

Primo Principio della Termodinamica

Lezione 28/02/2024

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

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 *statiche* di energia (grandezze di stato).

**Proprietà dell'energia
(Postulato dell'energia*)**

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

***Postulato: Principio indimostrato la cui validità si ammette a priori per evidenza o convenzione allo scopo di fornire la spiegazione di determinati fatti o di costruire una teoria**

Postulato dell'energia

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



❖ **L'energia non può essere generata** $E_{\text{gen}} = 0$

❖ **L'energia non può essere distrutta** $E_{\text{dis}} = 0$

Questo significa che **durante una trasformazione**, cioè un processo in cui un sistema termodinamico scambia calore e lavoro, **l'energia totale del sistema si converte da una forma a un'altra, ma né si genera né si distrugge**

❖ **L'energia non può essere generata** $E_{\text{gen}} = 0$

❖ **L'energia non può essere distrutta** $E_{\text{dis}} = 0$



Durante una trasformazione, il fatto che l'energia del sistema vari cosa significa? Significa che, se l'energia diminuisce, questa quantità che non c'è più nel sistema non significa che si sia distrutta, ma è passata ad altro sistema o ceduta all'ambiente sotto altra forma energetica (calore o lavoro), andando a variare l'energia totale del sistema ricevente.

Allo stesso modo, se c'è aumento di energia, questa non si è creata nel sistema ma viene dall'ambiente sotto forma di lavoro o calore, perché c'è stata una sollecitazione termica o meccanica.

Energia

- Definizione:
 - ✓ Capacità di un sistema di compiere lavoro (Capacità di evolversi da uno stato ad un altro)

Cosa succede a 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:

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

Detta U l'energia interna di un sistema termodinamico

Energia cinetica

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

Energia potenziale

$$E_p = mgz$$

ENERGIA TOTALE DI UN SISTEMA

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

**ENERGIA TOTALE DI UN SISTEMA PER UNITÀ
DI MASSA**

$$e = \frac{E}{m} \quad (\text{kJ/kg})$$

Stato di equilibrio iniziale del sistema: 1

Stato di equilibrio finale del sistema: 2

Ipotesi sistema chiuso:

$$\mathbf{m}_1 = \mathbf{m}_2$$

Stato di equilibrio iniziale del sistema: 1

Energia cinetica

$$E_{c,1} = \frac{1}{2}mv_1^2$$

Energia potenziale

$$E_{P,1} = mgz_1$$

Energia interna

$$U_1$$

Energia totale del sistema nello stato 1:

$$E_1 = U_1 + E_{c,1} + E_{p,1} = U_1 + \frac{1}{2}mv_1^2 + mgz_1$$

Stato di equilibrio iniziale del sistema: 1

Stato di equilibrio finale del sistema: 2

Ipotesi sistema chiuso:

$$\mathbf{m}_1 = \mathbf{m}_2$$

Stato di equilibrio iniziale del sistema: 2

Energia cinetica $E_{c,2} = \frac{1}{2}mv_2^2$

Energia potenziale $E_{p,2} = mgz_2$

Energia interna U_2

Energia totale del sistema nello stato 1:

$$E_2 = U_2 + E_{c,2} + E_{p,2} = U_2 + \frac{1}{2}mv_2^2 + mgz_2$$

Stato di equilibrio iniziale del sistema: 1

Stato di equilibrio finale del sistema: 2

Ipotesi sistema chiuso:

$$\mathbf{m}_1 = \mathbf{m}_2$$

Trasformazione dallo stato di equilibrio iniziale 1 a quello finale 2

Variazione di energia cinetica $\Delta E_c = E_{c,2} - E_{c,1}$

Variazione di energia potenziale $\Delta E_p = E_{p,2} - E_{p,1}$

Variazione di energia interna $\Delta U = U_2 - U_1$

Variazione di energia totale $\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$

Ipotesi sistema chiuso:

$$\mathbf{m}_1 = \mathbf{m}_2$$

Trasformazione dallo stato di equilibrio iniziale 1 a quello finale 2

Variazione di energia cinetica $\Delta E_c = E_{c,2} - E_{c,1} = \frac{1}{2}mv_2^2 - \frac{1}{2}mv_1^2$

Variazione di energia potenziale $\Delta E_p = E_{p,2} - E_{p,1} = mgz_2 - mgz_1$

Variazione di energia interna $\Delta U = U_2 - U_1$

Variazione di energia totale

$$\begin{aligned}\Delta E = E_2 - E_1 &= U_2 + \frac{1}{2}mv_2^2 + mgz_2 - \left(U_1 + \frac{1}{2}mv_1^2 + mgz_1 \right) = \\ &= U_2 - U_1 + \frac{1}{2}m(v_2^2 - v_1^2) + mg(z_2 - z_1)\end{aligned}$$

Energia

Essa può essere trasmessa secondo tre diverse modalità:

a) Modalità **calore**

b) Modalità **lavoro**

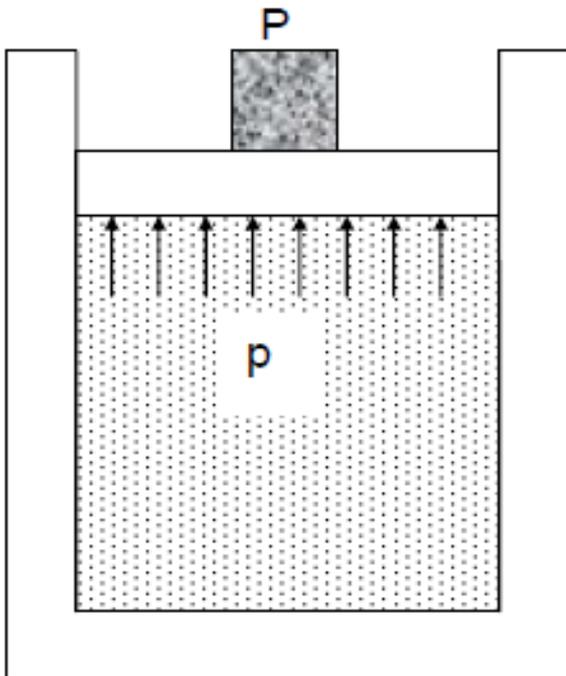
1. Si parla di energia trasmessa sotto forma di calore se la causa è una differenza di temperatura

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 che si trova nelle seguenti condizioni:

- **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.

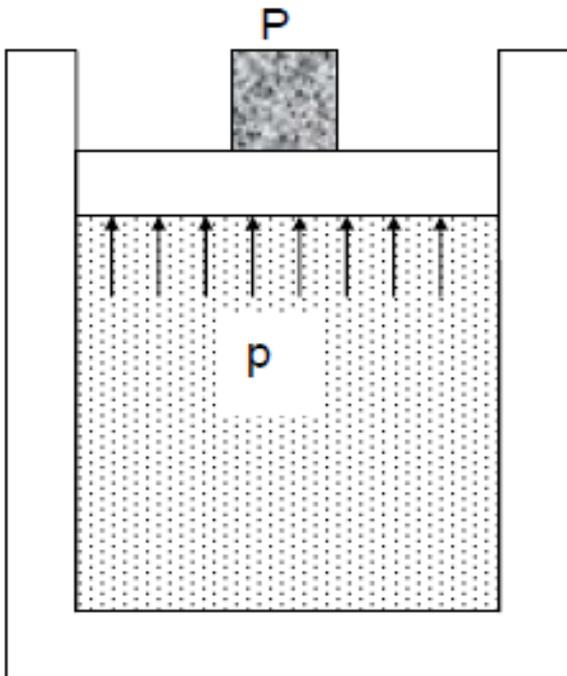
In condizioni di equilibrio, la pressione p esercitata dal gas sulla superficie interna del pistone equivale all'azione esercitata sul lato esterno dalla forza peso P del pistone stesso.

Lavoro termodinamico

Supponiamo che sul pistone agisca una forza e supponiamo che tale forza sia il suo peso sul coperchio, che, pertanto, indichiamo con $\mathbf{P} = \mathbf{mg}$.

La forza \mathbf{P} genera una risultante di verso opposto che tende a contrastare la compressione. Se la risultante ha la stessa intensità della forza \mathbf{P} il pistone rimane immobile, cioè c'è equilibrio meccanico.

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



Forza
esterna

$$\mathbf{P} = A \mathbf{p}$$

Risultante
opposta

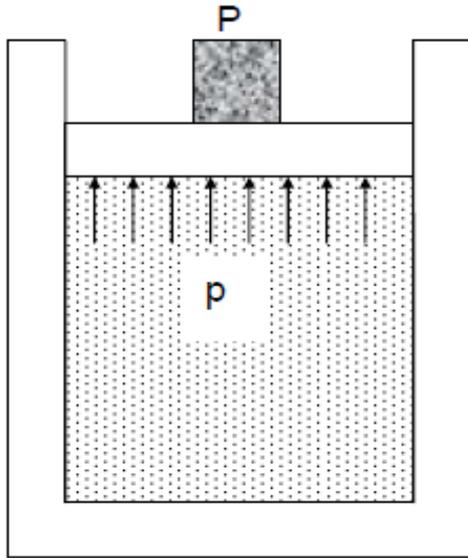
Stato iniziale: pistone fermo (equilibrio).

Si ipotizzi di far variare 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

Per esempio immagino di realizzare il pistone come composto da tanti piccoli dischi che via via vado togliendo

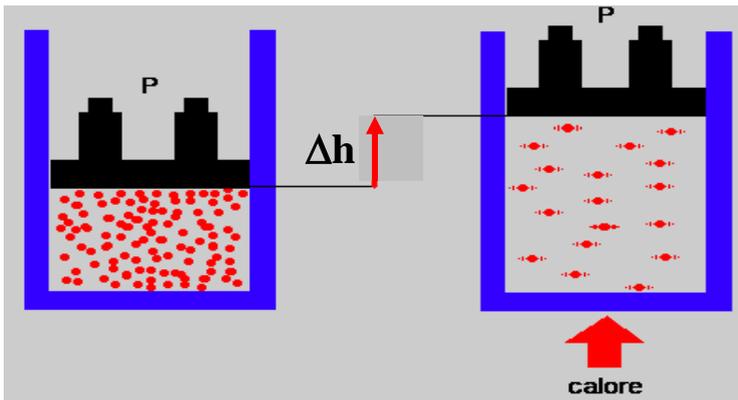
Lavoro termodinamico

caso a.



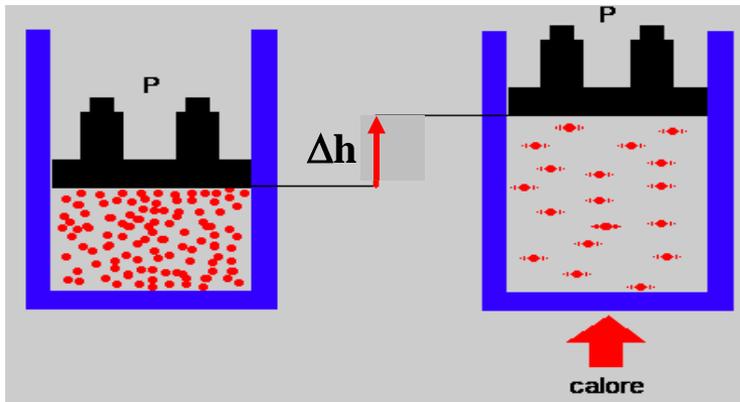
Presenza di lavoro (espansione o compressione) per sollecitazione meccanica: varia la risultante delle forze applicate sul pistone

caso b.



Si supponga di riscaldare il sistema illustrato (sollecitazione termica), che nello stato iniziale si trova nella condizione di equilibrio, ossia nella condizione in cui $\mathbf{P} = \mathbf{A} \mathbf{p}$
Cosa succede?

Lavoro termodinamico



- Il sistema si espande (il volume aumenta), quindi il coperchio si alza di una quantità pari a Δh , perché la forza che si genera sotto il coperchio $p \cdot A$ è maggiore della forza applicata dall'esterno (per es. il peso dei due pistoni) e la risultante è quindi diretta verso l'alto
- La forza $p \cdot A$ compie lavoro (slide successiva)

Lavoro termodinamico

Se $p = P/A$

risulta $P = A \cdot p$

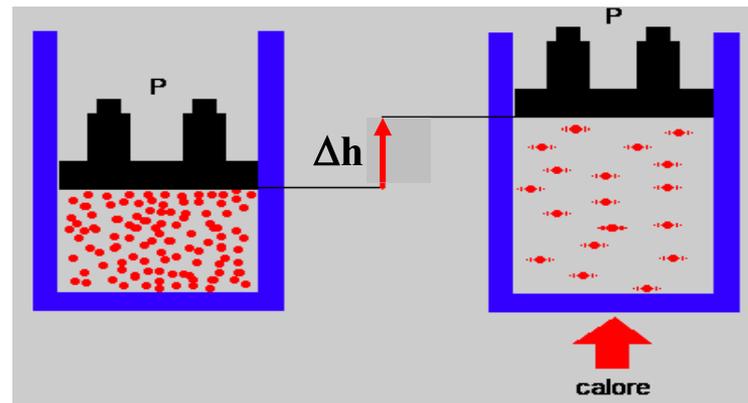
Chiamiamo con Δh lo spostamento

La forza P compie lavoro $L = P \cdot \Delta h$ e la variazione di volume conseguente è

$$\Delta V = A \cdot h$$

Quindi il lavoro è:

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

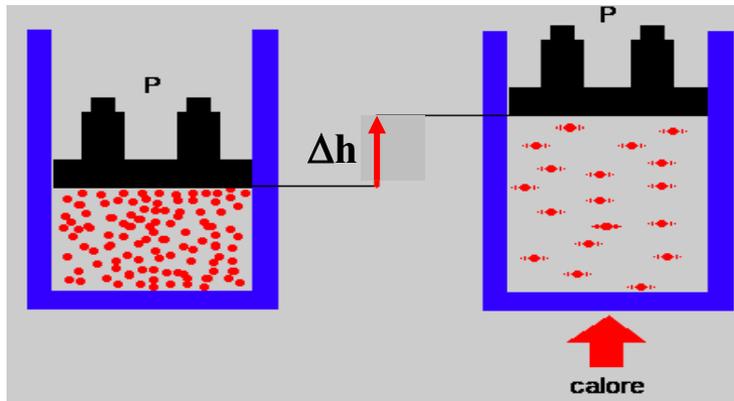


Lavoro termodinamico

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

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

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



Lavoro termodinamico

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

Il nostro obiettivo è riportare tramite relazioni e grafici il legame fisico tra di esse. Quindi dobbiamo considerare intervalli di tempo piccolissimi, a cui corrispondono variazioni piccolissime delle proprietà termodinamiche.

