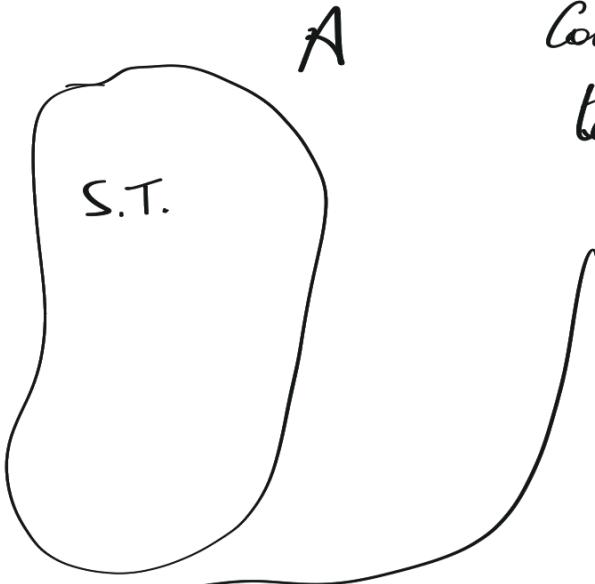
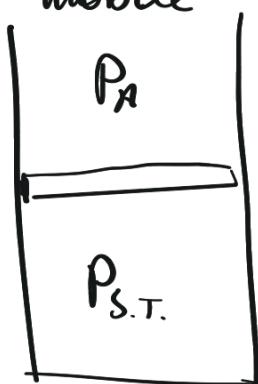


## Lezione 3



Condizione per equilibrio termodinamico:

- se  $P_{S.T.} > P_A + \text{contorno mobile}$   $\Rightarrow$  scambio di lavoro meccanico



mobile  $\rightarrow$  permette scambio di energia

- se  $T_{S.T.} > T_A + \text{contorno conduttore}$   $\rightarrow$  flusso di calore

conduttore  $\rightarrow$  permette scambio di calore

-  $\mu_i_{S.T.} > \mu_i_A + \text{contorno permeabile}$   $\rightarrow$  flusso di massa di i

i - è la specie chimica

permeabile  $\rightarrow$  permette scambio

di massa

Descrizione di un sistema termodinamico

$X_{S.T.} = \{ M_1, M_2, \dots, M_n, V, P_1(t), P_2(t), \dots, P_n(t) \}$

stato termodinamico

Le proprietà dipendono dello scopo e dall'uso  
indipendenti

Poche proprietà val livello macroscopico

Legge di Gibbs  $\rightarrow V = C - F + 2$

fasi  
componenti  $\rightarrow$  specie chimiche

Trova proprietà indipendenti che descrivono completamente uno stato di equilibrio



Le fasi non sono gli stati di aggregazione.

e.g. carbonio ha fase diamante e grafite

Il ghiaccio può avere 9 fasi



Uno stato di equilibrio è omogeneo, se non è in equilibrio

Gli stati in disequilibrio vengono portati in equilibrio da processi / trasformazione

$$X_{S.T.1} = \{M_1, M_2, \dots, M_n, V_1, P_1(t), P_2(t), \dots, P_m(t)\}$$

↓  
se mobile cambia

$$X_{S.T.2} = \{M_1, M_2, \dots, M_n, V_2, P_1(t), P_2(t), \dots, P_m(t)\}$$

almeno una grandezza intensiva deve cambiare

Trasformazione quasi statiche

6. Un sistema al suo interno contiene stati di equilibrio

Per esser quasi statica la propagazione

dove esser almeno l'grado più grande della  
velocità di diseguilibrio

Reversibili globalmente (idealmente, non esiste)

