

Fisica Tecnica

Mattia Ruffini

Settembre 2022

Indice

1	Introduzione	4
1.1	Composizione di un sistema termodinamico	4
1.2	Proprietà di un sistema termodinamico	6
1.3	Stato di Equilibrio	7
2	Gas Ideali	9
2.1	Calori specifici dei gas	9
2.2	Classificazione dei processi	10
3	Principi della Termodinamica	13
3.1	Primo Principio	13
3.2	Lavoro e Calore	15
3.3	Rendimento	15
3.4	Principio zero della termodinamica	16
3.5	Equazione di stato	18
3.6	Bilancio energetico di un sistema fermo nello spazio	19
3.7	Secondo principio della Termodinamica	22
3.8	Equazione di stato dei gas e trasformazioni adiabatiche	25
3.9	Trasformazioni policromatiche	27
4	Calcolo Termodinamico	28
4.1	Equazione di Eulero	28
4.2	Relazione di Gibbs-Duhem	29
4.3	Trasformata di Legendre	30
4.4	Entalpia	32
4.5	Energia Libera di Gibbs	32
4.6	Relazioni di Maxwell	33
4.6.1	I Relazione di Maxwell	33
4.6.2	II Relazione di Maxwell	33
4.6.3	III Relazione di Maxwell	34
4.6.4	IV Relazione di Maxwell	34

4.7	Proprietà della matrice Jacobiana	34
5	Trasformazioni termodinamiche	36
5.1	Processi politropici	36
5.2	Coefficiente di dilatazione	37
5.3	Serbatoio termico	38
5.4	Processo isotermico reversibile	38
5.4.1	Variazione di temperatura nella trasformazione isoterma	39
5.4.2	Variazione di energia interna	41
5.4.3	Variazione di entropia	42
5.5	Relazione di Mayer generalizzata	42
5.6	Processo adiabatico reversibile	44
5.7	Processo isoenergetico	46
5.8	Processo isoentalpico	47
6	Sostanze pure	50
6.1	Passaggi di stato	50
6.2	Diagrammi delle sostanze pure	52
6.3	Regola della leva	56
6.4	Diagramma di Mollier	56
6.5	Stati di liquido e vapore saturo	57
6.6	Regola delle fasi di Gibbs	58
6.7	Equazione di Clapeyron-Clausius	59
6.8	Gas e vapori ideali	60
6.9	Altre equazioni di stato	62
6.10	Liquidi e Solidi	63
6.10.1	Entalpia	64
6.10.2	Energia interna	64
6.10.3	Entropia	65
6.11	Relazioni approssimate per sostanze pure	65
6.11.1	Dal punto triplo a liquido	65
6.11.2	Dal punto triplo a solido	66
6.12	Diagramma di entalpia specifica	67
6.12.1	Miscelazione adiabatica isobara	68
7	Sistemi aperti	69
7.0.1	Centrale idroelettrica	70
7.1	Macchine Termiche	71
7.1.1	Bilancio energetico per le macchine termiche	71
7.1.2	Bilancio entropico	71
7.1.3	Turbine a gas o a vapore	72

7.1.4	Compressori	72
7.1.5	Valvola di laminazione	72

Capitolo 1

Introduzione

La termodinamica è la scienza che studia un **sistema termodinamico**, definito come **una porzione di spazio delimitata da un contorno reale o immaginario**. Le proprietà del contorno possono variare in base alle interazioni con l'ambiente, che circonda il nostro sistema termodinamico. L'ambiente è a sua volta un altro sistema termodinamico. L'universo è l'unione di ambiente e sistema.

In termodinamica esistono diverse forme di energia, e diversi modi per trasmettere il calore: irraggiamento, convezione, e conduzione.