Dobbiamo adottare l'approccio dell'infinitesimo

Allora:

Ragionando in termini infinitesimi, chiamiamo $d\mathbf{x}$ lo spostamento del pistone.

La variazione di volume sarà:

$$dV = A \cdot d\mathbf{x}$$

Il lavoro sarà:

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

dove dV è la variazione di volume nel cilindro, conseguente allo spostamento $d\mathbf{x}$

Lavoro termodinamico

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

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

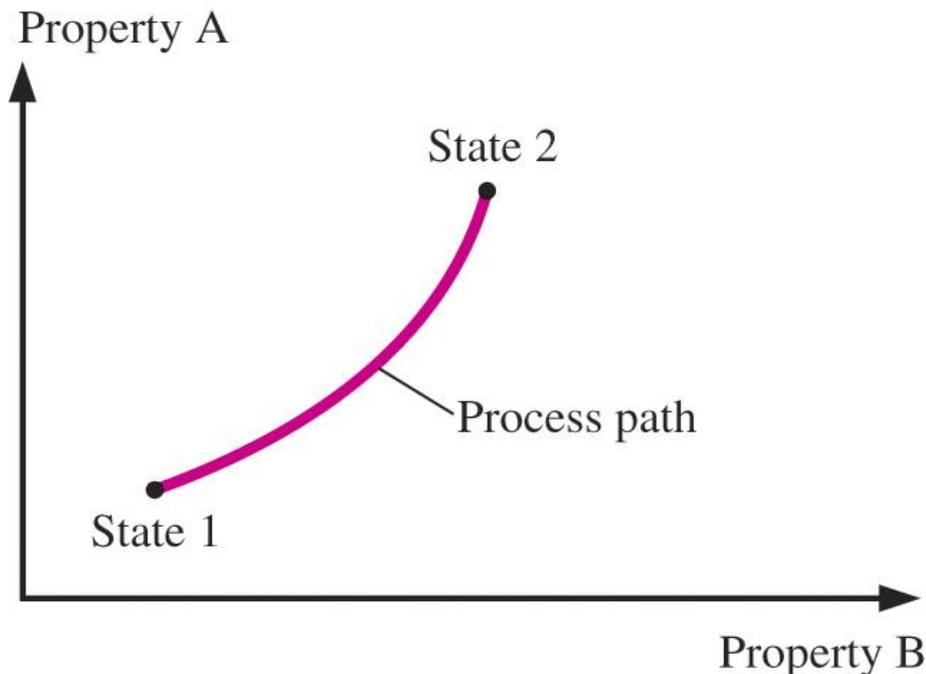
da cui è possibile ricavare il lavoro per unità di massa dl :

$$dl = p \cdot dv$$

Trasformazione o processo: Cambiamento del sistema, in virtù del quale un sistema passa da uno stato di equilibrio a un altro.

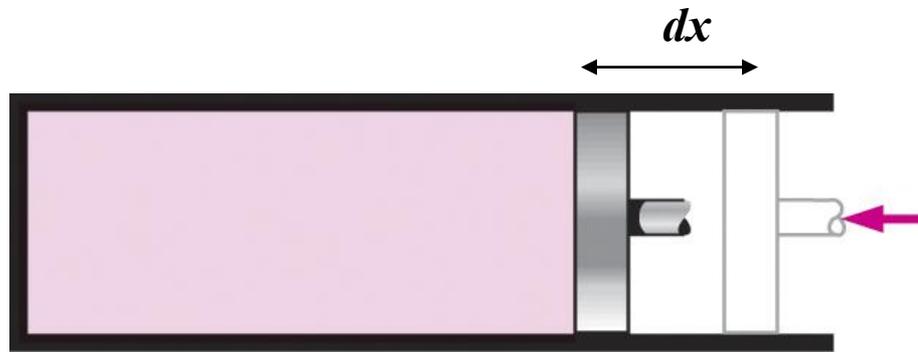
Percorso: La serie di stati attraverso cui un sistema passa durante una trasformazione.

Per descrivere un processo completamente, si devono conoscere gli stati iniziale e finale il percorso e le interazioni con l'ambiente.

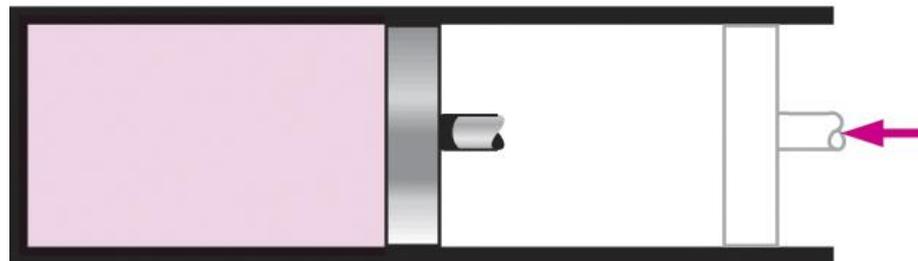


Lavoro termodinamico

Per tracciare graficamente con una linea una trasformazione, si deve considerare come una successione di infiniti stati di equilibrio. Ogni stato sarà rappresentato da un punto nel piano p - V .



(a) Slow compression
(quasi-equilibrium)

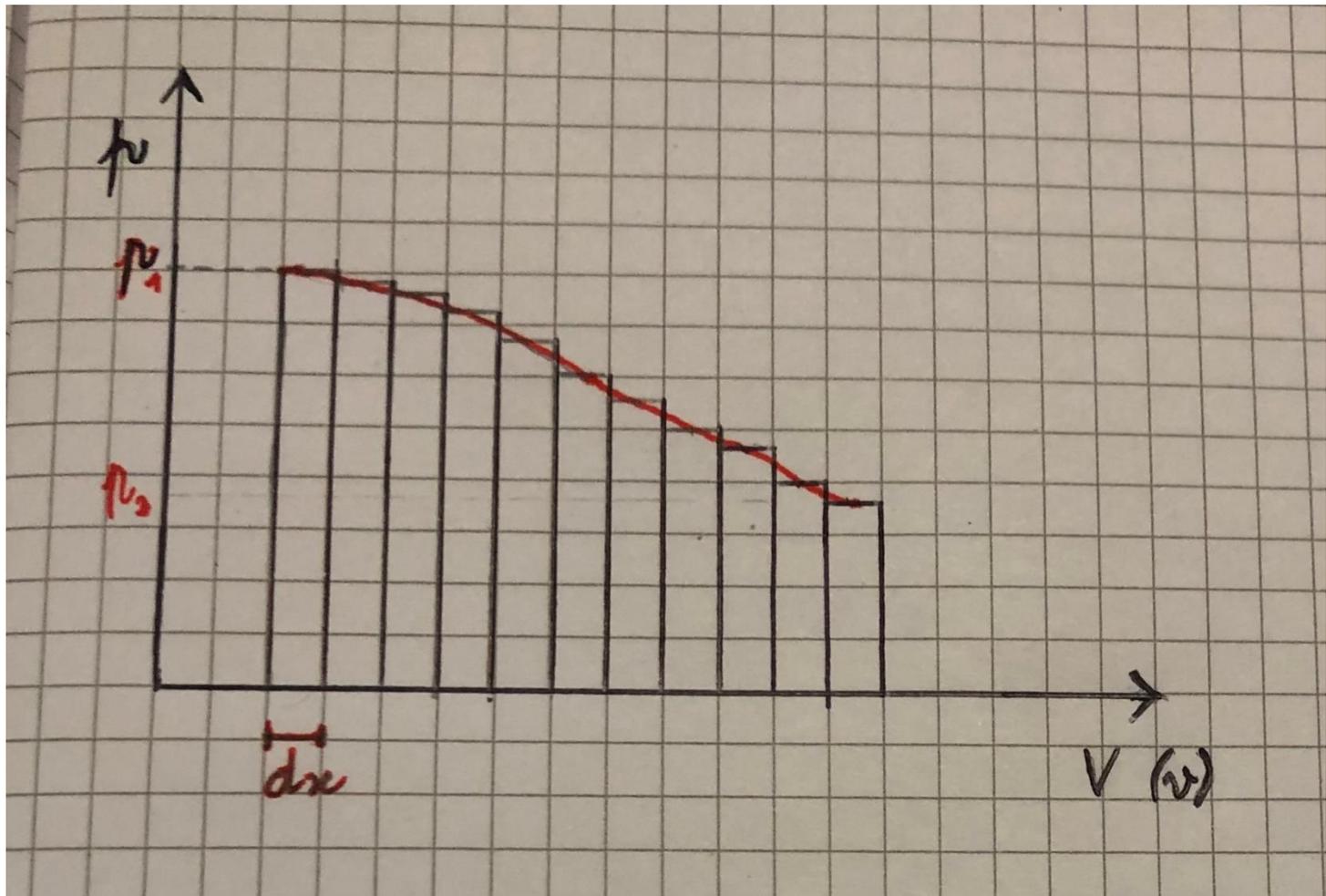


(b) Very fast compression
(nonquasi-equilibrium)

Immaginiamo che per ogni spostamento infinitesimo dx questo sia talmente piccolo da considerare costante la pressione p

Lavoro termodinamico

Per tracciare graficamente con una linea una trasformazione, si deve considerare come una successione di infiniti stati di equilibrio. Ogni stato sarà rappresentato da un punto nel piano p-V.

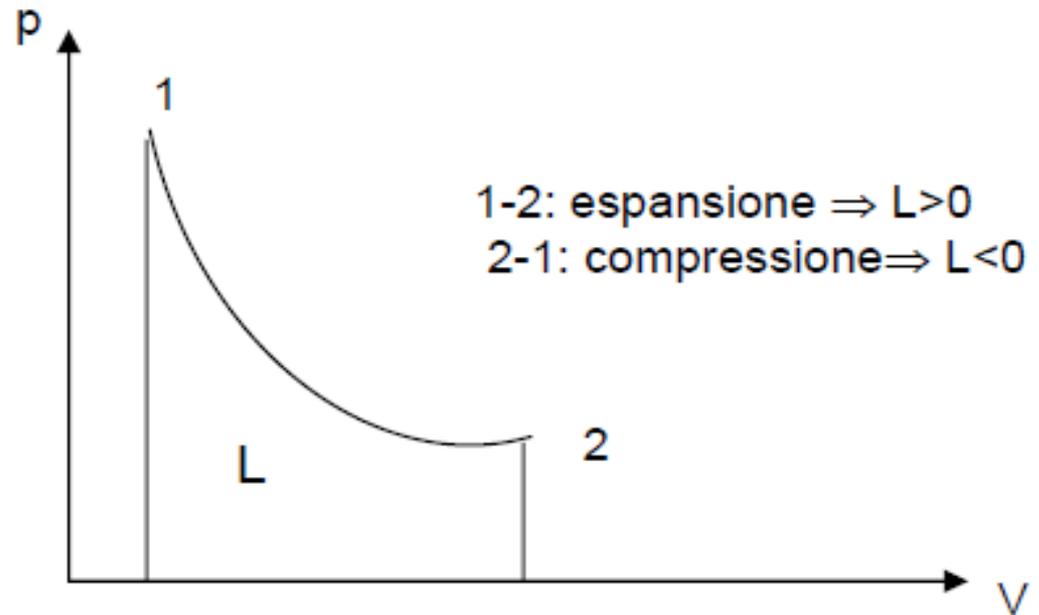


Lavoro termodinamico

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.

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

$$dl = p \cdot dv$$

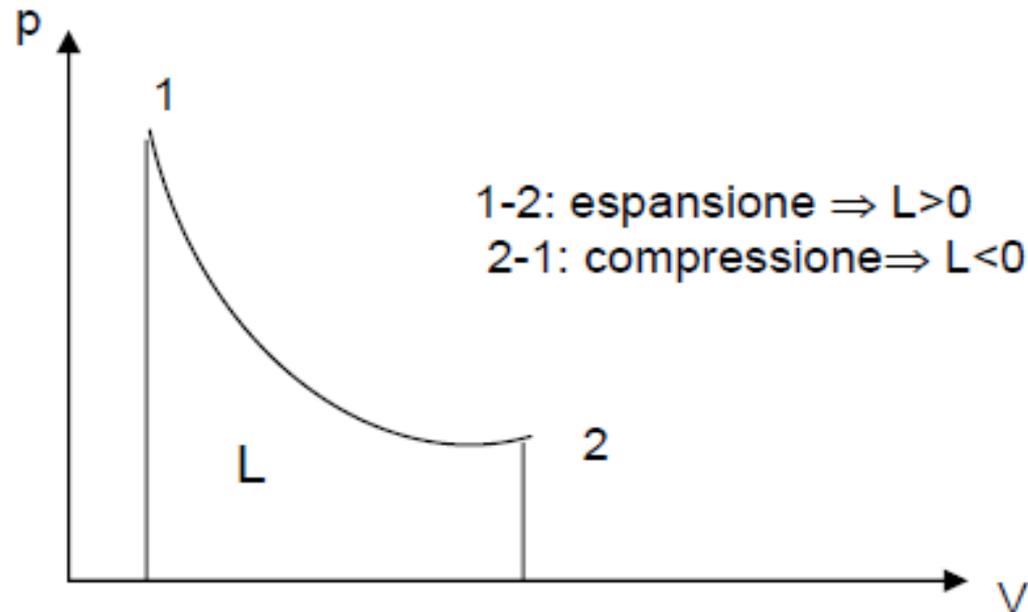


Lavoro termodinamico

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

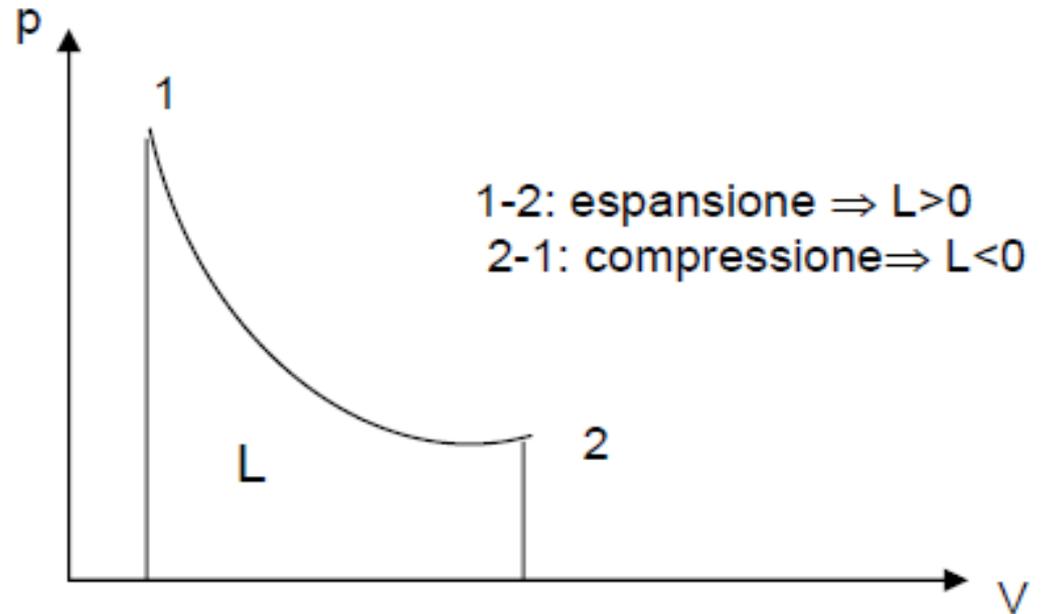
$$L_{12} = \int_1^2 p \cdot dV \quad (\text{J}) \quad \text{e} \quad l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv \quad (\text{J/kg})$$

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.