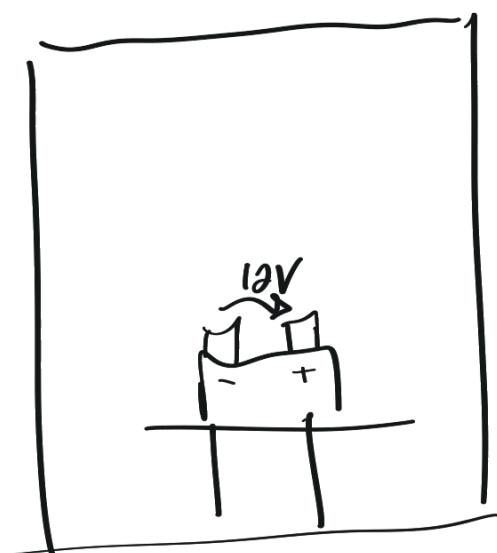
1) tutte le trasformazioni sono quasi statiche

2) sistema ed ambiente sono in unico equilibrio



se ci sono trasformazioni  
è impossibile che ci sia  
un unico equilibrio perché  
serve un diseguilibrio per una  
trasformazione

), l'unico modo che sarebbe possibile è che ci sia  
un diseguilibrio interiore



Esempi, sistemi chiusi, se si accende un gruppo  
ventilatore, la temperatura aumenta perché  
l'energia tutta aumenta.

### Mulinello di Joule

sistema conduttore di acqua

La energia del sistema non cambia, inizia e finisce  
fermo, quindi  $L = \Delta E_p + \Delta E_c$

La conservazione dell'energia viene rispettata solo  
se si ipotizza che energie oltre l'energia meccanica  
esistano cioè:

$$L = \Delta U$$

$U$ : energia interna del sistema

Allora si può scrivere

$$\Delta E_{TOT} = \underbrace{\Delta E_p + \Delta E_c + \Delta U}_{PATRIMONIO ENERGETICO} = L$$

In questo caso  $\Delta E_p \rightarrow 0$  e  $\Delta E_c \rightarrow 0$

## Forme di Energia

### Energia Totale

Macroscopiche:  $E_p$  e  $E_c$  → ponendo rispetto ad un riferimento.  
 Microscopiche:  $b_{z_0}$  → oggetto forma  
 relative a strutture e gradi d'attivita microscopiche

$V$ : somma di energie microscopiche

### Energia Interna

- Vibrionale
- Traslazionale
- Cinetica Rotazionale
- Spin

→ aumenta → vibrante e traslato più velocemente

Termon = sensibile + latente

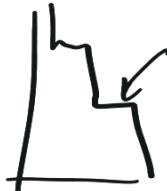
Intern = sensibile + latente + chimica + nucleare

Sensibile  $\rightarrow$  aumenta, aumenta T

$\hookrightarrow$  energia legata alla energia cinetica delle molecole

Latente:

$\hookrightarrow$  energie associate allo stato di aggregazione,



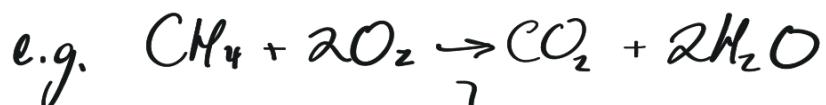
formazione di energie latenti

$\hookrightarrow$  intermolecolare

Chimica:

$\hookrightarrow$  energia dei legami atomici

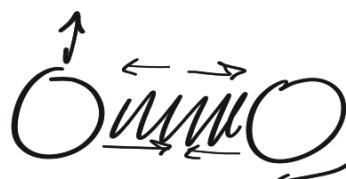
$\hookrightarrow$  intramolecolare



$\hookrightarrow$  calore

Nucleare:

$\hookrightarrow$  energia all'interno dell'atomo stesso



sensibile, latente

$\hookrightarrow$  non si varia natura chimica delle molecole

# Energia Nucleare

Ci si può sfruttare attraverso fissione e fusione  
↓  
spacco      metti insieme

$$E_{TOT} = E_p + E_c + U$$

DURANTE PROCESSO → INTERAZIONE SIST/AMBIENTE

$$\Delta E_{TOT} = \underbrace{\Delta E_p + \Delta E_c + \Delta U}_{\substack{\text{VARIAZIONE PATRIMONIO} \\ \text{ENERGETICO}}} = \begin{array}{l} \text{SCambi di} \\ \text{ENERGIA} \\ \text{ATTTRAVERSO} \\ \text{IL CONTORE} \end{array}$$