1.1 Composizione di un sistema termodinamico

Un sistema termodinamico può essere composto da diversi costituenti al suo interno, e la sua natura dipende molto dallo stato in cui lo si trova:

- Tipo e natura dei costituenti presenti (gas monoatomici, biatomici, liquidi) e fasi dei costituenti presenti;
- Vincoli esterni (il volume del recipiente);
- Il sistema può trovarsi all'interno di un campo elettrico, magnetico o gravitazionale;
- Natura delle forze interne (forze intermolecolari come il legame a idrogeno);
- Natura dei vincoli interni (pareti semi-mobili);

Tutte queste specificità vanno a definire un'**energia totale** del sistema. Dell'energia non è importante conoscerne il valore assoluto, bensì conoscerne la variazione alla fine di una trasformazione o processo.

Per quanto riguarda i campi vettoriali in cui il nostro sistema è all'interno, se questi sono costanti allora possono essere non considerati. Per esempio il campo gravitazionale terrestre.

Sistema termodinamico semplificato Un sistema termodinamico è **semplificato** quando non è soggetto a campi gravitazionali variabili, non è soggetto a forze di massa o di superficie (tensioni superficiali) e non è reagente (assenza di reazioni chimiche o nucleari).

Contorno di un sistema Esistono diversi tipi di contorno, perchè va a stabilire le interazioni tra sistema e ambiente.

1. **Chiuso**

Non permette lo scambio di massa;

2. **Aperto**

Permette lo scambio di massa;

3. **Semipermeabile**

E' un contorno selettivo su quale massa può spostarsi da ambiente a sistema o viceversa;

4. **Rigido**

E' indeformabile e non si può muovere, di conseguenza il lavoro generato dalla variazione di volume è nullo;

5. **Mobile**

Permette lo scambio di lavoro generato dalla variazione di volume con l'esterno.

$$L = \int_i^f P(V)dV \quad (1.1)$$

6. Adiabatico

Isolato termicamente;

7. Diatermano o diatermico

Non isolato termicamente;

Nei sistemi rigidi **il lavoro può essere scambiato attraverso altri sistemi: eliche o resistori.**

Sistema semplice Un sistema termodinamico è **semplice** quando è **semplificato ed è costituito da una porzione di materia omogenea e isotropa**. Se la materia è omogenea le sue proprietà termodinamiche rimangono invariate in qualsiasi punto della materia, isotropa se le proprietà rimangono invariate rispetto alla direzione.

L'unione di più sistemi semplici genera un **sistema composto**. Per esempio un contenitore chiuso pieno d'acqua è un sistema semplice, un contenitore con acqua e vapore è un sistema composto. L'aria a temperatura ambiente, se è in un contenitore con pressione molto alta alcune sostanze diventano liquide, quindi non è una sostanza pura ma è l'unione di più sistemi semplici.

1.2 Proprietà di un sistema termodinamico

Ogni sistema termodinamico è caratterizzato da alcune proprietà, che possono essere di diverso tipo.

Grandezze intensive Queste grandezze non dipendono dall'estensione del sistema nello spazio. Sono **temperatura, pressione e potenziale chimico** ($\mu [J/mol]$).

Grandezze estensive Sono quelle grandezze che dipendono dall'estensione del sistema nello spazio. Sono massa, moli, volume. Sono estensive anche l'energia cinetica (associata alla velocità delle singole particelle), all'energia potenziale e energia interna.

Grandezze specifiche Sono le grandezze estensive divise per la massa o il numero di moli. Sono volume massico, massa volumica, energia specifica ed energia interna molare.

Stato termodinamico Si definisce lo stato termodinamico quando il sistema è definito nei singoli costituenti, le forze esterne che agiscono sul sistema e le proprietà indipendenti del sistema.

$$A(t) = \{n_1(t), n_2(t), \dots, n_s(t), \beta_1(t), \beta_2(t), \dots, \beta_s(t), P_1(t), P_2(t), \dots, P_n(t)\} \quad (1.2)$$

Le proprietà indipendenti del sistema termodinamico dipendono da come ci avviciniamo al sistema termodinamico.

Per esempio i costituenti del sistema sono definiti dalla loro massa o numero di moli, le forze esterne che agiscono sul sistema in generale è il volume dentro la quale il sistema è racchiuso, e le proprietà sono energia interna, temperatura, pressione (non tutte sono linearmente indipendenti) e sono in funzione del tempo.