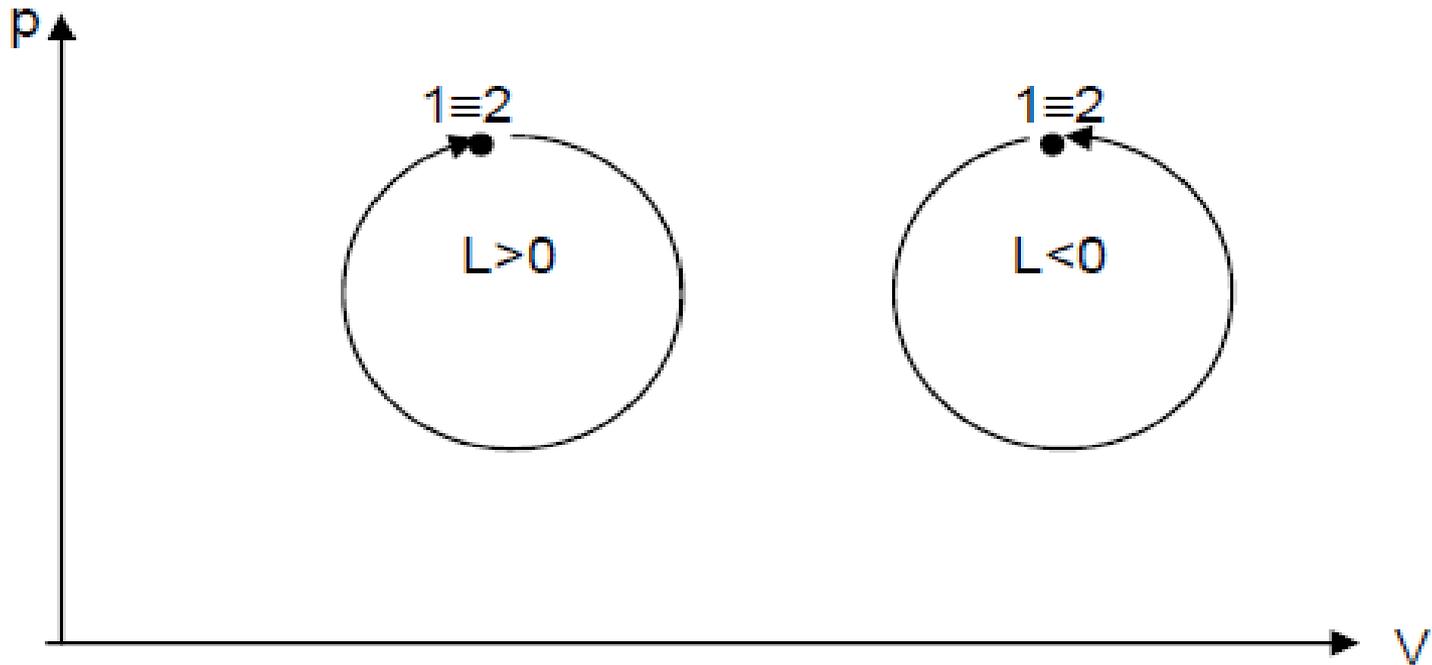


Per calcolare il lavoro compiuto da un sistema lungo una trasformazione è necessario conoscere dunque l'andamento di p in funzione di V .

Ciclo termodinamico

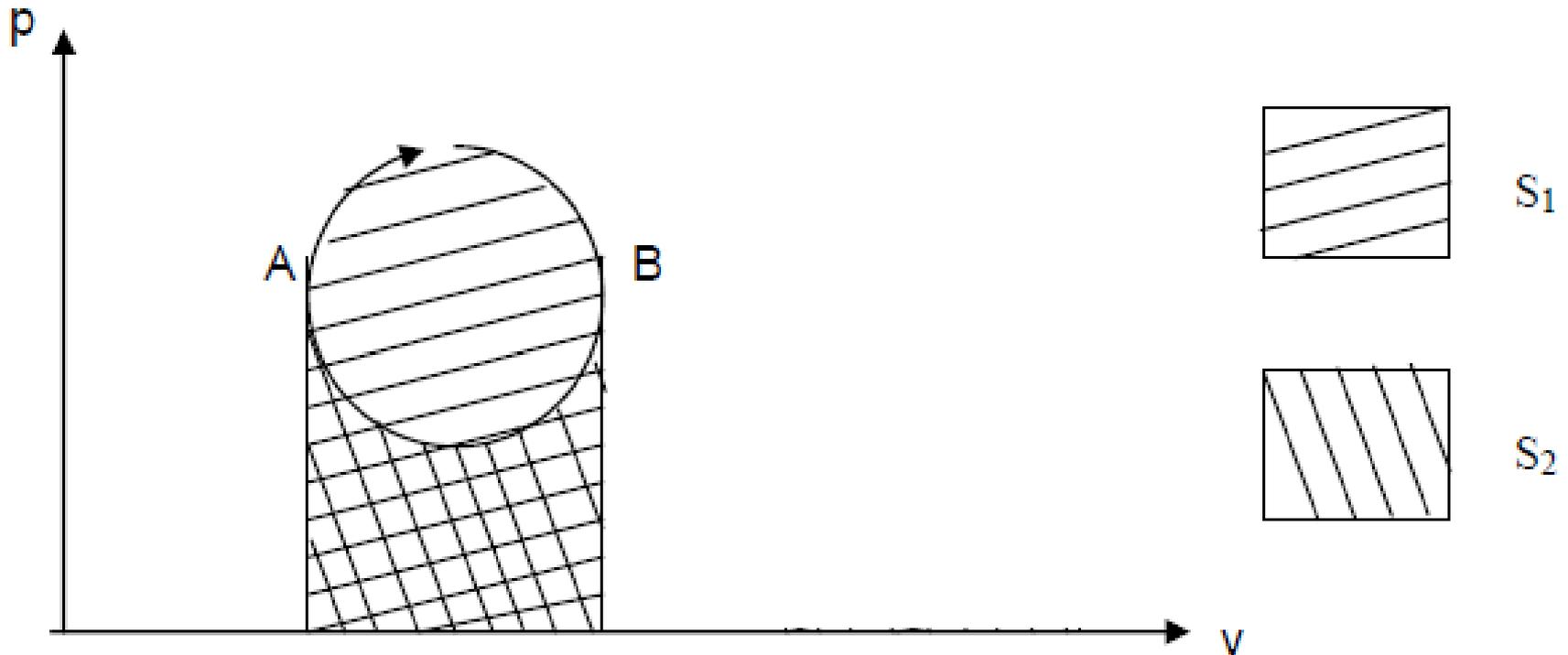
Cosa succede se il punto iniziale coincide con quello finale?

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 **antiorario**.

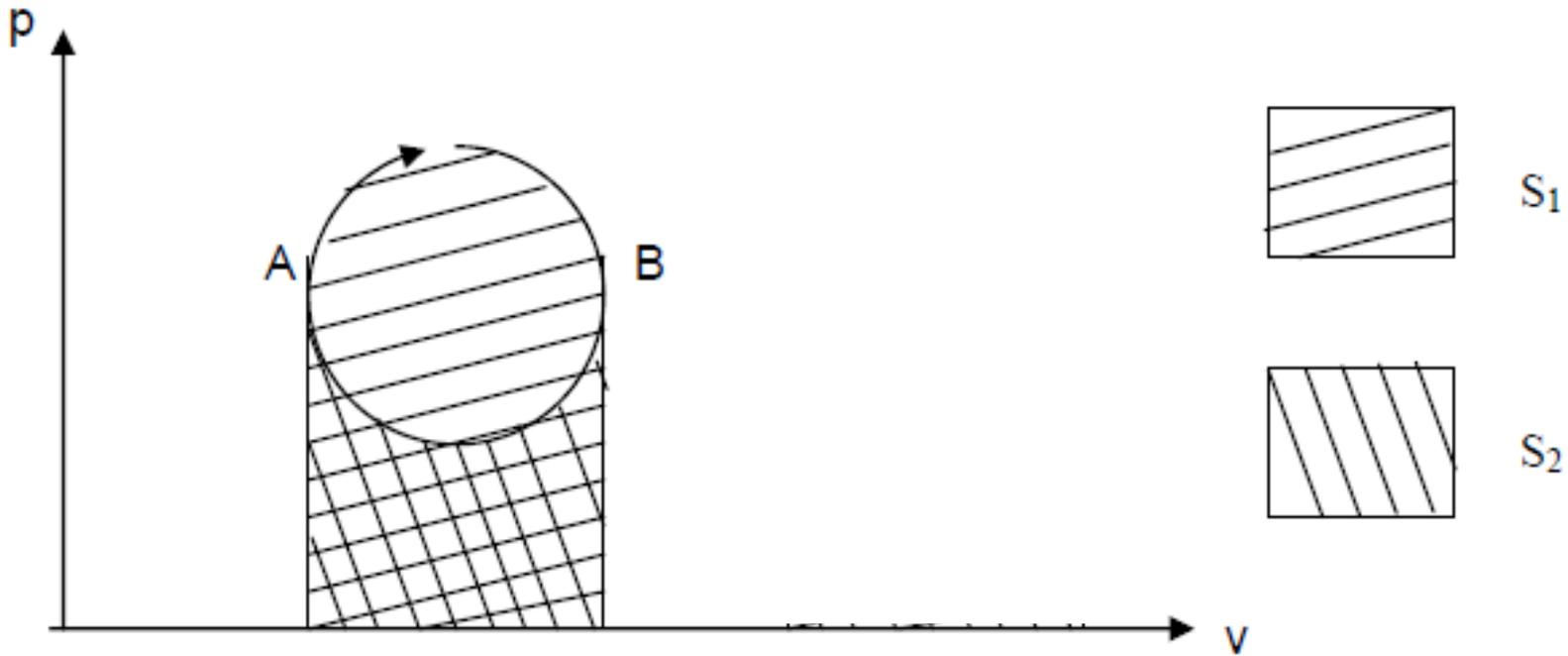


Ciclo termodinamico diretto

- 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 diretto

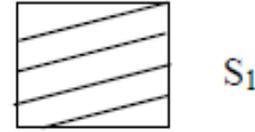
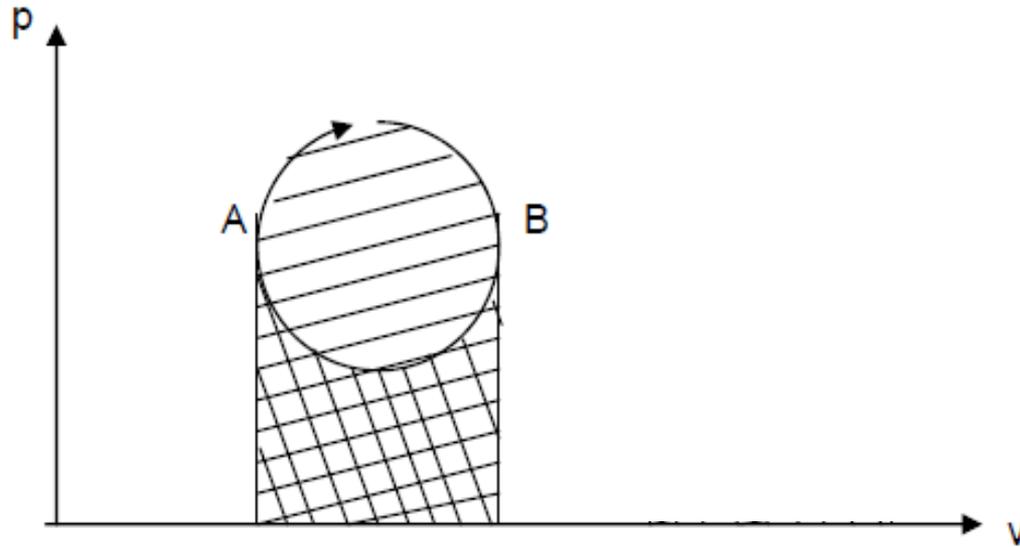


I tratti AB e BA sottendono rispetto all'asse delle ascisse due aree S_1 ed S_2 , per cui possiamo scrivere:

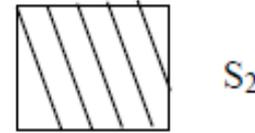
$$L_{AB} = \int_A^B p dV = S_1 \quad L_{BA} = \int_B^A p dV = S_2$$

È necessario conoscere dunque l'andamento di p in funzione di V .

Ciclo termodinamico diretto



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



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

Nel caso di ciclo diretto si ha $S_1 > S_2$ e, di conseguenza, $S_1 - S_2 > 0$.

