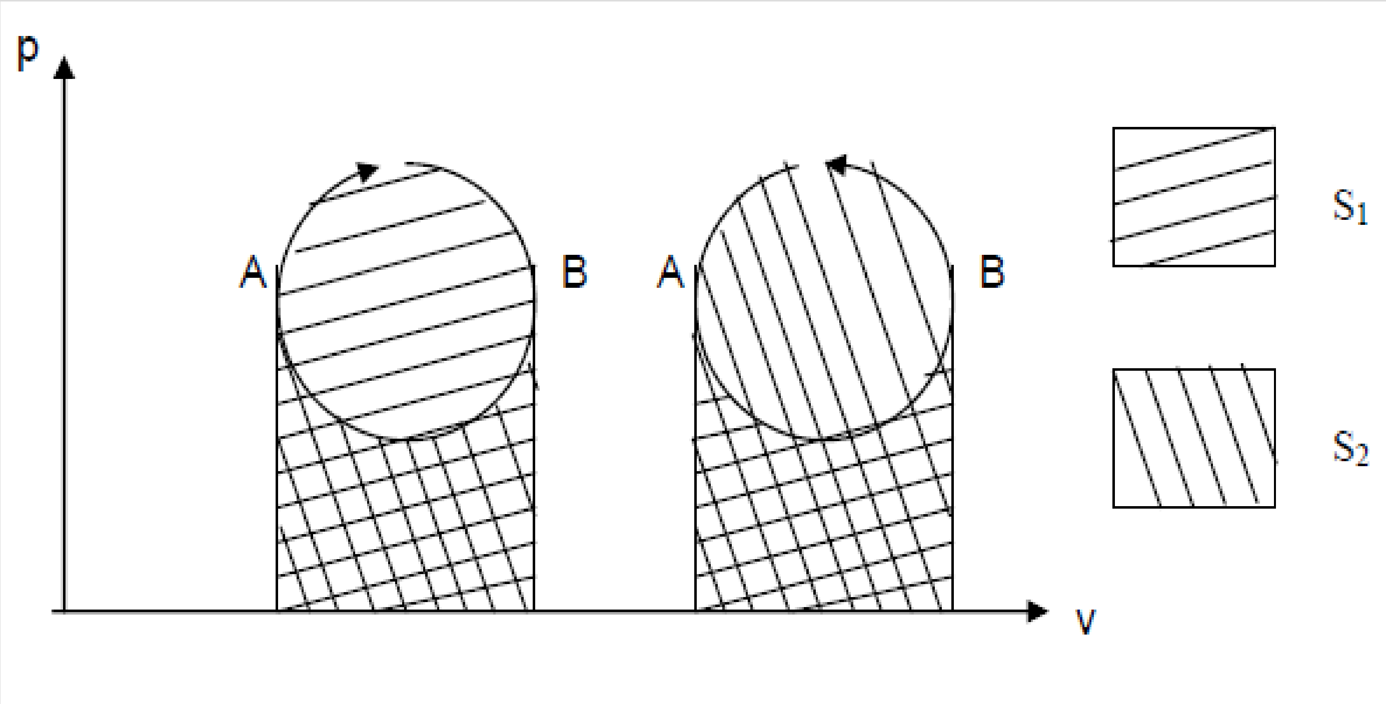
$$L_{BA} = \int_B^A p dV = S_2$$

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

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

Ricordare che: se p aumenta e V diminuisce L è negativo (compressione)
se p diminuisce e V aumenta L è positivo (espansione)

Ciclo termodinamico



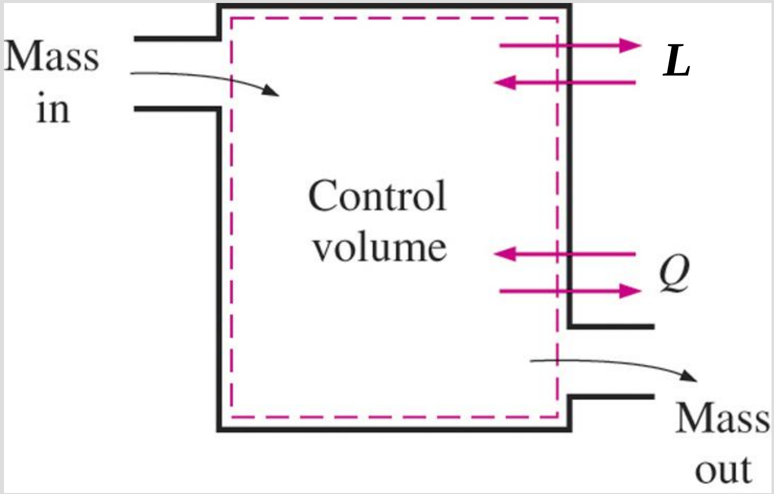
Nel caso di ciclo inverso, che prevede il verso di percorrenza antiorario, si ha $S_1 < S_2$ e, di conseguenza, $L_{ciclo} < 0$.