Attraverso un approccio **macroscopico** le proprietà del sistema diventano relativamente poche. Con un punto di vista **microscopico** devono essere definiti i parametri per ciascuna particella del sistema (quantità di moto, velocità, temperatura) e a causa della difficoltà del problema il problema diventa di natura statistica. Per esempio la media della variazione della quantità di moto corrisponde alla pressione del sistema, quindi si ha una continuità tra l'approccio macroscopico e microscopico.

1.3 Stato di Equilibrio

Un sistema termodinamico si trova in uno stato di equilibrio quando le sue proprietà sono in uno stato di invarianza termodinamica.

Dal punto di vista pratico la pressione in un punto del sistema deve essere la medesima in tutti gli altri punti. Sia

$$A = \{M, V, T, P\}$$

in cui le proprietà sono invarianti nel tempo, allora A è in uno stato di equilibrio.

Si definiscono le **equazioni di stato** come equazioni che legano le grandezze termodinamiche e permettono di dedurre i valori di una variabile dipendente da quelle indipendenti.

Proprietà indipendenti

Regola di Gibbs

La regola di Gibbs permette di stabilire il numero di proprietà indipendenti di un sistema termodinamico.

$$V = C - F + 2 \quad (1.3)$$

In cui C è il numero di costituenti, F è il numero di fasi e V è il numero di variabili intensive indipendenti.

In termodinamica una fase coincide con un sistema semplice. In un sistema composto si identificano le fasi come quelle porzioni di materia in cui le proprietà termodinamiche intensive sono **omogenee e isotrope**. Le fasi non corrispondono agli stati di aggregazione della materia, per esempio il ghiaccio ha ben sette fasi.

Una contenitore chiuso con dentro dell'acqua avrà un costituente e almeno 2 fasi, quindi esiste una sola proprietà indipendente (la pressione per esempio). Una bacinella di acqua aperta avrà un costituente e una fase, quindi esistono due variabili indipendenti, e l'equazione di stato della nostra bacinella sarà del tipo

$$f(T, P, v^*) = 0 \quad (1.4)$$

Con v^* i vincoli delle forze esterne.

Si ha il caso dello **stato triplo** quando **esiste un unico stato di temperatura e pressione affinché coesistano dei costituenti e le loro fasi**. Per esempio un contenitore con ghiaccio, acqua e vapore.

Capitolo 2

Gas Ideali

La teoria dei gas ideali approssima il comportamento di alcune sostanze aeriformi. Le particelle di gas vengono approssimate con un punto con volume nullo, e sono in continuo movimento seguendo le leggi del caos. Avvengono urti del tipo particella-particella e particella-contenitore. Gli urti sono di tipo elastico, cioè si conserva l'energia cinetica. Attraverso la teoria cinetica dei gas è stata formulata la legge dei gas perfetti:

$$PV = nRT \quad (2.1)$$

Dove P è la pressione, o il valore medio della variazione di quantità di moto. R è la costante dei gas ($8.31 J/molK$). Anche se la pressione è un valore medio, i nostri strumenti non percepiscono le variazioni perché i tempi caratteristici delle molecole sono di $10^{-15} s$, mentre gli strumenti misurano in millisecondi.

$$\begin{aligned} n &= \frac{M}{Mm} \rightarrow PV = \frac{M}{Mm} RT \\ PV &= MR * T, \quad R* = \frac{R}{Mm} \left[\frac{J}{Kg K} \right] \\ Pv* &= R * T, \quad v* = \frac{V}{M} \left[\frac{m^3}{Kg} \right] \\ \frac{P}{\rho} &= R * T \end{aligned}$$

2.1 Calori specifici dei gas

c_v e c_p sono i calori specifici dei gas necessari per lo studio delle trasformazioni termodinamiche.

$$c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dt} \right)_V \left[\frac{J}{mol \, K} \right] \quad (2.2)$$

c_v è la variazione del calore per avere la variazione di temperatura di $1K$ a volume costante. Si può definire c_v^* come:

$$c_v^* = \frac{1}{M} \left(\frac{\delta Q}{dt} \right)_V \left[\frac{J}{Kg \, K} \right] \quad (2.3)$$