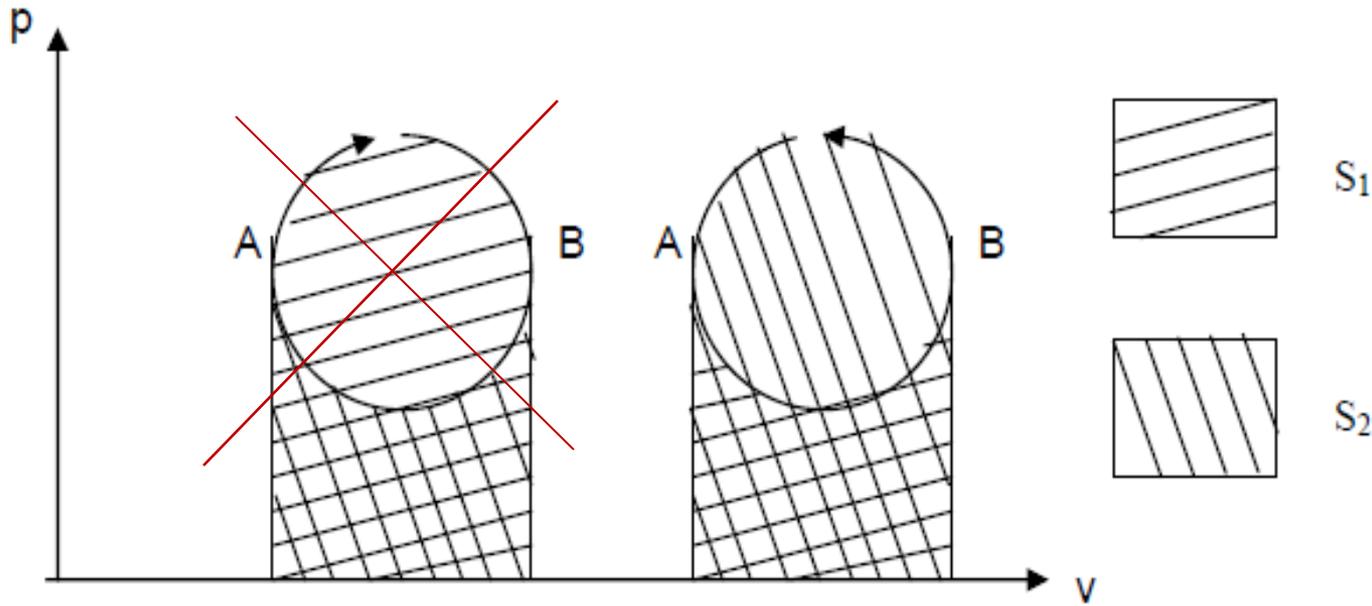
Quindi si ha anche:

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

$$\text{Allora } L_{ciclo} = L_{AB} - L_{BA} > 0$$

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

Ciclo termodinamico inverso



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

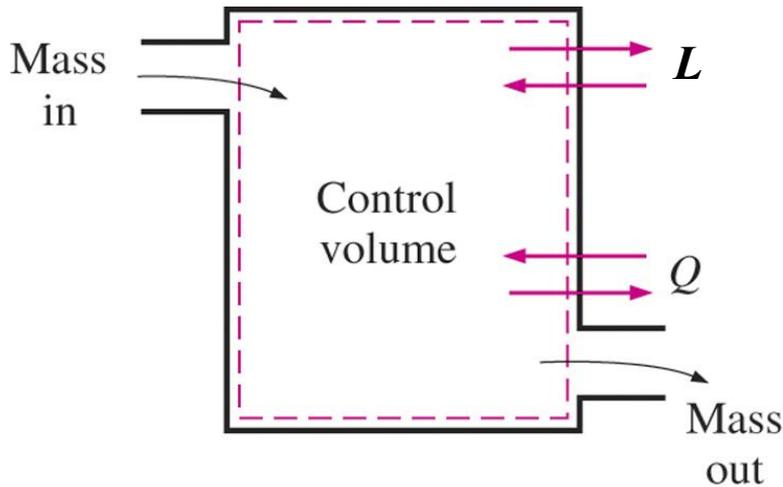
$$L_{AB} = \int_A^B p dV = S_1 \qquad L_{BA} = \int_B^A p dV = S_2$$

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

PAUSA

Meccanismi di trasferimento dell'energia

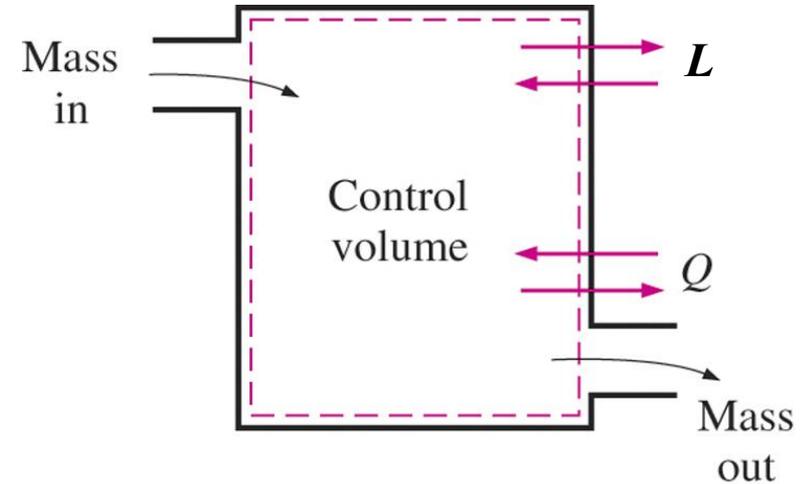
- Trasferimento di calore
- Lavoro
- Flusso di massa (la massa trasporta energia con sè)



Se il sistema è sottoposto ad una sollecitazione termica e/o meccanica, esso subisce una trasformazione, ossia passa da uno stato di equilibrio iniziale a uno stato di equilibrio finale, dopo aver scambiato calore e/o lavoro, e quindi la sua energia totale varia, cioè aumenta o diminuisce dopo aver scambiato calore e lavoro

Meccanismi di trasferimento dell'energia

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



Il bilancio di energia si scrive in generale:

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

Cos'è la variazione di energia totale?

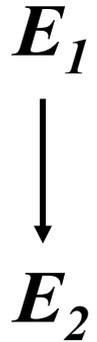
Cos'è l'energia uscente?

Cos'è l'energia entrante?

Meccanismi di trasferimento dell'energia

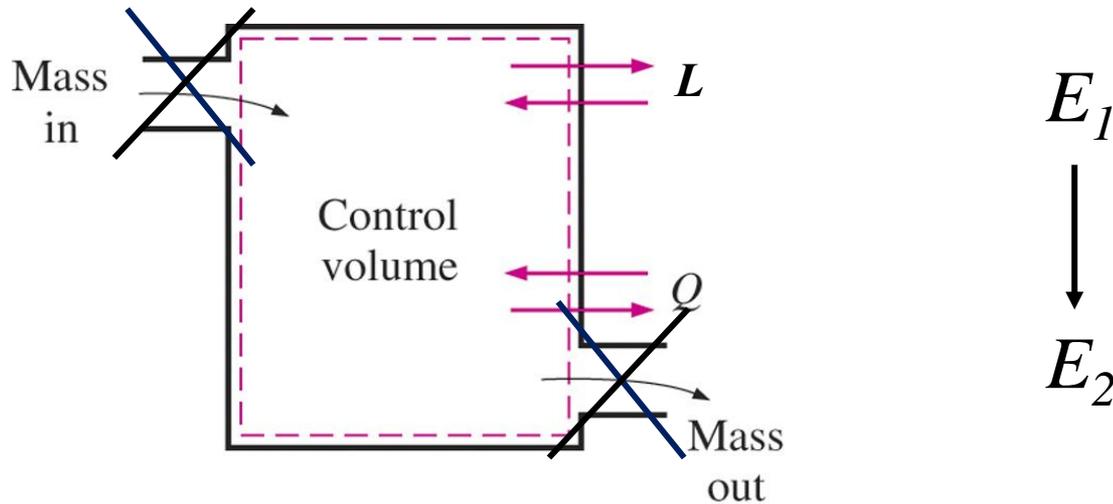
Se c'è una variazione di energia, questa dipende da un'interazione con l'ambiente:

- in seguito ad un aumento non c'è generazione,
- in seguito ad una riduzione non c'è distruzione.



Si supponga che il sistema abbia energia totale iniziale $E_i = E_1$ e passi ad un valore di energia finale $E_f = E_2$. Perché questo è accaduto? Che è successo nel frattempo? Sicuramente ci sarà stata un'azione energetica compiuta da esso sull'ambiente e/o dall'ambiente su di esso, cioè ci saranno stati scambi (ingressi e/o uscite) di Q e L .

Meccanismi di trasferimento dell'energia



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

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

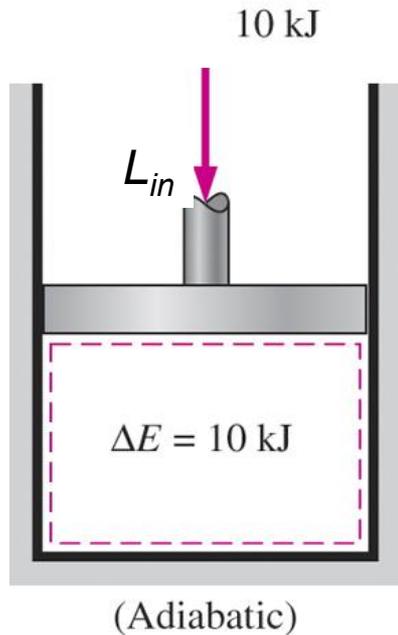
$$\Delta E = E_2 - E_1 = (Q_{in} - Q_{out}) + (L_{in} - L_{out})$$

\uparrow \uparrow
 Q L

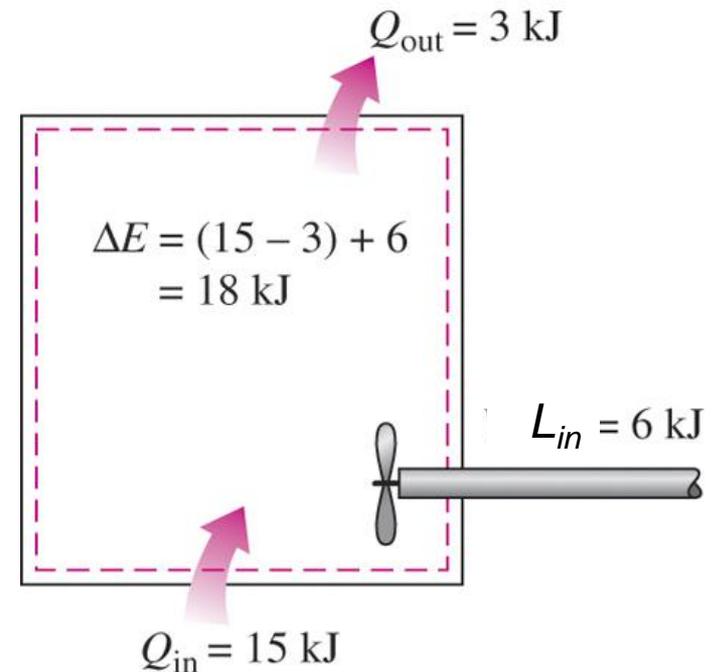
Bilancio di energia

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

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



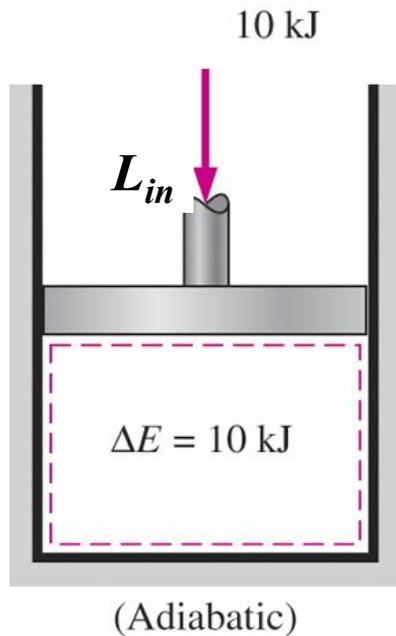
Il lavoro fatto su un sistema adiabatico ($Q = 0$) è uguale all'aumento di energia totale del sistema



Bilancio di energia

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

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



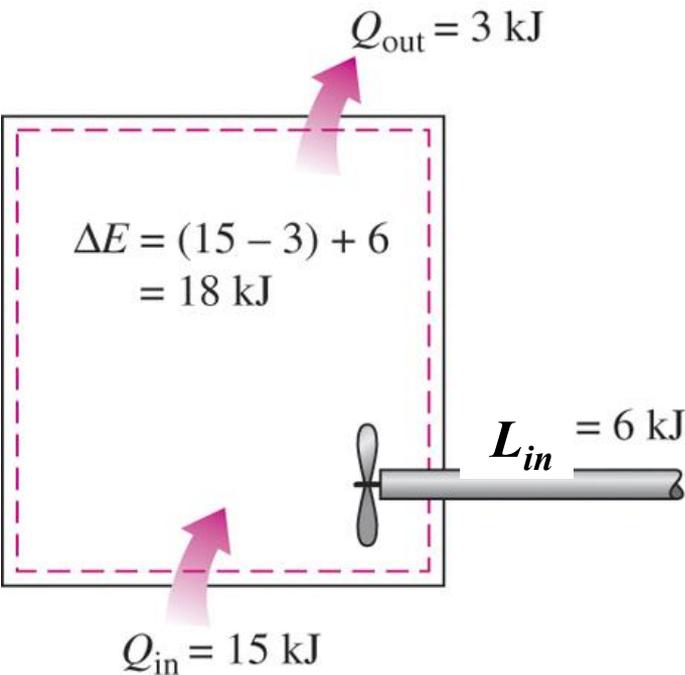
$$\Delta E = E_2 - E_1 = L_i = 10 [kJ]$$

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

Bilancio di energia

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

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



$$\begin{aligned}\Delta E &= E_2 - E_1 = \\ &= (Q_i - Q_{out}) + L_i = (15 - 3) + 6 \text{ [kJ]}\end{aligned}$$

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:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$$

