
Chimica Fisica Industriale

Termodinamica Applicata: Introduzione

A. Servida - servida@unige.it



Introduzione alla Termodinamica (1)

- La meccanica analizza solo una parte del principio di conservazione dell'energia: la conservazione dell'energia meccanica (potenziale, cinetica ...) in presenza di forze conservative.
- La termodinamica affronta il problema degli scambi simultanei di energia meccanica (lavoro) e di energia termica (calore).
- La termodinamica descrive i sistemi a livello macroscopico utilizzando grandezze fisiche (***variabili termodinamiche***) intensive (P , T , ...) ed estensive (V , U , S , n , ...) che sono il risultato di fenomeni che avvengono a livello molecolare.

Introduzione alla Termodinamica (2)

- Uno stato termodinamico si dice di **equilibrio** se le variabili termodinamiche che lo descrivono **rimangono costanti** nel tempo (in ogni suo punto).
- Solo gli **stati di equilibrio** possono essere descritti in termini della variabili termodinamiche!!!
- Le **equazioni di stato** sono applicabili solo agli stati di equilibrio!!!
- La termodinamica si occupa di descrivere le **trasformazioni termodinamiche** che consentono il passaggio da uno stato di equilibrio ad un altro.

Introduzione alla Termodinamica (3)

- **Trasformazione reversibile:** trasformazione termodinamica costituita da **una successione continua di stati di equilibrio**.
- **Trasformazione quasistatica:** è una trasformazione costituita da stati intermedi che sono indistinguibili da stati di equilibrio (**stati di quasi equilibrio**).
- Le trasformazioni quasi-statiche sono **estremamente lente**: il viceversa non è assolutamente vero.
- Solo per le trasformazioni reversibili è possibile applicare le **equazioni di trasformazione** (per esempio, la politropica).

Primo Principio della Termodinamica (1)

- *Il primo principio della termodinamica* è una specializzazione del principio di conservazione dell'energia (totale) per un sistema in quiete e chiuso (cioè che non scambia materia con l'esterno).

$$\Delta U = Q - W_{\text{sist}} \quad (1)$$

U: energia interna del sistema;

Q: calore scambio con l'esterno (positivo se entrante nel sistema);

W_{sist} : lavoro scambiato con l'esterno (positivo se compiuto dal sistema).

Primo Principio della Termodinamica (2)

- *Primo principio della termodinamica in forma differenziale:*

$$dU = \delta Q - \delta W_{\text{sist}} \quad (2)$$

- I termini differenziali del lavoro e del calore non sono differenziali esatti in quanto il calore e il lavoro non sono funzionali di stato.
- Nel caso in cui l'unica forma di lavoro scambiabile con l'esterno sia quella legata ad una espansione/compressione, si ha:

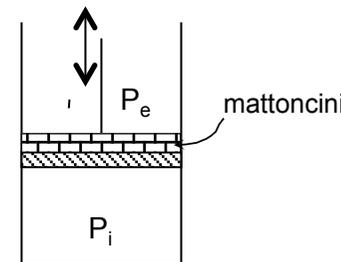
$$\delta W_{\text{sist}} = -PdV \quad (3)$$

Primo Principio della Termodinamica (3)

- Il lavoro compiuto dal sistema lungo la trasformazione 1->2 è:

$$W_{\text{sist}} = \int_1^2 P dV \quad (4)$$

- L'integrale si può calcolare definendo esattamente la traiettoria.
- Per una trasformazione isocora è $W_{\text{sist}} = 0!!$
- In una trasformazione quasistatica: ogni stato intermedio è uno stato in cui il sistema è in equilibrio con l'esterno; quindi la $P = P_{\text{int}} = P_{\text{est}}$ e all'interno del sistema possiamo applicare l'equazione di stato (levando/aggiungendo un mattoncino alla volta realizziamo una espansione/compressione quasi-statica).



$$W_{\text{sist,rev}} = \int_1^2 P(V, T, n) dV \quad (5)$$

Primo Principio della Termodinamica (4)