In modo analogo c_p e c_p^*

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dt} \right)_P \left[\frac{J}{mol \, K} \right] \quad (2.4)$$

$$c_p^* = \frac{1}{M} \left(\frac{\delta Q}{dt} \right)_P \left[\frac{J}{Kg \, K} \right] \quad (2.5)$$

Relazione di Mayer

$$c_p = c_v + R \quad (2.6)$$

I calori specifici sono sempre in funzione di temperatura e pressione. Per i Gas ideali c_p e c_v dipendono da come è fatta la molecola. In particolare $c_v = \frac{1}{2} \cdot gdl \cdot R$, ovvero si devono contare i gradi di libertà della molecola.

Per le molecole monoatomiche i gradi di libertà sono tre, tutti traslazionali in quanto un punto se ruota su se stesso non modifica la propria posizione. Quindi $c_v = \frac{3}{2}R$ e $c_p = \frac{5}{2}R$. In modo analogo $c_v^* = \frac{3}{2}R^*$ e $c_p^* = \frac{5}{2}R^*$.

Per i gas biatomici si hanno tre gradi di libertà traslazionali e due rotazionali, tuttavia la rotazione rispetto all'asse della molecola non modifica la posizione, quindi si hanno cinque gradi di libertà. Quindi $c_v = \frac{5}{2}R$ e $c_p = \frac{7}{2}R$. In modo analogo $c_v^* = \frac{5}{2}R^*$ e $c_p^* = \frac{7}{2}R^*$.

Per i gas poliatomici si hanno tre gradi di libertà traslazionali e tre rotazionali, in totale 6. Quindi $c_v = 3R$ e $c_p = 4R$. In modo analogo $c_v^* = 3R^*$ e $c_p^* = 4R^*$.

2.2 Classificazione dei processi

L'evoluzione dello stato termodinamico è descritta dall'equazione di moto, e l'integrazione di questa permette di conoscere lo stato del sistema termodinamico in ogni punto del processo. Tuttavia non si cerca di studiare tutti i punti dello stato termodinamico ma solo lo stato finale e iniziale.

Trasformazione internamente reversibile Partendo da uno stato iniziale a uno finale affinché il processo sia reversibile si deve avere **una successione di stati di equilibrio**.

Consideriamo un recipiente con un pistone e con dentro un gas. Quando il pistone è alzato troppo velocemente, la pressione sotto il pistone è minore in quanto il gas non ha il tempo per spostarsi, quindi si ha una trasformazione irreversibile. Si ha una trasformazione reversibile se il tempo in cui alziamo il pistone è infinito. A causa degli attriti del pistone la trasformazione è **invertibile ma non reversibile** in quanto abbiamo perso dell'energia dal sistema per darla all'ambiente.

Esempio cilindro pistone Un motore automobilistico ha $n = 4000 \text{ rpm}$ e una corsa di $H = 0.1 \text{ m}$. La velocità di propagazione per perturbazioni di pressione è di $v = 340 \text{ m/s}$. Il tempo affinché il gas occupi tutto il cilindro è $\tau = H/v = 1/340 \text{ s}$. Il tempo necessario per una salita e discesa del pistone è $t = 2 * 60/4000 \text{ s}$. Il rapporto $t/\tau = 25.5 \gg 1$, ovvero per la nostra velocità del pistone è come se il gas passasse per stati di equilibrio, senza contare attriti molto deboli perchè il pistone è lubrificato.

Trasformazione globalmente reversibile Affinché la trasformazione sia globalmente reversibile sia il sistema che l'ambiente devono compiere trasformazioni internamente reversibili, e che le trasformazioni di sistema siano mutue (stessa P, stessa T, stesso potenziale chimico). Il mutuo equilibrio non avviene mai perchè se ci fosse le trasformazioni non avverrebbero, quindi **tutte le trasformazioni sono irreversibili**.