Variazione di energia di un sistema chiuso

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

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$$

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

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

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

Variazione di energia di un sistema chiuso

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

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:

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

$$\Delta u = u_2 - u_1$$

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

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

Variazione di energia di un sistema chiuso e stazionario

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

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$$

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

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

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

Sistemi stazionari

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

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

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

Primo principio per sistemi chiusi

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

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

Cambiando i segni nell'equazione del bilancio energetico di un sistema chiuso:

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

La precedente 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:

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$$

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

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

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

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

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

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

$$\Delta Ec = \frac{1}{2} m(v_2^2 - v_1^2) \rightarrow \Delta U = m(u_2 - u_1) = U_2 - U_1$$

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

$$\Delta Ep = mg(z_2 - z_1) \quad \Delta Ep = 0 \text{ essendo } z_2 - z_1 = 0$$

Primo principio per sistemi chiusi e stazionari

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

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

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

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

$$\Delta Ec = 0, \text{ essendo } v_2 = v_1 = 0$$

$$\Delta Ep = 0 \text{ essendo } z_2 - z_1 = 0$$

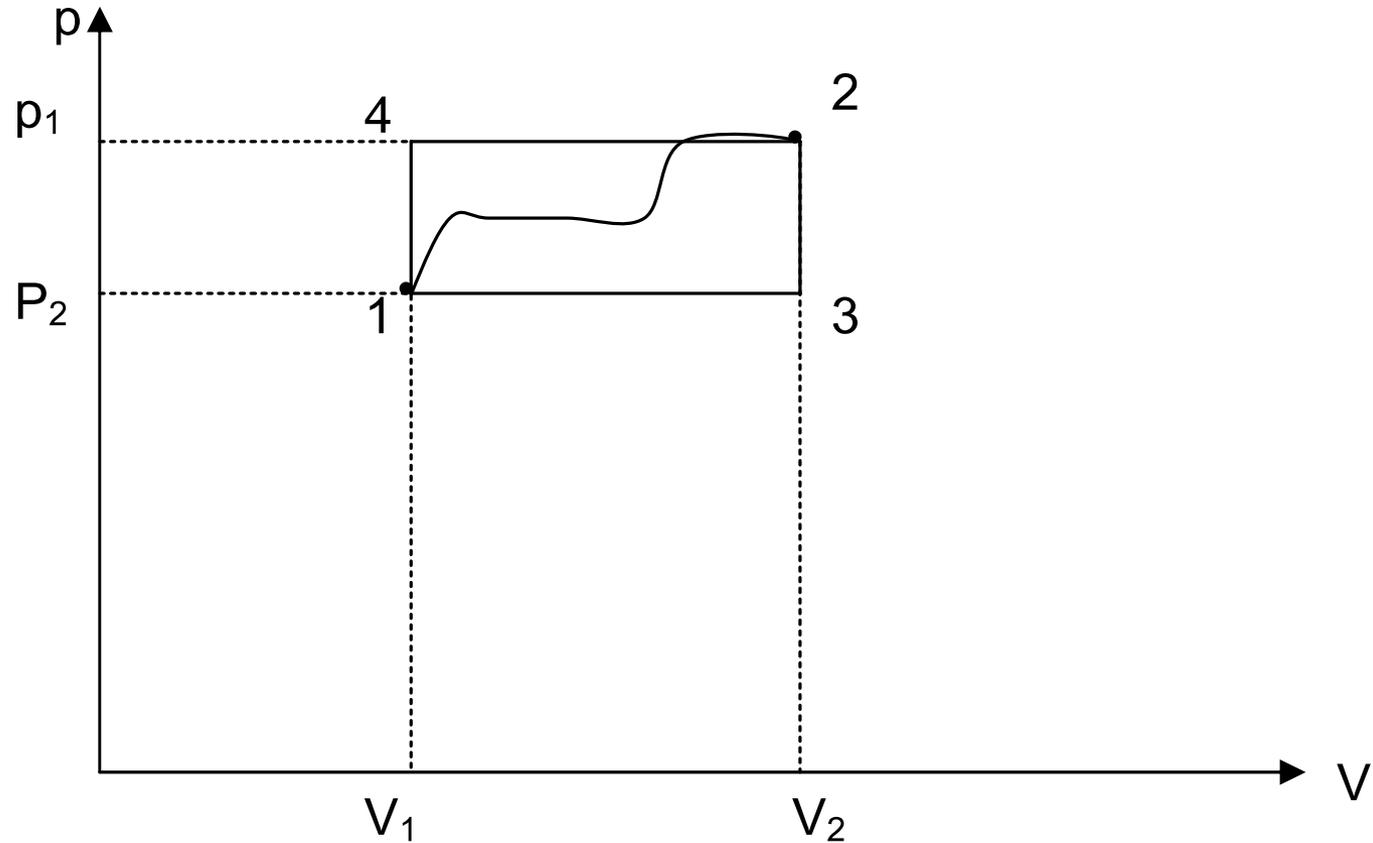
$$\Delta U = Q - L \text{ equivalente a:}$$

$$Q - L = \Delta U$$

In forma specifica:

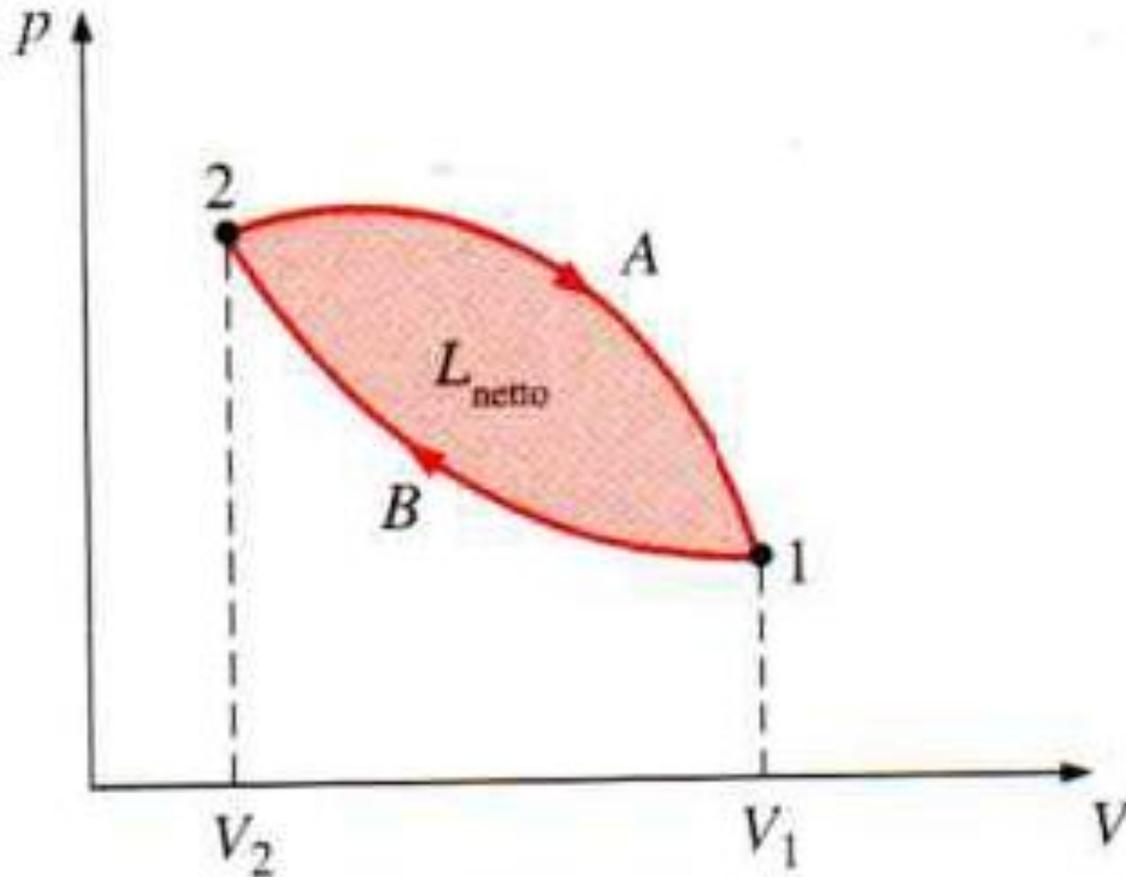
$$q - l = \Delta u$$

Trasformazioni



Il tipo di percorso effettuato dipende dai diversi valori delle energie di scambio (calore e lavoro) impiegate, ma, qualunque sia il percorso seguito, i valori di p e di V , nonché di tutte le altre grandezze di stato variano allo stesso modo, per cui la pressione varia da p_1 a p_2 ed il volume da V_1 a V_2 .

Ciclo termodinamico



In una trasformazione ciclica, il lavoro netto è la differenza tra il lavoro compiuto dal sistema e il lavoro compiuto sul sistema

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:

$$Q - L = \Delta U$$

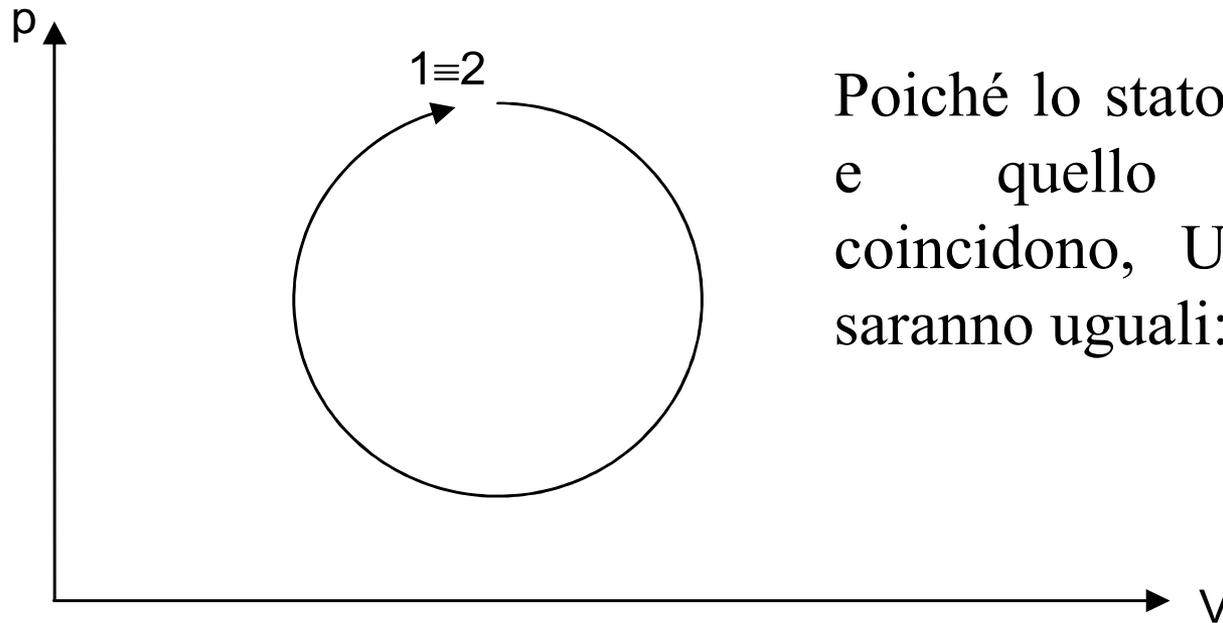
$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$

$$\text{perchè } U_1 = U_2$$

$$Q - L = 0$$

$$Q = L$$

Trasformazioni cicliche



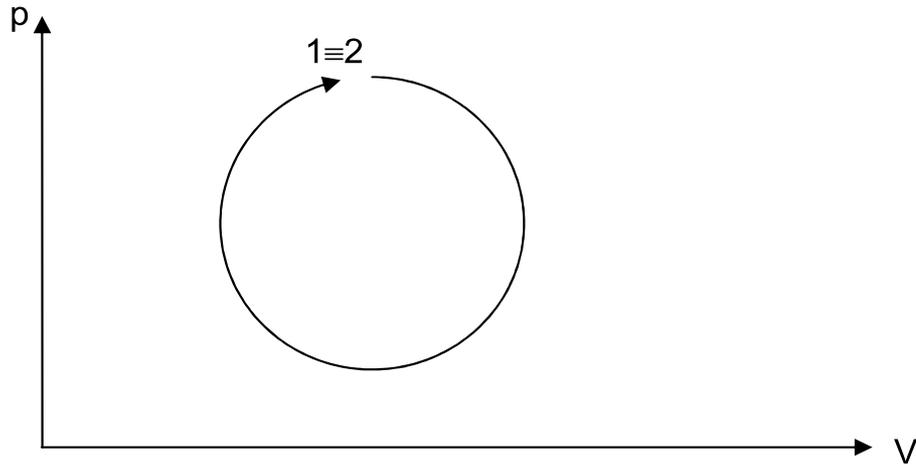
Poiché lo stato iniziale e quello finale coincidono, U_1 e U_2 saranno uguali:

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

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

$$Q - L = 0$$

Trasformazioni cicliche



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

Quindi:

$$Q - L = 0$$

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

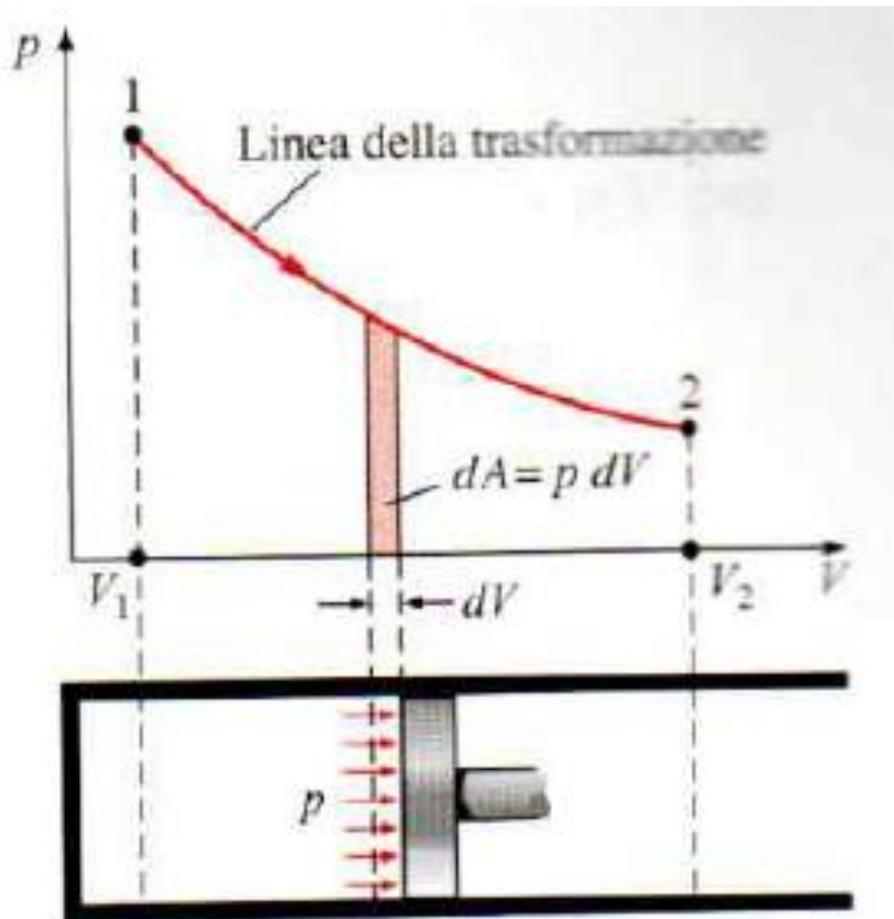
Sistemi chiusi e stazionari  $\Delta U = Q - L$