Casi particolari (gas perfetto):

- Trasformazione reversibile isobara, $P=\text{cost.}$:

$$W_{\text{sist}} = \int_1^2 P dV = P(V_2 - V_1) \quad (6)$$

- Trasformazione reversibile isoterma: $T=\text{cost.}$:

$$P = \frac{nRT}{V}; \quad W_{\text{sist}} = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV; \quad W_{\text{sist}} = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (7)$$

- Espansione libera, $P_{\text{est}}=0$, il gas non compie alcun lavoro (non c'è alcuna forza resistente): $W_{\text{sist}} = 0$.

Primo Principio della Termodinamica (5)

- Trasformazione **politropica** di indice α : è una trasformazione lungo la quale il calore specifico molare, C , rimane costante. Tra α e C sussiste la seguente relazione:

$$\alpha = \frac{C - C_p}{C - C_v} \quad ; \quad C = \frac{\gamma - \alpha}{1 - \alpha} \quad ; \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad ; \quad PV^\alpha = \text{cost} \quad (8)$$

- Se $\alpha=\gamma$ si parla di politropica adiabatica. Lungo una adiabatica quasistatica valgono le seguenti leggi di Poisson:

$$\begin{array}{ccc} PV^\gamma = \text{cost} & ; & TV^{\gamma-1} = \text{cost} & ; & P^{1-\gamma}V^\gamma = \text{cost} & (9) \\ \text{I legge} & & \text{II legge} & & \text{III legge} & \end{array}$$

$$W_{\text{sist}} = \int_1^2 \frac{a}{V^\alpha} dV \Rightarrow W_{\text{sist}} = \frac{\Delta(PV)}{1 - \alpha} = \frac{nR\Delta T}{1 - \alpha} \quad (10)$$

Primo Principio della Termodinamica (6)

- Ricordando che in un gas perfetto:

$$U = U(T) \quad (11)$$

in un'espansione libera adiabatica si ha:

$$Q = 0 \text{ e } W_{\text{sist}} = 0 \implies \Delta U = 0 \quad (12)$$

$$\implies T = \text{cost!!}$$

Relazioni Termodinamiche (1)

- Per una trasformazione infinitesima reversibile:

$$TdS = \delta Q_{\text{rev}} \quad (13)$$

- Per una trasformazione infinitesima irreversibile:

$$TdS = \delta Q + TdS_{\text{irr}} \Rightarrow \delta Q = TdS - TdS_{\text{irr}} \quad (14)$$

quindi:

$$dU = TdS - TdS_{\text{irr}} - PdV - \delta W_{\text{ut}} \quad (15)$$

dove δW_{ut} rappresenta il lavoro utile estraibile dal sistema (lavoro diverso dal lavoro PdV necessario per attuare la trasformazione). TdS_{irr} rappresenta l'energia meccanica dissipata, ovvero δW_{dis} .

Relazioni Termodinamiche (2)

- Definendo le funzioni termodinamiche:

$$H = U + PV \text{ (Entalpia)}$$

$$F = U - TS \text{ (Energia libera di Helmholtz)} \quad (16)$$

$$G = H - TS \text{ (Energia libera di Gibbs)}$$

- Per un sistema multicomponente e per una trasformazione quasistatica segue:

$$dU = TdS - PdV - \delta W_{ut} + \sum \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP - \delta W_{ut} + \sum \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT + PdV - \delta W_{ut} + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP - \delta W_{ut} + \sum \mu_i dn_i$$

(17)

Relazioni Termodinamiche (3)

- Per un sistema che non cambi la sua composizione segue:
 - a) trasformazione isocora e isoentropica:

$$dU = - \delta W_{ut}$$

- b) trasformazione isobora e isoentropica:

$$dH = - \delta W_{ut}$$

- c) trasformazione isocora e isoterma:

$$dF = - \delta W_{ut}$$

- d) trasformazione isobara e isoterma:

$$dG = - \delta W_{ut}$$