Le condizioni necessarie affinché il sistema inizialmente in equilibrio si modifichi è che **esista uno squilibrio tra ambiente e sistema**: la pressione del sistema è maggiore di quella dell'ambiente, l'ambiente compie un lavoro sul sistema di tipo isocoro oppure è presente un gradiente di concentrazione delle specie chimiche.

Inoltre si ha una trasformazione globalmente reversibile quando:

1. Sistema e ambiente possono compiere trasformazioni internamente reversibili;
2. Sistema e ambiente sono in mutuo equilibrio;

Affinchè dunque avvenga una trasformazione, ambiente e sistema devono essere in disequilibrio. Per questo motivo trasformazioni globalmente reversibili non esistono.

Capitolo 3

Principi della Termodinamica

3.1 Primo Principio

Primo principio della termodinamica

Qualunque coppia di stati A_1 e A_2 di un sistema A può sempre essere interconnesso mediante un processo meccanico, e indicando con $z_2 - z_1$ la variazione di questo prodotto dal processo meccanico su una massa m nel campo gravitazionale uniforme di accelerazione g , il prodotto $mg(z_2 - z_1)$ assume lo stesso valore per tutti i processi meccanici che interconnettono A_1 e A_2 .

Siano A_1 e A_2 definiti, la variazione da uno stato all'altro può essere visto come variazione di energia potenziale su una massa m , variazione di quota $z_2 - z_1$ in un campo gravitazionale di accelerazione g . Di conseguenza, per ogni stato termodinamico A_1 **esiste una specifica energia interna del sistema**. Preso uno stato di riferimento con energia E_0 , allora uno stato A_1 avrà

$$E_1 = E_0 - mg(z_1 - z_0) \quad (3.1)$$

Energia interna del sistema Di che energia si parla? Per una massa esiste un'energia potenziale ed un'energia cinetica, che valgono **rispetto ad un sistema di riferimento inerziale**. Attraverso l'esperimento di Joule, in cui un contenitore con dell'acqua è collegato ad un albero messo in movimento da una massa che cade, la temperatura dell'acqua aumenta. Quindi l'ambiente compie lavoro sul sistema, che quindi deve aumentare la sua energia, in particolare quella associata alla temperatura.

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_p + \Delta E_c + \Delta U = L \quad (3.2)$$

$$= 0 + 0 + \Delta U = L_{mec} \quad (3.3)$$

In cui $\Delta E_p + \Delta E_c$ è la somma di energie macroscopiche, ΔU è l'unione delle energie microscopiche.

In particolare si ha che U è la somma delle **energie cinetiche** che formano la parte sensibile (il movimento delle particelle) e una **parte latente** (dovuta ai passaggi di stato). Questa somma è chiamata **energia termica**. Esistono anche l'energia **chimica e nucleare** che corrispondono rispettivamente al cambio dei legami delle molecole e al cambio del nucleo degli atomi. L'energia interna è **la somma di questi tipi di energia**.

Esistono inoltre forme **dinamiche e statiche di energia**. Per esempio l'energia contenuta nei legami dell'acqua di una diga è statica, e inoltre l'energia generata dal movimento delle turbine di una centrale idroelettrica è dinamica. Le forme dinamiche di energia sono individuabili perchè attraversano il contorno del sistema, esse rappresentano l'energia acquisita o persa dal sistema durante un processo o interazione. Per un sistema chiuso si hanno solo due possibili interazioni: lavoro e calore.

Convenzione di segno

1. Naturale

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_p + \Delta E_c + \Delta U = \overleftarrow{Q} + \overleftarrow{L_{PdV}} + \overleftarrow{L_{is}} + \overleftarrow{L_{el}} + \overleftarrow{L_{chem}} + \overleftarrow{L_{nuc}} \quad (3.4)$$

La freccia verso sinistra indica che è positivo se l'energia entra nel sistema.

2. Delle macchine

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_p + \Delta E_c + \Delta U = \overrightarrow{Q} - \overrightarrow{L_{PdV}} - \overrightarrow{L_{is}} - \overrightarrow{L_{el}} - \overrightarrow{L_{chem}} - \overrightarrow{L_{nuc}} \quad (3.5)$$

La freccia verso destra indica che la quantità è positiva se uscente dal sistema ed entrante nell'ambiente.