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

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

Meccanismi di trasferimento dell’energia

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

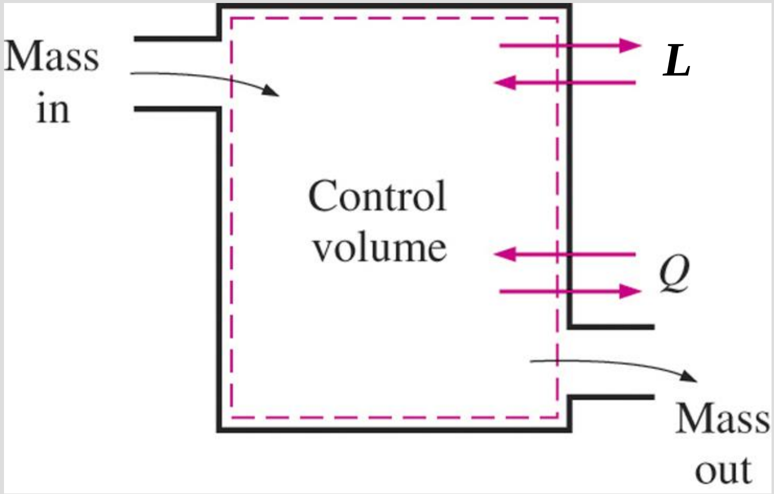


Il bilancio di energia si scrive in generale:

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



$$\begin{array}{c} E_1 \\ \downarrow \\ E_2 \end{array}$$

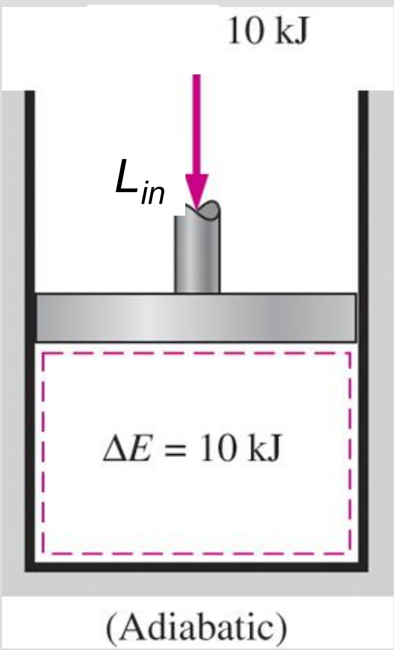
Per un sistema chiuso non ci sono flussi di massa, ma solo calore e lavoro

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

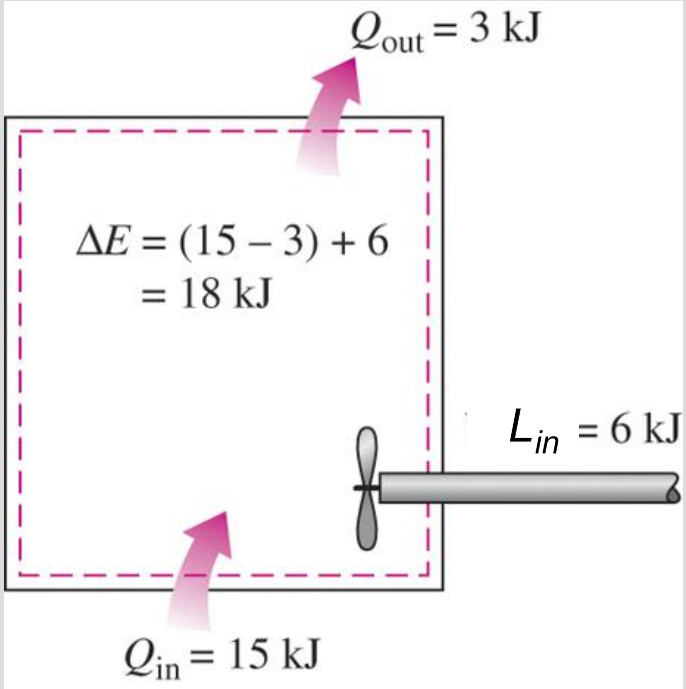
$$\boxed{\Delta E = E_2 - E_1 = (\underbrace{Q_{in} - Q_{out}}_{\boldsymbol{Q}}) + (\underbrace{L_{in} - L_{out}}_{\boldsymbol{L}})}$$