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

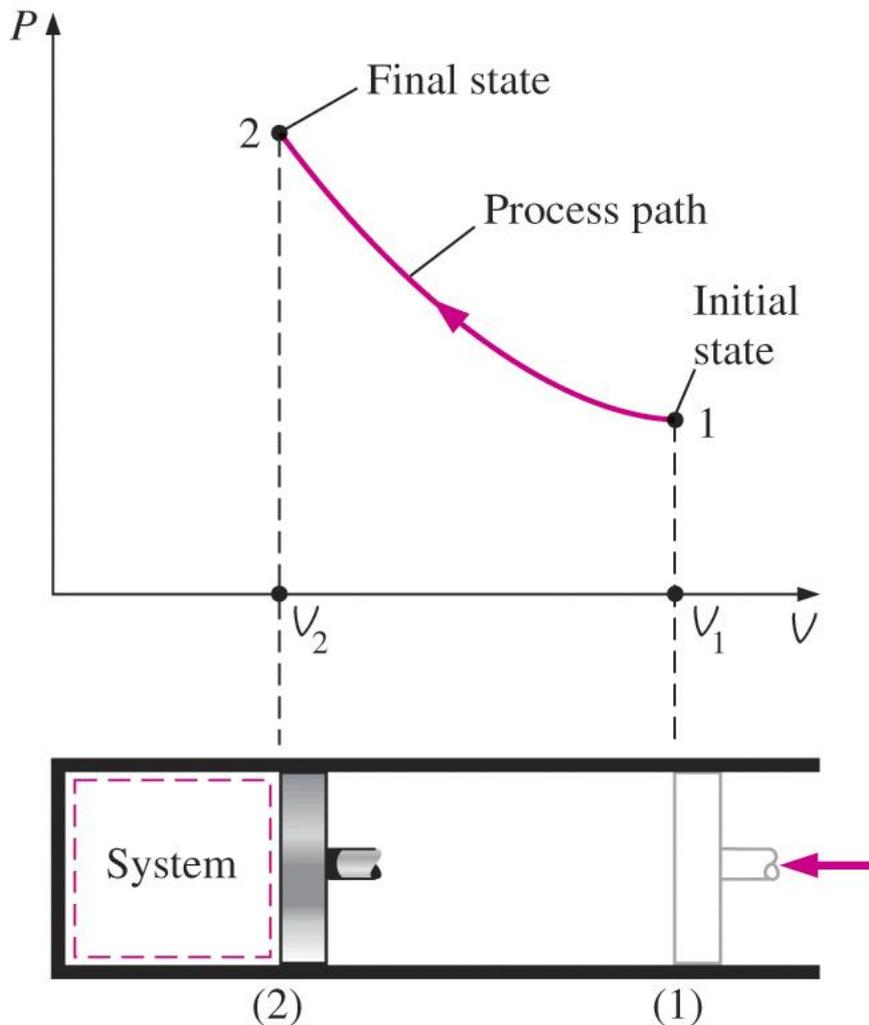
Con riferimento alla generica trasformazione 1-2:



$$dL = p dV$$

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Con riferimento alla generica trasformazione 1-2:



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

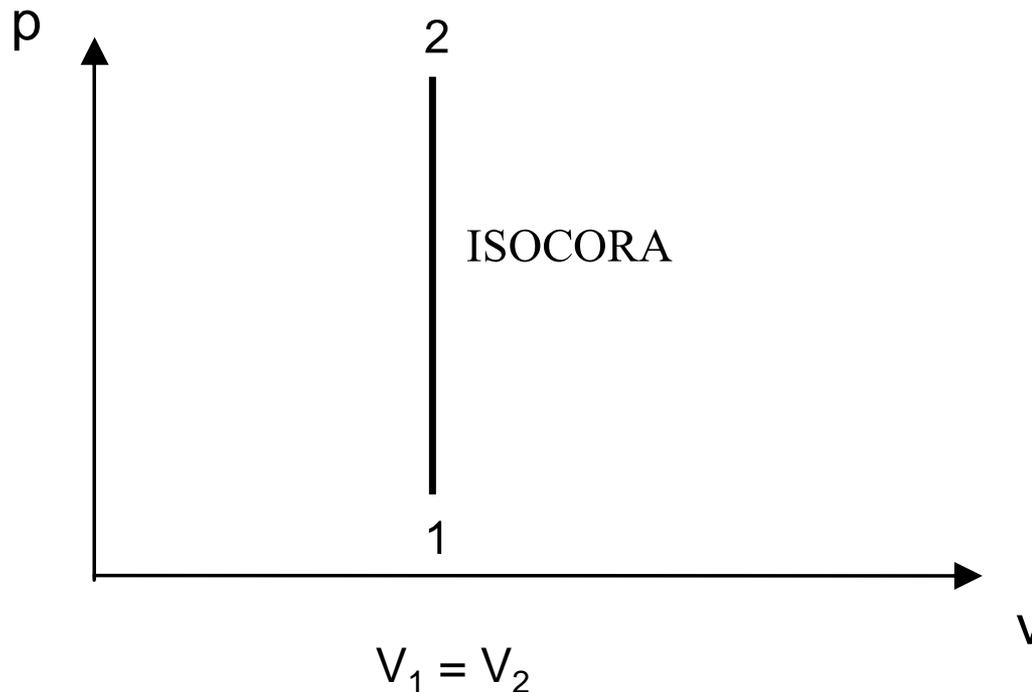
$$l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv$$

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 $V_1 = V_2 \longrightarrow dV = 0$

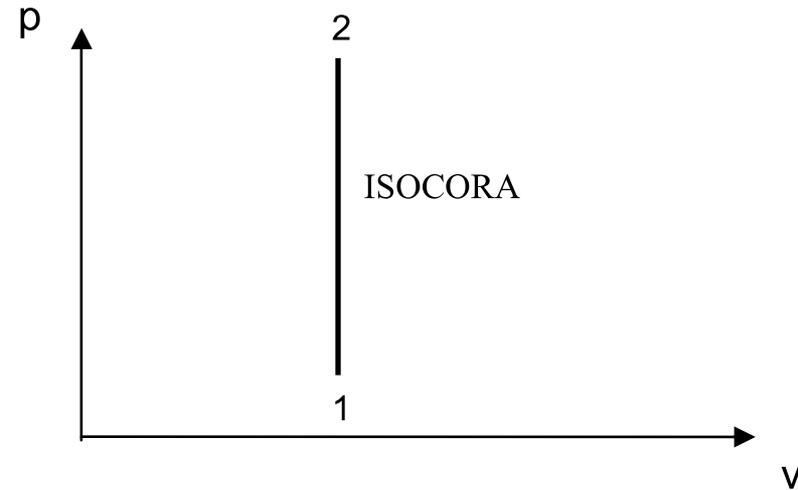
Si ha:

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

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

Dal Primo Principio:

$$dQ = dU + dL$$



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

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

Esercizio trasformazione isocora

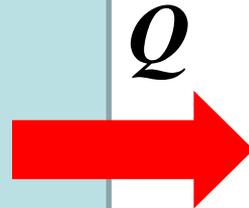
Un serbatoio rigido contiene aria a $T = 150^\circ \text{ C}$ e $p = 500 \text{ kPa}$. Per effetto dello scambio termico con l'ambiente, la temperatura e la pressione all'interno del serbatoio si abbassano rispettivamente a $T = 65^\circ \text{ C}$ e $p = 400 \text{ kPa}$.

Determinare il lavoro di variazione di volume durante la trasformazione

ARIA

$$T_1 = 150^\circ \text{ C}$$
$$p_1 = 500 \text{ kPa}$$

$$T_2 = 65^\circ \text{ C}$$
$$p_2 = 400 \text{ kPa}$$



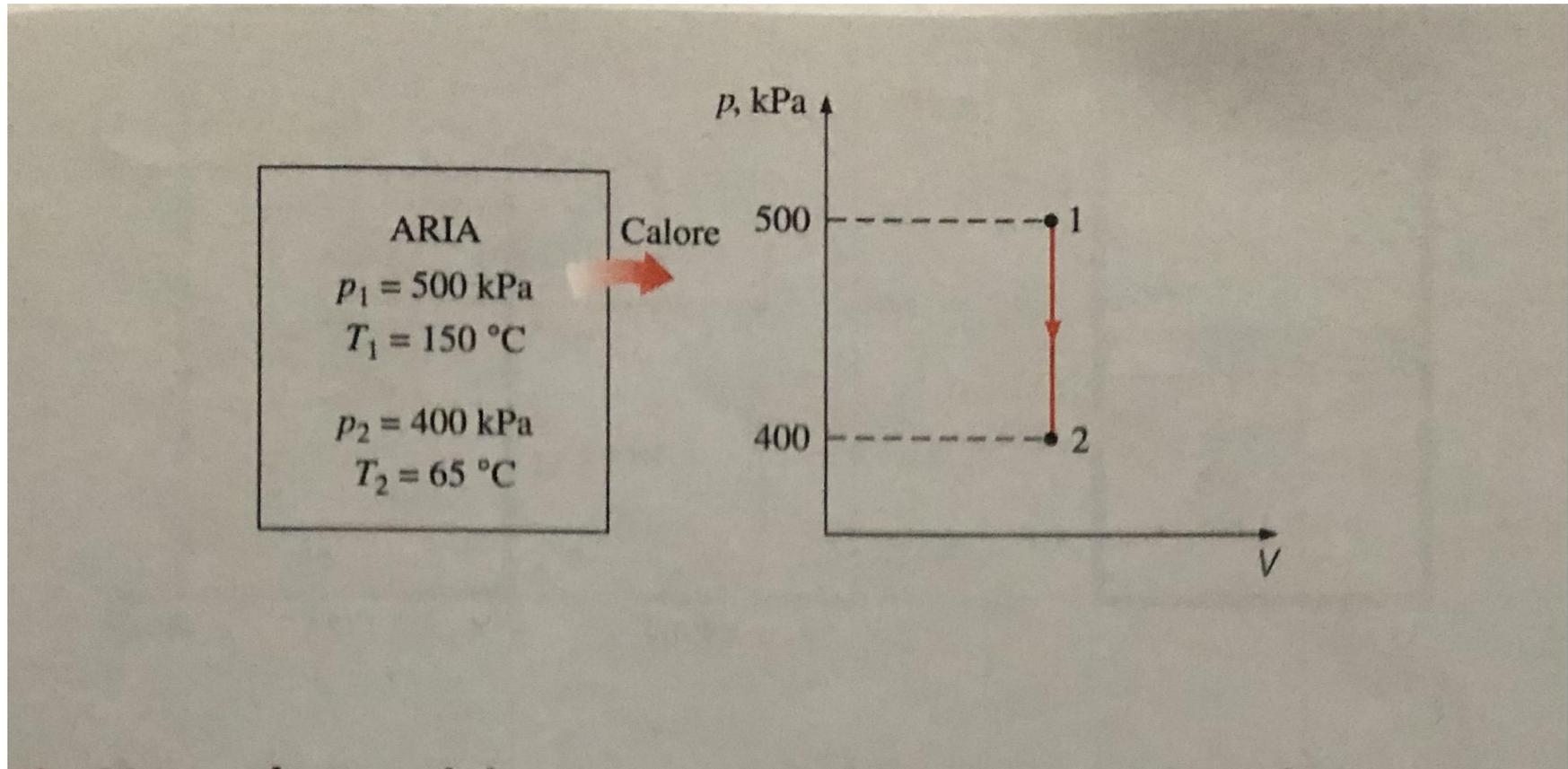
L'ipotesi di serbatoio rigido implica che le pareti non sono movibili o deformabili.

Pertanto il volume del serbatoio non può variare.