Esistono le corrispettive forme di energie su massa: $E_p^* = gz [j/Kg]$ e $E_c^* = \frac{1}{2}v^2 [j/Kg]$. Si definisce **portata** il flusso di massa attraverso un condotto.

$$\dot{E}_p = \frac{dE_p}{dt} = \dot{m}gz [j/s = W] \quad (3.6)$$

La portata è comoda per trovare la potenza.

3.2 Lavoro e Calore

Lavoro e calore sono **forme dinamiche di energia** in quanto attraversano il contorno del sistema, infatti è impossibile possedere calore o lavoro, ma è possibile un trasferimento di energia sotto forma di calore o lavoro.

Calore e lavoro sono **funzioni di linea**, ovvero il loro valore dipende dal percorso fatto per arrivare da uno stato iniziale a uno finale. Per questo motivo le proprietà (come l'energia interna, temperatura e pressione) hanno **differenziali esatti**, mentre lavoro e calore hanno differenziali inesatti.

Per questo motivo un punto sul piano di Clapeyron non corrisponde ad un unico stato con un'energia fissa. Al più rappresenta un insieme di stati con la stessa pressione e volume.

$$dU = \delta \overleftarrow{Q} - \delta \overrightarrow{L} \quad (3.7)$$

E' molto importante anche la scelta di un contorno di un sistema. Infatti per un contenitore di acqua con all'interno una resistenza collegata ad un generatore, allora si possono avere due configurazioni:

- Scegliamo la resistenza all'interno del sistema: il calore scambiato è nullo, **in quanto non attraversa il contorno**, ma il lavoro elettrico con la convenzione naturale sarà positivo.

$$\Delta U = L_{el} \quad (3.8)$$

- Se la resistenza non è considerata nel sistema, allora il lavoro non attraversa il contorno, quindi è nullo, ma c'è uno scambio di calore.

$$\Delta U = Q \quad (3.9)$$

3.3 Rendimento

Si definisce il **potere calorifico del combustibile** come l'energia rilasciata sotto forma di calore dalla reazione stechiometrica.

- **PCI: potere calorifico inferiore (LHV)**. Serve per macchine termiche che non riportano i reagenti alla temperatura di partenza;
- **PCS: potere calorifico superiore (HHV)**. Serve per macchine termiche che portano i reagenti alla temperatura di partenza (caldaie a condensazione);

A causa della condensazione nelle caldaie, il vapore diventa acqua, cioè libera energia, e quindi si ha un rendimento maggiore. I costruttori hanno deciso di misurare il rendimento come energia sfruttabile su PCI, e di conseguenza per le caldaie a condensazione esistono rendimenti (fittizi) oltre al 100%.

3.4 Principio zero della termodinamica

Il principio zero della termodinamica si occupa di definire una delle grandezze fondamentali di questa branca della fisica: **la temperatura**. Ognuno infatti ha un'esperienza diretta della misurazione della temperatura, ed è risaputo il fatto che la temperatura di un corpo è associata all'energia cinetica delle singole particelle che costituiscono un corpo. Il principio zero della termodinamica parallelamente a definire la temperatura stabilisce quando un sistema è in equilibrio con un altro.

Principio zero della termodinamica

Dati due sistemi in equilibrio termico con un terzo, allora i due sistemi sono in equilibrio tra di loro.

L'equilibrio termodinamico di uno stato è definito dalle variabili indipendenti dello stato stesso, che sono omogenee ed isotrope.

Definizione della temperatura e del principio zero Siano dati due sistemi S_1 e S_2 che nel loro insieme formino un *sistema composto isolato verso l'ambiente*. Il contorno di $S_1 + S_2$ è chiuso (non è possibile lo scambio di massa tra ambiente e sistema o viceversa), rigido (non ci sono variazioni di volume, e quindi non è possibile lo scambio di lavoro) e adiabatico. Tra S_1 e S_2 è presente una parete rigida. Per ogni sistema semplice è possibile ottenere due variabili indipendenti, chiamate x e y . Se x e y di ciascun sistema possono essere variate in modo indipendente fra loro, allora la parete che divide S_1 e S_2 è adiabatica. Qualora non fosse così, e per esempio la varianza di y implicasse la varianza di y' , i due sistemi si dicono **vincolati** e si ha una parete diatermana che permette lo scambio di calore.