↳ si vedono guardando  
sono del      al contorno  
sistema

$U \rightarrow$  somma di tutte le forme microscopiche di energia in un sistema

$E_p$  e  $E_c \rightarrow$  energie rispetto ad un riferimento

Se il sistema è fermo nello spazio allora  $\Delta E_p = 0$  e  $\Delta E_c = 0$   
non ci importa la energia totale sono il cambio delle trasformazioni

$$\Delta E_{TOT} = E_{TOT,F} - E_{TOT,I}$$

Le energie dinamiche sono le energie scambiate attraverso il contorno

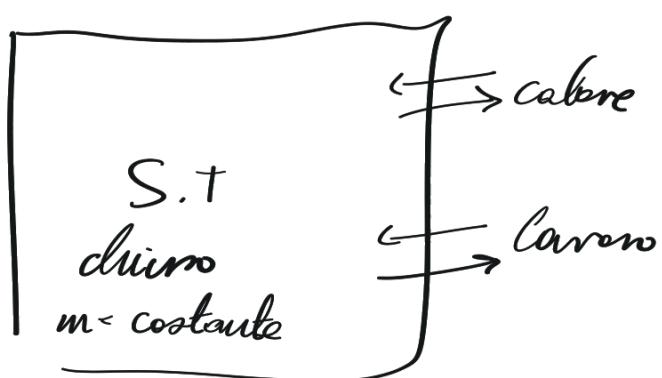
Un sistema chiuso e forna la due possibili interazioni = lavoro e calore

calore  $\rightarrow \Delta T$

lavoro  $\rightarrow$  ogni altro caso

In questo momento solo sistemi chiusi  $\rightarrow$  dopo aperti

Calore: energia scambiata a causa di un  $\Delta T$



Più grande  $\Delta T$ , più grande  $\dot{Q}$

Il flusso di calore è istantaneo, ma è a passi, non continuo.

$$q = \frac{Q}{m} \quad \left( \frac{\text{J}}{\text{kg}} \right) \text{ calore per unità di massa}$$

$\dot{Q} = \dot{Q} \Delta t \quad (\text{J})$  Calore scambiato con  
flusso termico costante

$Q = \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q} dt \quad (\text{J})$  Calore scambiato con  
flusso termico variabile  
con tempo

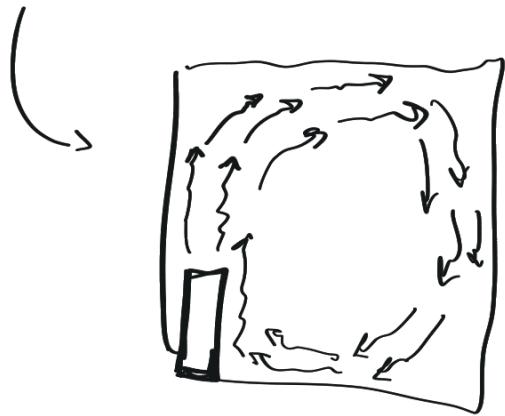
$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} \quad [\frac{\text{J}}{\text{s}}] \quad \ddot{Q} = \frac{d^2Q}{dt^2}$$

[W]

Il calore si riconosce quando energia attraversa il  
contenitore per virtù di  $\Delta T$

## Storia del Calore

- Teoria Cinetica  $\Rightarrow$  palline in moto
- Calore = energia associata al movimento caotico di atomi e molecole
- Condensazione
- Conversione  $\rightarrow$  trasferimento di calore tra solido e liquido



Un trasferimento di calore significa movimento di particelle nei campi gravitazionali, perché nascaldamente cambia densità

### - Irraggiamento

→ non serve materia come conduttori e convettori perché il calore è trasmesso attraverso onde e fotoni.