Allora, essendo dV costante, accade che:

$$L = \int_1^2 p dV = 0$$

Esercizio trasformazione isocora

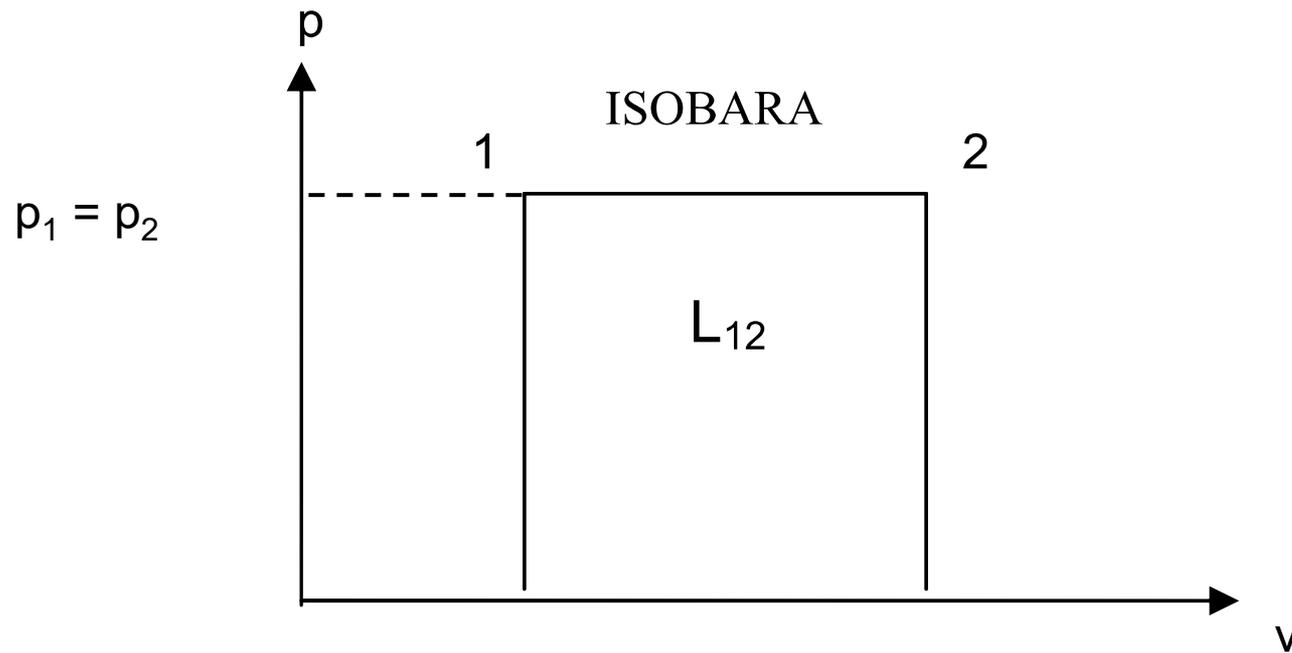


$$L = \int_1^2 p dV = 0$$

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOBARO

Processo caratterizzato da un valore costante di pressione



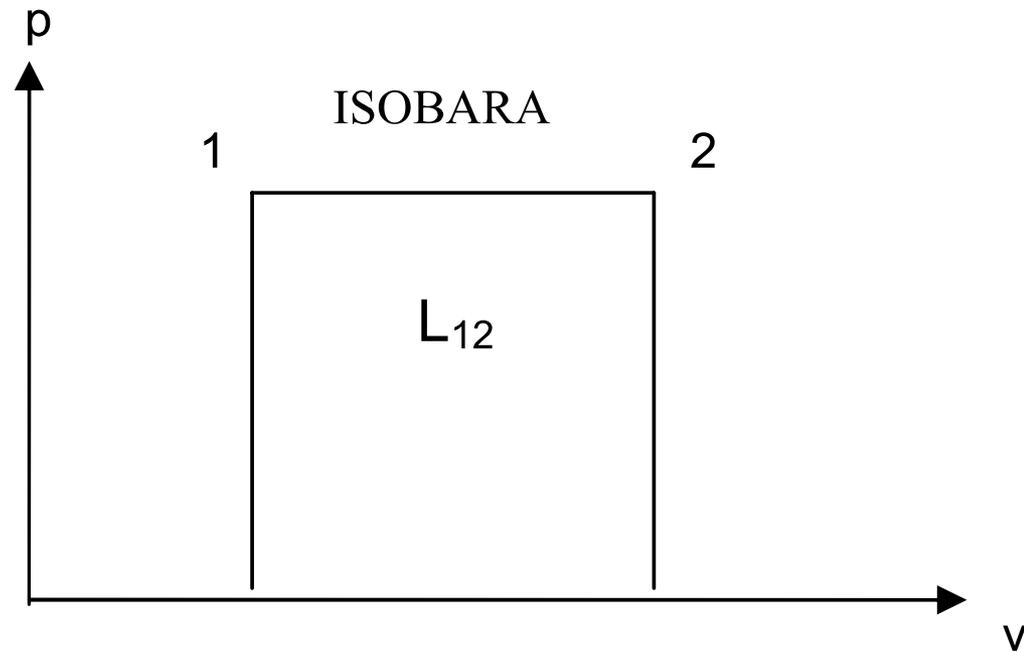
Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Processo ISOBARO

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

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

$$p_1 = p_2 \quad \longrightarrow \quad dp = 0$$

Dall'espressione del Primo Principio si ha:

$$dQ = dU + dL$$

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

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  $Q = 0$

Dal Primo Principio:

$$dU = dQ - dL$$

$$\text{essendo } Q = 0$$

$$dU = -dL$$

$$dU + dL = 0$$

In termini specifici:

$$du = dq - dl$$

$$\text{essendo } q = 0$$

$$du = -dl$$

$$du + dl = 0$$

Entalpia

- In **una trasformazione isobara (a pressione costante)** il calore scambiato equivale sempre a:

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

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

Entalpia

- In altre parole, in una trasformazione isobara il calore fornito ad un fluido 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.

$$Q = \Delta U + L$$

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

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

Entalpia

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

Si introduce una grandezza di stato, detta entalpia, così definita:

$$H = U + pV$$

Analisi dimensionale

L'entalpia è una forma di energia perché risulta somma di due termini entrambi con dimensioni di energia: U e pV

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

L'entalpia si misura in Joule

Entalpia

In sintesi:

$$\Delta U = Q - L$$

$$Q = \Delta U + L$$

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:

$$H_1 = U_1 + pV_1 \quad e \quad H_2 = U_2 + pV_2$$

e da 1 a 2:

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

Entalpia

In termini specifici, ossia dividendo per la massa m del sistema in studio, si scrive:

$$h = \frac{H}{m} = \frac{U}{m} + p \frac{V}{m} = u + pv \quad \left[\frac{J}{kg} \right]$$

Stato 1: $h_1 = u_1 + pv_1$

Stato 2: $h_2 = u_2 + pv_2$

In una trasformazione da 1 a 2 la variazione di entalpia specifica:

$$h_2 - h_1 = u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1)$$

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

Pausa

Equazione di stato

Nel caso di sostanze aeriformi è possibile legare tre proprietà termodinamiche intensive, attraverso le **equazioni di stato**.

Boyle:

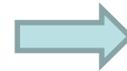
«A temperatura costante, pressione e volume specifico di un gas sono inversamente proporzionali»

Gay-Lussac:

«A basse pressioni il volume specifico di un gas è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta»

Pertanto, tenendo conto di queste

due osservazioni sperimentali:



$$p = R \frac{T}{v}$$

$$v = R \frac{T}{p}$$

Gas ideali

I gas ideali o perfetti costituiscono un modello fisico di riferimento, dunque non esistono in natura, ma consentono di descrivere il comportamento dei gas soggetti a scambi energetici, quindi a trasformazioni termodinamiche, con leggi semplici e di immediata applicazione.

Le considerazioni deducibili da tali leggi sono applicabili ai gas reali di solito con buona approssimazione, crescente al crescere dello stato di rarefazione del gas, cioè sono tanto più applicabili quanto più bassi sono i valori della pressione del gas.

Lo stato fisico che corrisponde a un regime di pressione molto bassa è caratterizzato da forze e legami tra le particelle microscopiche costituenti il gas di entità molto piccola che le rende quasi indipendenti l'una dall'altra. In queste condizioni possiamo certamente approssimare il comportamento del gas reale a quello che avrebbe se fosse a comportamento ideale.

Gas ideali

I LEGGE DI STATO

- La prima legge di stato dei gas ideali mette in relazione le grandezze di stato fondamentali, pressione p , volume V e temperatura T , che sono legate dalla seguente equazione:

$$pV = nR_u T$$

in cui:

- p : pressione del gas (Pa); V : volume del gas (m^3);
 T : temperatura del gas (K); n : numero di moli del gas;
- n : numero di moli del gas
- R_u : costante universale dei gas ideali = 8.314 J/kmole K

Il numero di moli di un gas indica il numero di grammomolecole o di kilogrammomolecole che rappresentano, rispettivamente una quantità in grammi o in kilogrammi pari al peso molecolare del gas in questione.

Gas ideali

- Ad esempio, una molecola di vapore acqueo H_2O è caratterizzata da un peso molecolare, somma dei pesi atomici delle singole specie, pari a 18 (1+1+16), quindi una grammomolecola di H_2O è costituita da una massa pari a 18 g ed una kilo-grammomolecola da una massa pari a 18 kg di vapore acqueo.
- Una mole ed una kilo-mole rappresentano una massa di gas, rispettivamente pari a 18 g e 18 kg. All'interno di una mole è contenuto un numero fisso di atomi, espresso dal numero di Avogadro, pari a $6,022 \cdot 10^{23}$, indipendentemente dal tipo di gas considerato.
- L'equazione di stato può essere applicata qualunque sia il gas che compie la trasformazione, poiché in essa compare la costante universale dei gas che è indipendente dalle caratteristiche del gas in questione.

Costante universale dei gas e costante del gas

$$pV = nR_u T$$

in cui:

- p : pressione del gas (Pa); V : volume del gas (m^3);
 T : temperatura del gas (K); n : numero di moli del gas;
- R_u : costante universale dei gas ideali pari a 8.314 J/kmole K
o 8,314 kJ/kmole K (J/moleK)

Costante del gas:

$$R = \frac{R_u}{M} \left[\frac{J}{kgK} \right] \quad M = \text{massa molare del gas (kg/kmol)}$$

Gas ideali

- Se indichiamo con m la massa di gas che occupa il volume V , con v il suo volume specifico e con M la sua massa molecolare, possiamo dedurre una seconda espressione della I legge di stato di validità particolare, cioè applicabile solo in riferimento al gas considerato.
- Infatti:

$$m = nM \quad n = \frac{m}{M}$$

L'equazione di stato $pV = nR_u T$

diventa  $pV = \frac{m}{M} R_u T$

Gas ideali

- Nella

$$pV = \frac{m}{M} R_u T$$

- Divido primo e secondo membro per m (massa del gas)

$$pV = \frac{m}{M} R_u T \quad \rightarrow \quad p \frac{V}{m} = \frac{1}{M} R_u T$$

Si ottiene:

$$pv = RT$$

dove:

- v è il volume specifico
- R è la costante del gas

Gas ideali



| <u>Sostanza</u> | <u>R, kJ/(kg·K)</u> |
|-----------------|---------------------|
| Aria | 0.2870 |
| Elio | 2.0769 |
| Argon | 0.2081 |
| Azoto | 0.2968 |

$$pv = RT$$

dove:

- v è il volume specifico
- R è la costante del gas

Gas ideali

II LEGGE DI STATO DEI GAS IDEALI (Postulato di Joule)

La II legge di stato riguarda le grandezze di stato di carattere energetico, quali l'energia interna e l'entalpia. Essa afferma che l'energia interna di un gas ideale dipende solo dalla temperatura.

$$U = U(T)$$

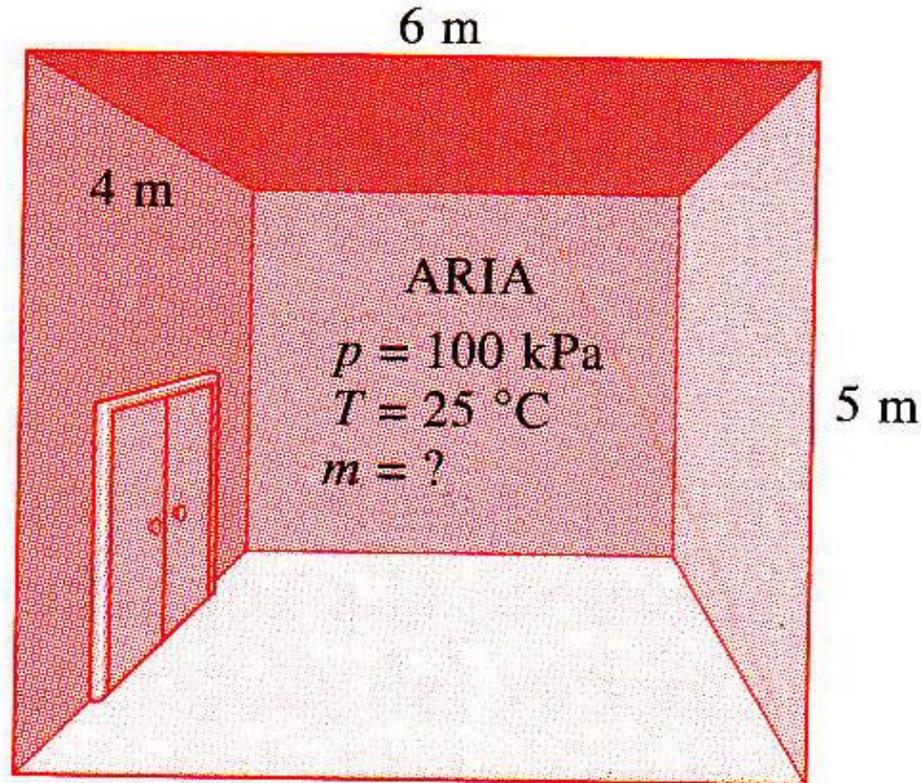
Ricordando la prima equazione di stato dei gas ideali e la definizione della grandezza entalpia, possiamo scrivere:

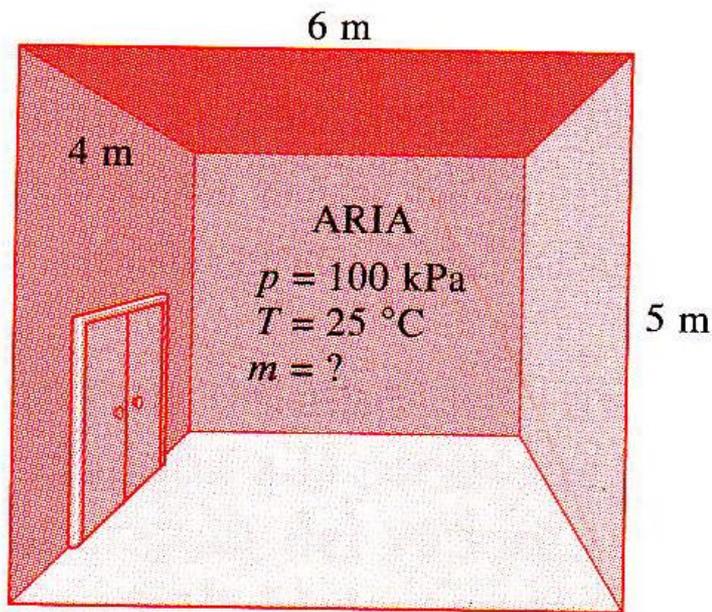
$$H = U + pv = U(T) + nR_u T$$

In altre parole, l'entalpia, essendo somma di due grandezze che dipendono entrambe solo dalla temperatura è essa stessa funzione solo di questa grandezza. Questo vuol dire che, ad esempio in una trasformazione **isobara** in cui venga fornita una certa quantità di calore, poiché questa si traduce tutta in aumento di entalpia e lo stato entalpico è funzione solo della temperatura, a tale aumento corrisponde un aumento di temperatura.