Bilancio di energia

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



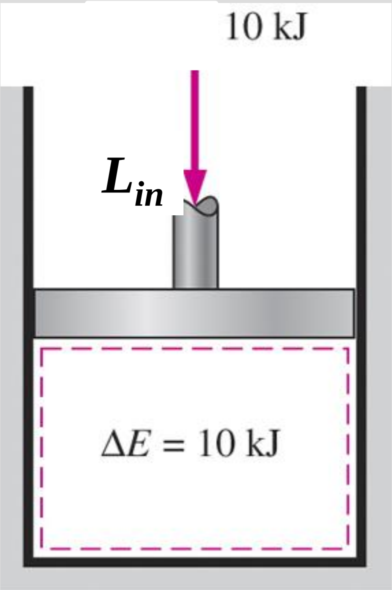
La variazione di energia totale del sistema è uguale alla somma del lavoro netto e del calore trasferito tra sistema e ambiente



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

Bilancio di energia

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



(Adiabatic)

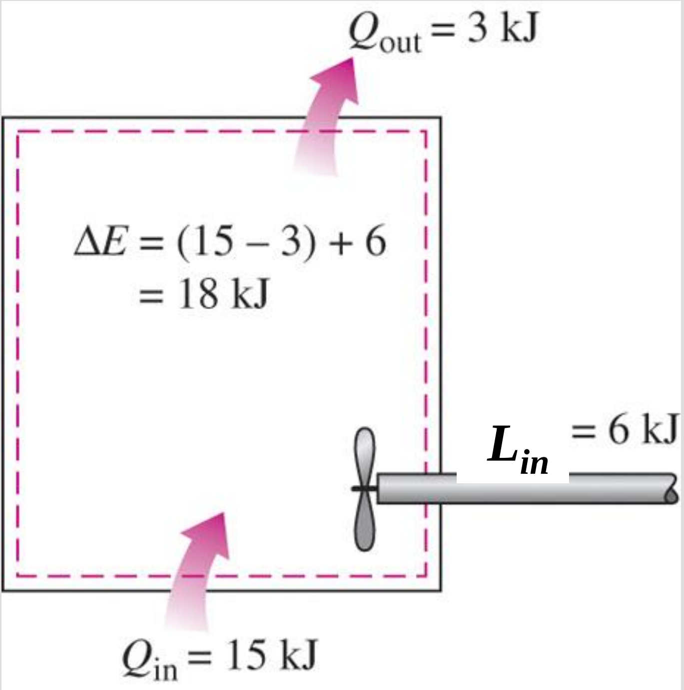
$$\Delta E = E_2 - E_1 = (\cancel{Q_{in} - Q_{out}}) + (L_{in} - \cancel{L_{out}})$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = L_i = 10\left[kJ\right]$$

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

Bilancio di energia

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



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

$$\Delta E = E_2 - E_1 =$$

$$= (Q_i - Q_{out}) + L_i = (15 - 3) + 6\,[kJ]$$

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

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

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

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

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

$$\Delta Ec = \frac{1}{2}m({v_2}^2 - {v_1}^2)$$

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

Variazione di Energia di un sistema

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

Se divido per la massa del sistema ***m***

$$\frac{E}{m} = \frac{U}{m} + \frac{E_c}{m} + \frac{E_P}{m} = u + e + e$$

⇩

Scrivo:

$$\Delta e = \Delta u + \Delta e_c + \Delta e_p$$

$$\Delta u = u_2 - u_1$$

$$\Delta e_c = \frac{1}{2}\left(v_2{}^2 - v_1{}^2\right)$$

$$\Delta e_p = g(z_2 - z_1)$$

Variazione di Energia di un Sistema stazionario

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

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

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

$$\Delta Ec = \frac{1}{2}m(v_2{}^2 - v_1{}^2)$$

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

Sistemi stazionari

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

$$\Delta Ec = \frac{1}{2}m(v_2{}^2 - v_1{}^2) = 0, \quad v_2 = v_1$$

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

Primo principio per sistemi chiusi

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

dove per convenzione:

- Q_{in} (assorbito) è positivo (>0)
- Q_{out} (ceduto) è negativo (<0)

Quindi Q_{in}- Q_{out} dà la somma algebrica tra calore entrante e uscente, ossia può essere positiva o negativa a seconda se è maggiore il calore entrante (Q_{in}) oppure quello uscente (Q_{out}).

- L_{in} (entrante) è negativo (<0)
- L_{out} (uscente) è positivo (>0)

Quindi L_{in}- L_{out} dà la somma algebrica tra calore entrante e uscente, ossia può essere positiva o negativa a seconda se è maggiore il lavoro uscente (L_{out}) oppure quello entrante (L_{in}).

Primo principio per sistemi chiusi

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

Q_{in}- Q_{out} dà la somma algebrica tra calore entrante e uscente, ossia può essere positiva o negativa a seconda se è maggiore il calore entrante (Q_{in}) oppure quello uscente (Q_{out}).