### Lavoro

Energia associata all'azione di una forza che provoca uno spostamento

### - Convensioni li segno → non ualua

(+) se lavoro esce dal sistema

(-) se lavoro entra nel sistema

Nel calore

(-) se esce

(+) se entra

### Calore e Lavoro confronto

Sono forme dinamiche perché sono riconoscibili se attraversano il contorno

$$A_1(t) = \{M_1, P_1, T_1, V_1, E_{T_1}\}$$



PROCESSO SCAMBIO CALORE  
O LAVORO AL CONTORNO

$$A_2(t) = \{M_2, P_2, V_2, T_2, E_{T_2}\}$$

Le proprietà sono funzioni di stato, hanno differenziali inesatti (d)

$$\int_1^2 dV \cdot (V_2 - V_1) \cdot \Delta V$$

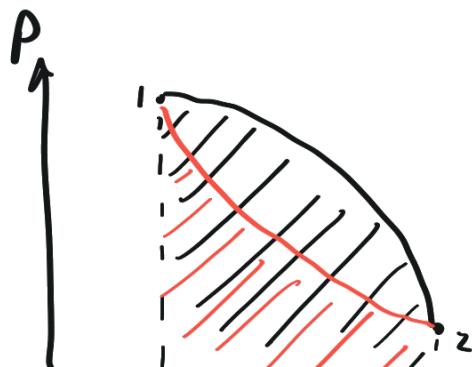
Le funzioni di linea hanno differenziali inesatti ( $\delta$ )

$$\int_1^2 \delta W = W_{1,2}$$

↓  
I processi hanno 2  
lavori diversi, potrebbero  
avere temperature  
diverse

Esempio grafico, sembrano lo stesso punto nel  
grafico  $P, V$ , ma se ci fosse  $T$  un'altra set,  
si vedrebbe che temperatura è diversa

$$\int P dV - \int_1^2 P dV$$





Area è lavoro  
scambia, ma anche sono gli stessi punti, il  
lavoro è diverso però non è rappresentabile, senza  
un'altra cosa che farebbe vedere che non sono lo stesso  
punto

### Forme Mecaniche di Lavoro

$$W = F_s \quad W = \int_1^2 F ds$$

### Lavoro d'albero (shaft)

$$W_{sh} = \bar{F}_s = \left( \frac{T}{s} \right) (z + ru) = 2\pi n T$$

$\nearrow r \quad \nearrow z$   
 $T = F_r \quad s = (2\pi r)n$

$$\dot{W}_{sh} = 2\pi i T$$

### Lavoro di Molla

$$W_{spring} = \frac{1}{2} h (x_2^2 - x_1^2)$$

Lavoro elettrico

↳ la forza generata dalla tensione

Lavoro vs. Potenza

Lavoro = J

Potenza =  $J/s$ , dipende dal lavoro, ma anche  
il tempo occupato per fare questo lavoro

Il lavoro si può fare in L'oria, o in L'h,  
il lavoro rimane uguale cambia solo la  
potenza.

### Primo Principio della Termodinamica

2 sistemi termodinamici possono esser interconnessi  
attraverso una differenza di energia, oggi

Ogni sistema ha un suo stato di equilibrio energia,  
e questa energia è stata interna di questo sistema

Si può sempre trovare un modo di uscire da un  
cambio di energia.