Esercizio

Si determini la massa di aria contenuta in un ambiente confinato di dimensioni 4 m x 5 m x 6 m alla pressione di 100 kPa e alla temperatura di 25° C.

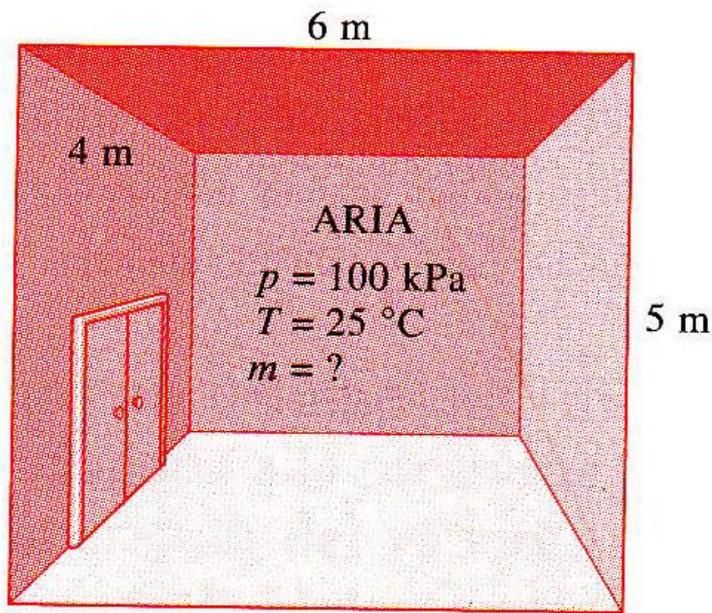




L'aria può essere assimilata a un gas perfetto nelle date condizioni di temperatura e pressione. Per calcolare la massa possiamo applicare l'equazione di stato dei gas perfetti

Quindi dobbiamo trovare V e T , avendo p .

La costante dell'aria è $R = 0,287 \text{ kJ/kgK}$



$$pV = mRT$$

$$m = \frac{pV}{RT}$$

Si calcola V

$$V = 5 \times 6 \times 4 = 120 \text{ m}^3$$

La temperatura assoluta è:

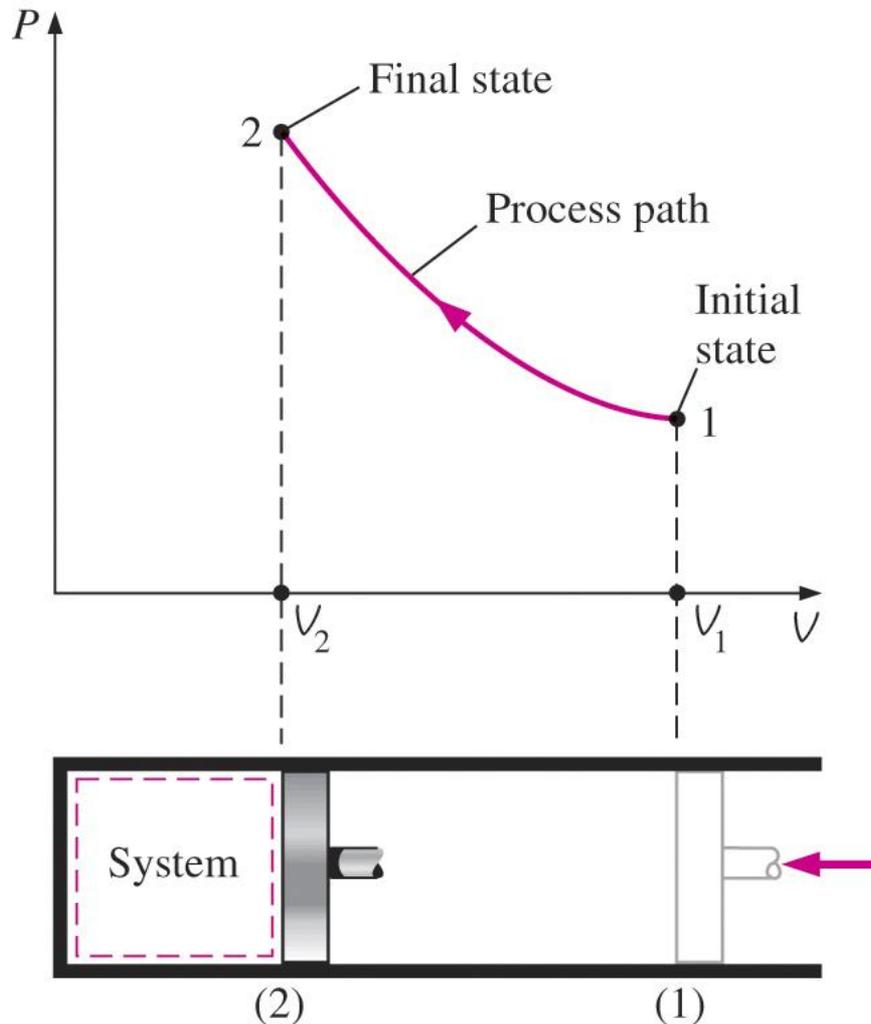
$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

Quindi

$$m = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \cdot 120}{0.287 \cdot 298} = 140,3 \text{ kg}$$

Applicazioni del I principio a trasformazioni notevoli

Con riferimento alla generica trasformazione 1-2:



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

$$l_{12} = \int_1^2 p \cdot dv$$

Trasformazione isoterma

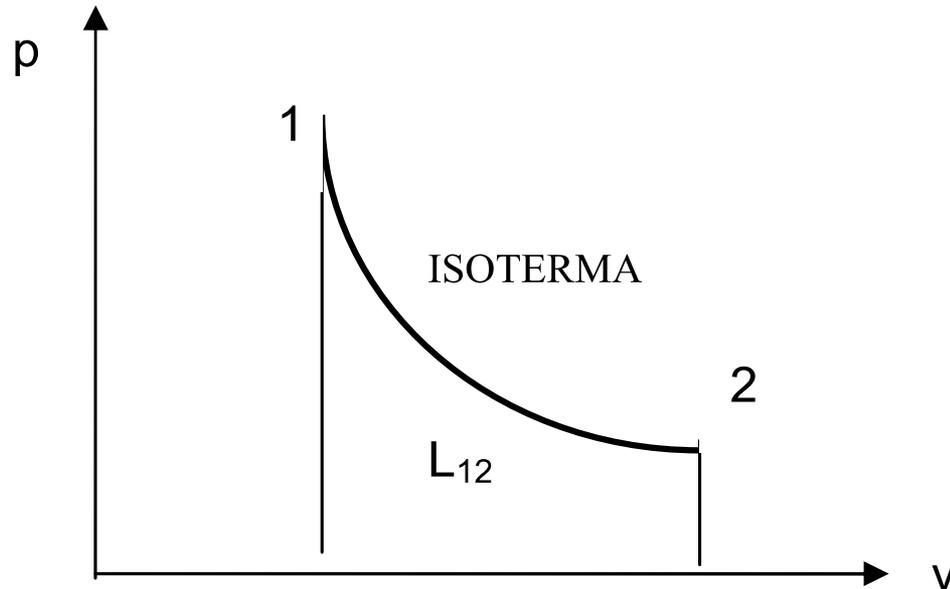
Processo ISOTERMO DI UN GAS IDEALE

Una trasformazione isoterma è caratterizzata da un valore costante della temperatura del sistema durante l'intero processo ($T = \text{cost}$, $\Delta T = 0$).

Quindi:

$$pV = mRT = \text{cost}$$

Sul piano p-v la trasformazione isoterma di un gas ideale è dunque rappresentata da un'iperbole equilatera



Trasformazione isoterma

Il lavoro specifico di espansione/compressione di un gas ideale in una trasformazione isoterma si può calcolare facendo ricorso all'equazione di stato dei gas ideali:

$$pv = RT \quad \longrightarrow \quad p = \frac{RT}{v}$$

$$l_{12} = \int_1^2 p dv = \int_1^2 \frac{RT}{v} dv = \int_1^2 RT \frac{dv}{v} = RT \int_1^2 \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

In una trasformazione isoterma, essendo T costante, dall'equazione di stato si ha che RT è costante, quindi anche pv è costante cioè durante la trasformazione il prodotto pv è sempre lo stesso (Legge di Boyle):

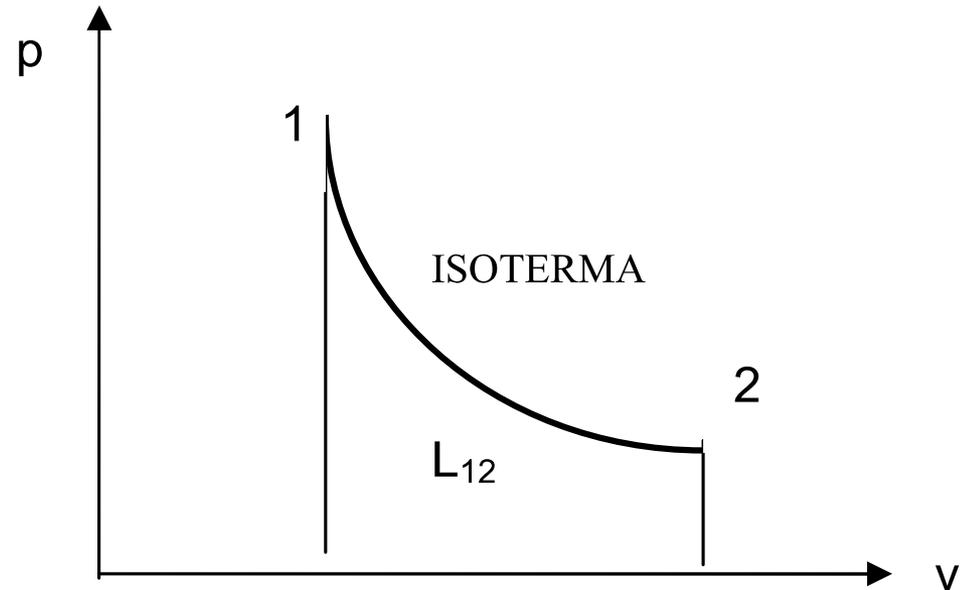
$$pv = RT = \text{cost} \quad \Rightarrow \quad p_1 v_1 = p_2 v_2 \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1}$$

$$l_{12} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Trasformazione isoterma

$$l_{12} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$L_{12} = mRT \ln \frac{v_2}{v_1} = mRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$



In una trasformazione isoterma l'energia interna del sistema rimane costante (Postulato di Joule). L'energia interna è una funzione della sola temperatura:

$$U = U(T)$$

Dall'espressione del I principio, a variazione nulla di temperatura (trasformazione isoterma) corrisponde variazione nulla di energia interna, per cui:

$$Q = L \quad q = l$$

Trasformazione politropica

Processo POLITROPICO DI UN GAS IDEALE

Una trasformazione POLITROPICA è di carattere generale ed è descritta dalla relazione:

$$pV^n = \text{cost}$$

$$pv^n = \text{cost}$$

Al variare di n la trasformazione diventa una di quelle notevoli già viste:

$$n = 0 \quad pv^0 = \text{cost} \quad p = \text{cost} \quad \text{ISOBARA}$$

$$n \longrightarrow \infty \quad pv^n = p^{\frac{1}{\infty}} v = \text{cost} \quad v = \text{cost} \quad \text{ISOCORA}$$

$$n = 1 \quad pv = RT = \text{cost} \quad T = \text{cost} \quad \text{ISOTERMA}$$

Trasformazione adiabatica

Processo ADIABATICO di un gas ideale

Una trasformazione ADIABATICA è di carattere generale ed è descritta dalla relazione:

$$pV^K = \text{cost}$$

$$pv^K = \text{cost} \quad K = \frac{c_P}{c_V}$$

Calore specifico

Si definisce “*calore specifico*” l’energia termica richiesta per innalzare di un grado (Celsius o Kelvin) la temperatura di una massa unitaria di sostanza.

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

$$c = \frac{q}{\Delta T}$$

$$c = \frac{dq}{dT}$$

Calore specifico

In termodinamica interessano due tipi di calore specifico, a seconda del tipo di trasformazione:

- **Calore specifico a volume costante c_v**
- **Calore specifico a pressione costante c_p**

Si definisce “*calore specifico a volume costante*” l’energia termica richiesta per innalzare di 1° C o 1 K la temperatura di una massa unitaria di sostanza, mantenendone costante il volume.

Si definisce “*calore specifico a pressione costante*” l’energia termica richiesta per innalzare di 1° C o 1 K la temperatura di una massa unitaria di sostanza, mantenendone costante la pressione.

Calore specifico a volume costante

$$du = dq - dl$$

Se la trasformazione è a volume costante $dl = 0$, quindi:

$$du = dq$$

Essendo $c = \frac{dq}{dT}$, si può scrivere:

$$c_v = \frac{du}{dT} \implies du = c_v dT$$

Calore specifico a pressione costante

$$du = dq - dl$$

Se la trasformazione è a pressione costante $dl = p dv$, quindi:

$$du = dq - p dv$$

$$u_2 - u_1 = q - p(v_2 - v_1)$$

$$q = u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1) = h_2 - h_1$$

$$q = h_2 - h_1$$

Essendo $c = \frac{dq}{dT}$ dove $dq = dh$

si può scrivere: $c_p = \frac{dh}{dT}$

Relazione di Mayer tra i calori specifici

Partendo dalla definizione di entalpia

$$H = U + pV$$

$$h = u + pv$$

Dall'equazione di stato $pv = RT$:

$$h = u + RT$$

In termini differenziali:

$$dh = du + RdT$$

Divido per dT primo e secondo membro:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R \quad \longrightarrow \quad c_p = c_v + R$$

$c_p > c_v$ sempre, essendo $R > 0$