L_{in}- L_{out} dà la somma algebrica tra calore entrante e uscente, ossia può essere positiva o negativa a seconda se è maggiore il lavoro uscente (L_{out}) oppure quello entrante (L_{in}).

Quindi cambiamo i segni nell'equazione del bilancio energetico di un sistema chiuso, che pertanto diventa:

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

Primo principio per sistemi chiusi

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

pongo

$$Q = (Q_{in} - Q_{out})$$

pongo

$$L = (L_{out} - L_{in})$$

Allora

$$\Delta E = Q - L$$

Primo principio per sistemi chiusi (*dm* = 0 o massa costante)

ma sappiamo che:

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

Pertanto, il Primo Principio della Termodinamica applicato a sistemi chiusi (nessuna massa scambiata con l'ambiente, m = costante), si formula nel seguente modo:

$$\Delta U + \Delta Ec + \Delta Ep = Q - L$$

Primo principio per sistemi chiusi e stazionari (*dm* = 0, v = 0 o costante)

$$\Delta U + \Delta Ec + \Delta Ep = Q - L$$

$$\Delta U + \cancel{\Delta Ec} + \cancel{\Delta Ep} = Q - L$$

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

$$\Delta Ec = \frac{1}{2} m({v_2}^2 - {v_1}^2)$$

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

$\Delta U = m(u_2 - u_1) = U_2 - U_1$

$\Delta Ec = 0$, *essendo* $v_2 = v_1 = 0$

$\Delta Ep = 0$ *essendo* $z_2 - z_1 = 0$

Primo principio per sistemi chiusi e stazionari (*dm* = 0, v = 0 o costante)

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

$$\Delta Ec = \frac{1}{2} m({v_2}^2 - {v_1}^2)$$

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

$\Delta U = m(u_2 - u_1) = U_2 - U_1$

$\Delta Ec = 0$, essendo $v_2 = v_1 = 0$

$\Delta Ep = 0$ essendo $z_2 - z_1 = 0$

$$\Delta U = Q - L$$

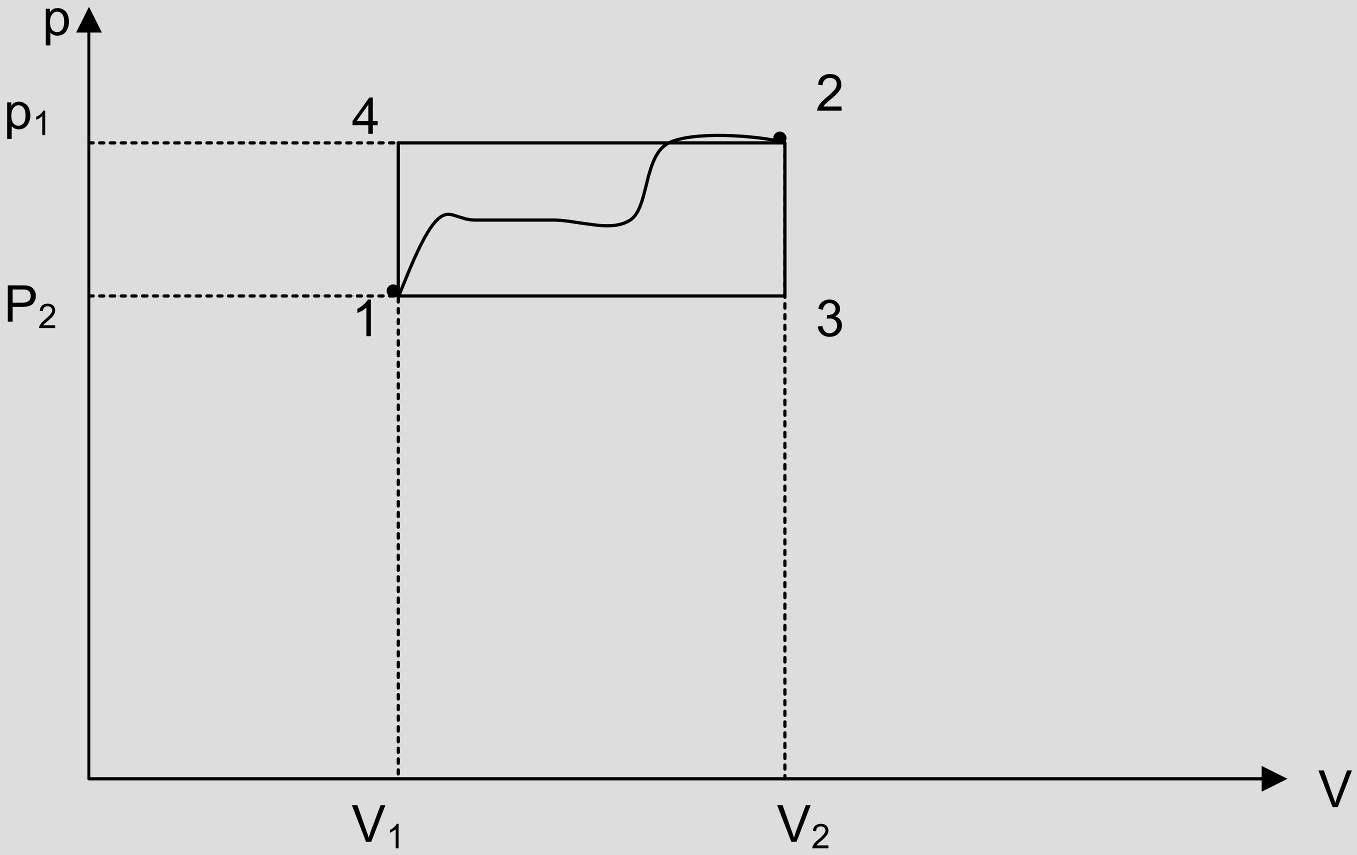
equivalente a:

$$Q - L = \Delta U$$

In forma specifica:

$$q - l = \Delta u$$

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:

$$Q - L = \Delta U$$

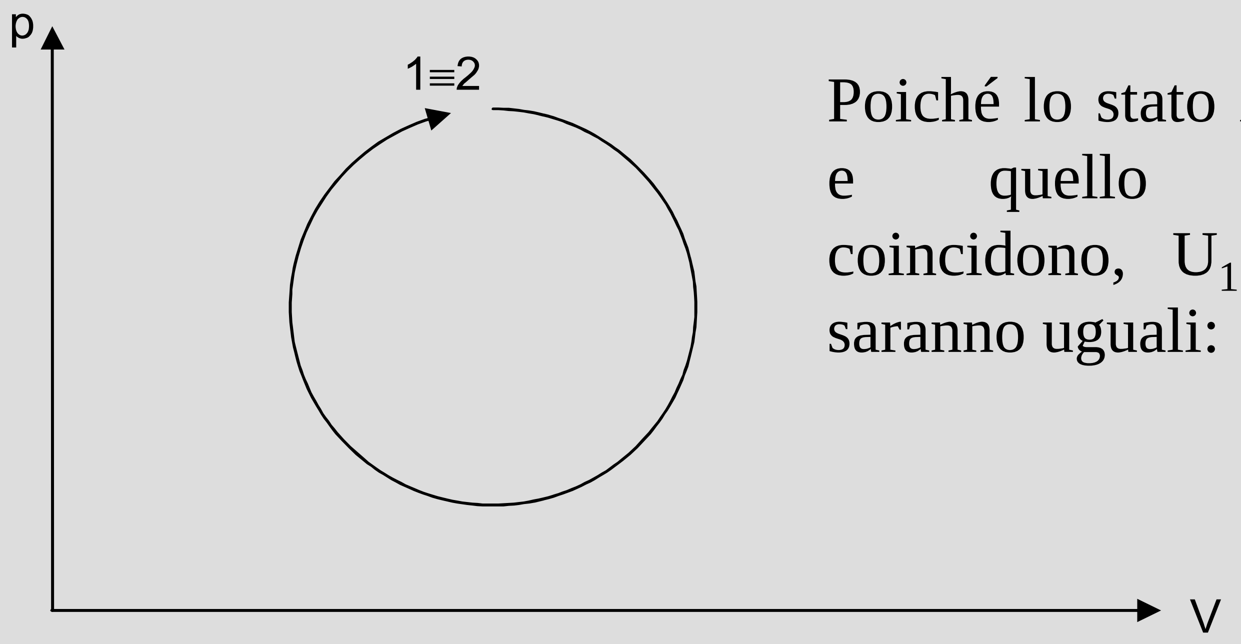
$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$

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

$$Q - L = 0$$

$$Q = L$$

Trasformazioni cicliche



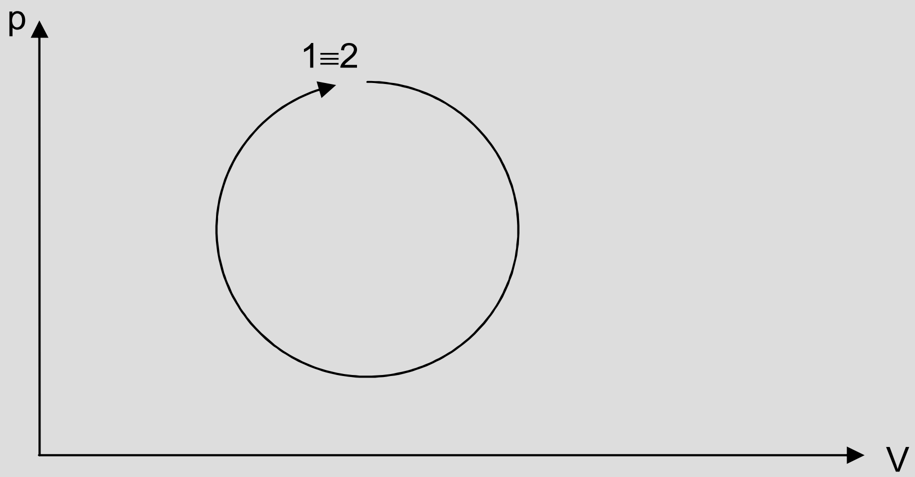
Poiché lo stato iniziale e quello finale coincidono, U_1 e U_2 saranno uguali:

$U_1 = U_2$ ⟹ $\Delta U = 0$

Quindi, essendo il Primo Principio della Termodinamica $\Delta U = Q - L$, questo si riformula:

$$\mathbf{Q - L = 0}$$

Trasformazioni cicliche



$$\mathbf{U_1 = U_2 \Rightarrow \Delta U = 0}$$

Quindi:

$$\mathbf{Q - L = 0}$$

Se un sistema stazionario chiuso compie una **trasformazione termodinamica ciclica**, **la variazione di energia interna è nulla**, pertanto **il calore scambiato con l'ambiente esterno è numericamente pari al lavoro scambiato**.

Trasformazioni non cicliche

Sistemi chiusi $\Rightarrow$ $$\Delta U + \Delta Ec + \Delta Ep = Q - L$$

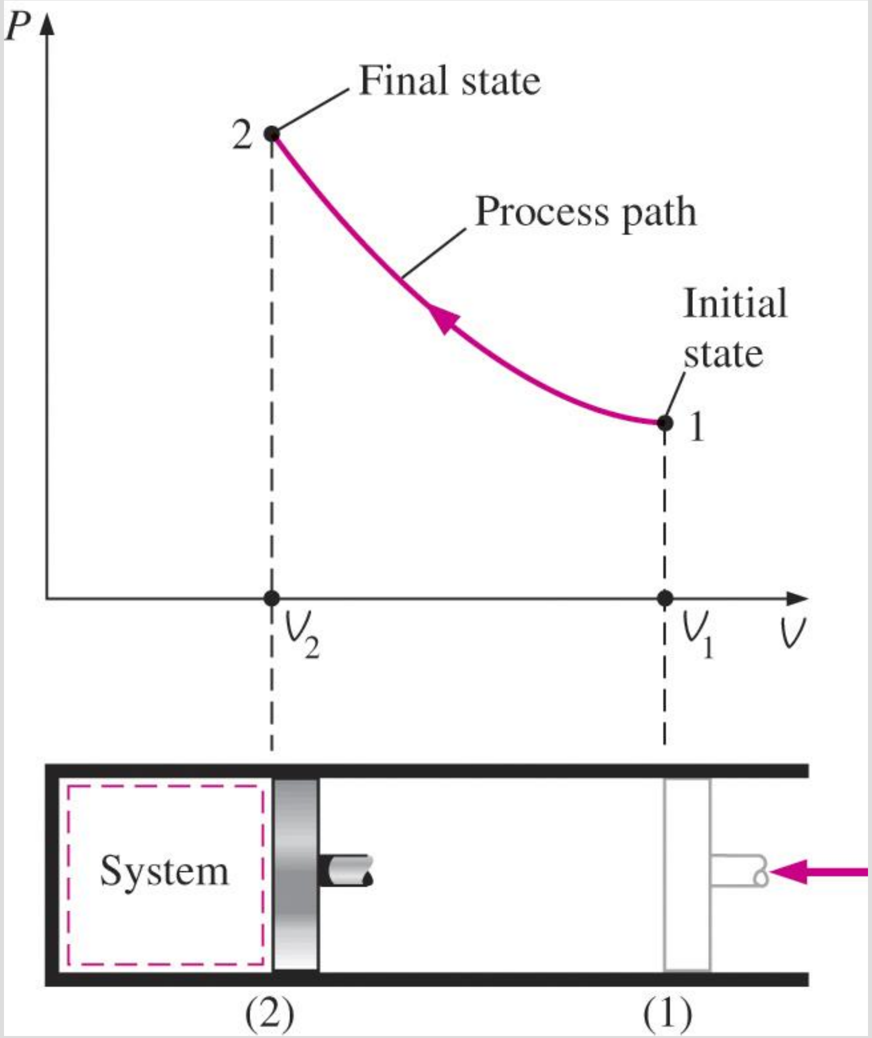
Sistemi chiusi e stazionari $\Rightarrow$ $$\Delta U = Q - L$$