Conseguenza  $\rightarrow$  bilancio energetici / termodinamici

Enunciato: energia non può essere creata né distrutta  
sono trasferita

### Bilancio di energia

$$\Delta E_{TOT} = E_{USCENTE} - E_{ENTRANTE}$$

$$\Delta E_{TOT} = \Delta E_p + \Delta E_c + \Delta V = Q \cdot L_{PV} - L_{meccanico} + L_{EL} + L_{cromo} + L_{Nuc^+}$$

Positivo se uscente

Variazione di volume

Vogliamo i valori  
positivi uscenti;  
se esce l'energia  
è persa per il sistema  
quindi è negativo

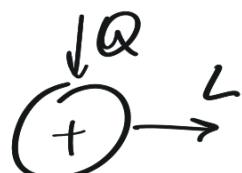
davanti di un  
albero

Se non si muore, SISTEMA FERMO NELLO SPAZIO  $\rightarrow \Delta E_c = 0, \Delta E_p = 0$

$$\hookrightarrow \Delta E_{TOT} = \Delta V = Q \cdot L_{PV} - L_{MECC} + L_{CROM} + L_{NUC} + L_{EL}$$

SISTEMA "FERMO" è semplificato + per convenzione

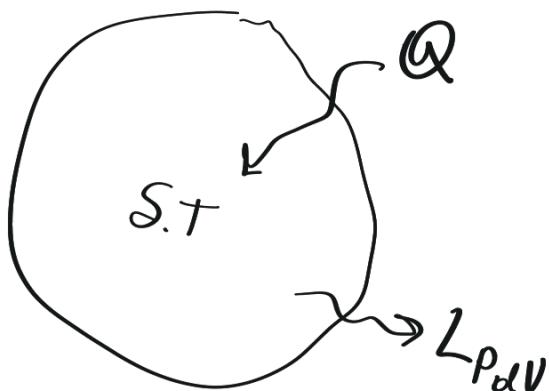
$$\hookrightarrow \Delta E_{TOT} = \boxed{\Delta V = Q \cdot L_{PV} - L_{MECC}}$$



Esempio, per spiegare convenzione dei segni in  $\Delta U = Q - L$ ,  
o solo spiegare perché c'è -

$$L_{PdV} = 10 \text{ kJ USCENTI DAL S.T.}$$

$$Q = 5 \text{ kJ ENTRANTI}$$

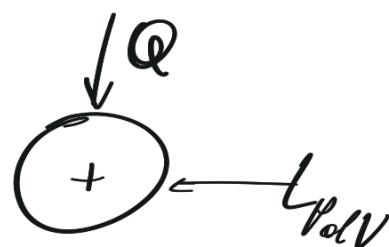


CONVENZIONE NATURALE  $\Rightarrow$  ENERGIA ENTRANTE  
DAL CONTORNO,  
INCRESMENTO PATRIMONIO  
ENERGETICO DEL SISTEMA

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta U = Q + L_{PdV}$$

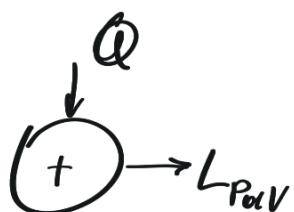
$$\Delta U = 5 - 10 = -5 \text{ kJ}$$

↑  
Per chi è  
uscente



CONVENZIONE DELLE MACCHINE

- ↳  $Q$  positivo se entrante
- ↳  $L_{PdV}$  positivo se uscente



$$\Delta E_i = \Delta U = 5-10 = -5 \text{ kJ}$$

Rendimento di un sistema,

rendimento ed efficienza

Efficienza  $\rightarrow$  effetto utile per energia spesa a estrarre l'energia utile

$$\text{Efficienza} = \frac{\text{Energia effettiva}}{\text{Energia spesa in totale}}$$



$$\eta = \frac{\text{EFFETTO UTILE}}{\text{SPESA}}$$

PCI (LMV)  $\rightarrow$  Potere calorifico inferiore (lower Heating Value)  
 ↳ se  $\text{H}_2\text{O}$  è vapore

PCS (HHV)  $\rightarrow$  Potere calorifico superiore (higher Heating Value)  
 ↳ se riporta  $\text{H}_2\text{O}$  vapore a  $\text{H}_2\text{O}$  liquido  
 ↳ facendo questo si ricava la energia latente

La combustione non è perfetta, quindi si producono agenti nocivi

HC

CO      NO<sub>x</sub>

SO<sub>x</sub>