Il Primo Principio della Termodinamica afferma che:

- il calore **Q** ed il lavoro **L**, scambiati lungo una trasformazione eseguita, sono diversi tra loro e dipendono solo dal tipo di trasformazione seguita
- la loro differenza **Q-L** non dipende dalla trasformazione effettuata ma solo dai suoi punti iniziale e finale, perché equivale alla variazione di una grandezza di stato, ossia equivale all'energia totale del sistema, somma dell'energia interna e delle energie cinetiche e potenziali del sistema a livello macroscopico (per sistemi chiusi e stazionari l'energia interna)

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Con riferimento alla generica trasformazione 1-2:



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

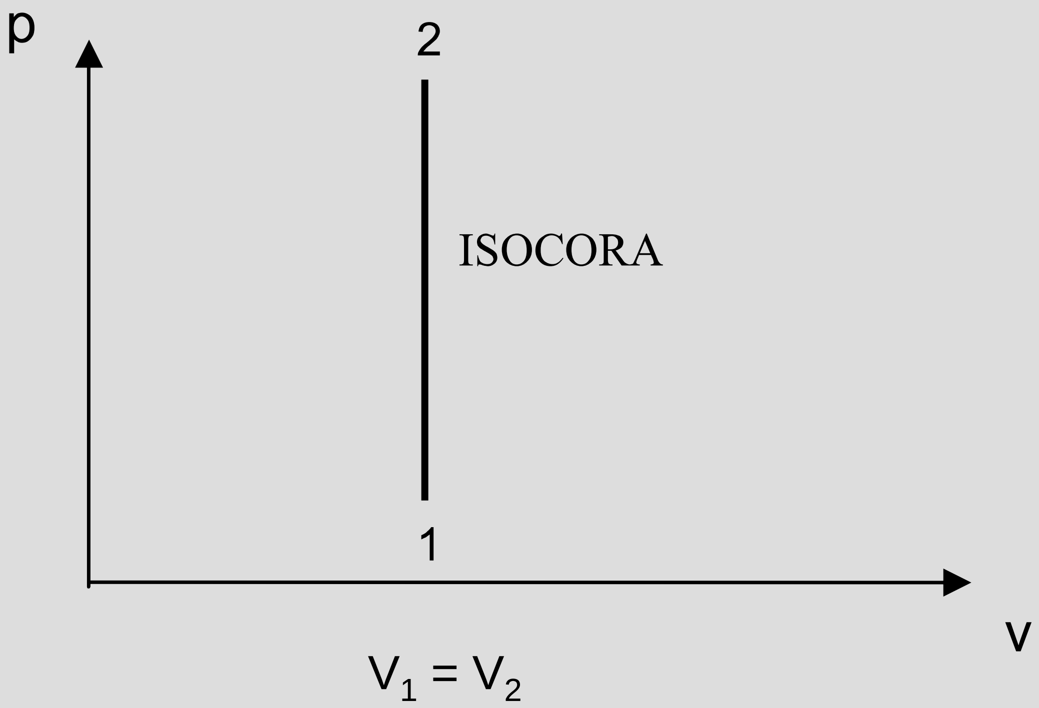
$$l_{12} = \int_{1}^{2} p \cdot dv$$

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



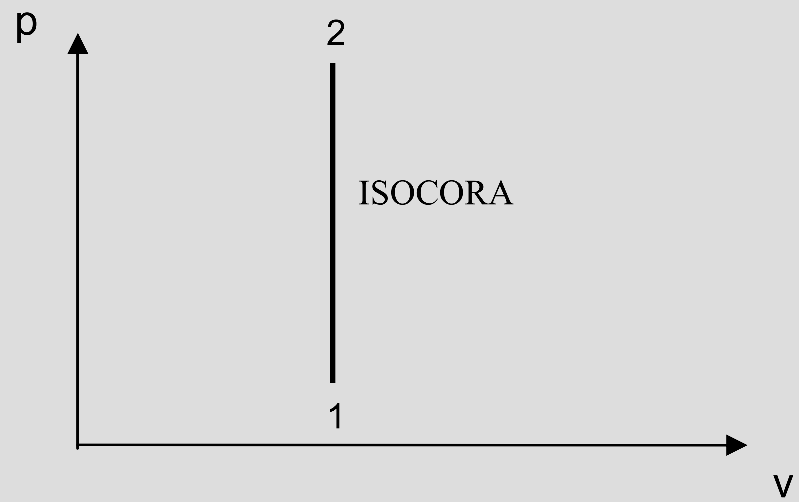
Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

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:

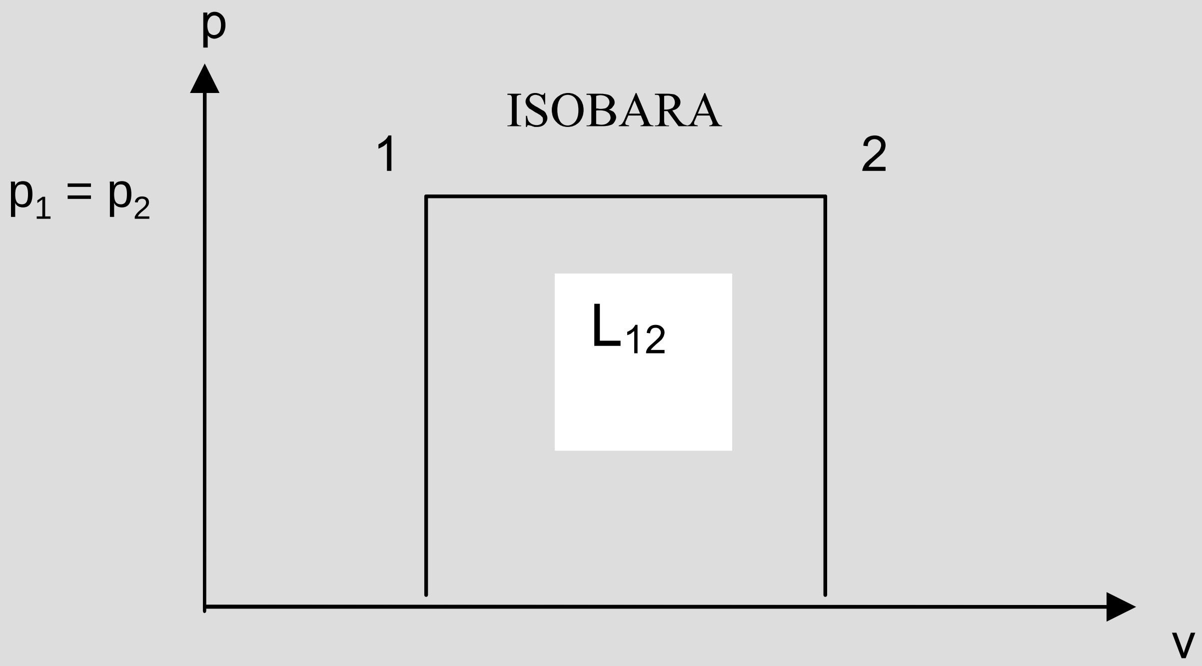
$$dQ = dU + dL$$

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

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

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOBARO



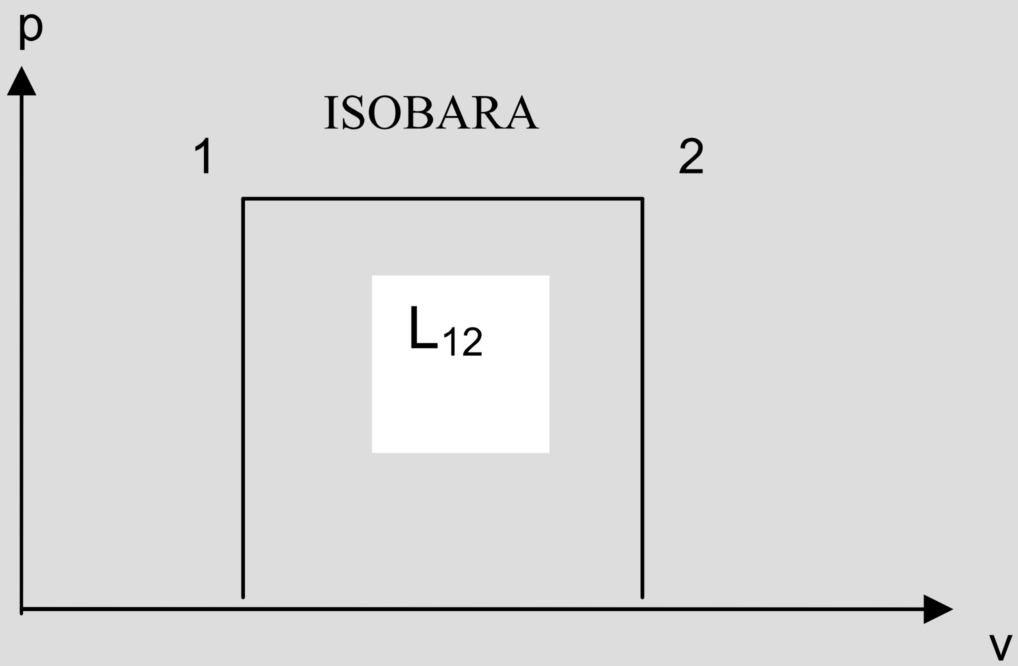
Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

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 $p_1 = p_2 \Rightarrow dp = 0$

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