Siano dati tre sistemi A , B , C . Lo stato di ogni sistema è definito da una coppia di variabili indipendenti:

$$\begin{aligned} A &= \{x, y\} \\ B &= \{x', y'\} \\ C &= \{x'', y''\} \end{aligned}$$

Se A e C sono in equilibrio fra loro, esiste una funzione di stato per cui

$$f_{AC}(x, y, x'', y'') = 0 \quad (3.10)$$

Analogamente se B e C sono in equilibrio fra loro si ha

$$f_{BC}(x', y', x'', y'') = 0 \quad (3.11)$$

E' possibile esplicitare la variabile y'' da entrambe le funzioni di stato

$$y'' = g_{AC}(x, y, x'') \quad (3.12)$$

$$y'' = g_{BC}(x', y', x'') \quad (3.13)$$

Di conseguenza si ha che $g_{AC} = g_{BC}$. **Questo è il legame tra le variabili indipendenti di A e di B.** Quindi A e B sono **in equilibrio termico tra di loro**. Per questo motivo deve esistere una funzione del tipo

$$f_{AB}(x, y, x', y') = 0 \quad (3.14)$$

Inoltre poichè la variabile x'' compare in entrambe le funzioni g_{AC} e g_{BC} e rimane costante per il sistema C può essere esplicitata. Quindi si avrà che

$$g_{AC}(x, y, x'') = h_A(x, y)k_C(x'') \quad (3.15)$$

$$g_{BC}(x', y', x'') = h_B(x', y')k_C(x'') \quad (3.16)$$

L'equilibrio termico tra A e B è quindi definito dalla seguente uguaglianza: $h_A(x, y)k_B(x'') = h_B(x, y)k_B(x'')$.

Alla funzione g_{AC} è dato il nome di **temperatura empirica**, perchè è quella variabile indipendente che definisce lo stato, ed è la medesima tra i sistemi termodinamici in equilibrio e si può misurare. Le proprietà termodinamiche che è possibile misurare facilmente e con accuratezza sono dette **termometriche**, perchè da queste è possibile ricavare la temperatura. Il **termoscopio** è la grandezza con cui si rilevano le proprietà termometriche, se il termoscopio è dotato di una scala, questo diventa termometro.

- **Volume:** $T = T(V)$. In particolare esiste una funzione polinomiale che lega l'espansione e la temperatura. $V = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$. Per il mercurio $\alpha = 1.8 \cdot 10^{-4} C^{-1}$ e $\beta = 5 \cdot 10^{-8} C^{-2}$. il range di estensione è da meno 35 gradi centigradi a più 510.
- **Pressione:** $T = T(P)$. Con $T = a + bP + cP^2$. E' possibile costruire un termometro a gas, per esempio con l'elio.
- **Forza elettromotrice** (termocoppia). Le termocoppie utilizzano l'effetto *Seebeck* nei metalli. Due metalli se saldati assieme formano una tensione. Le termocoppie hanno un giunto caldo che misura la temperatura e un giunto freddo che va raffreddato a zero gradi centigradi come punto di riferimento. Esistono diversi tipi di termocoppie, in base all'applicazione che se ne fa.
- **Termoresistenze** $T = T(R)$. Formate da un filo di platino avvolto su un supporto isolante. La resistenza varia in funzione della temperatura. Da zero a 850 gradi la resistenza varia in questo modo: $R_T = R_0[1 + AT + BT^2]$. Da -200 a 0 gradi invece $R_T = R_0[1 + AT + BT^2 + C(T - 100C)T^3]$.
- **Termometri a irradianza**, che misurano la temperatura attraverso i raggi infrarossi.

In genere la temperatura empirica è una grandezza polinomiale di grandezze termometriche.

3.5 Equazione di stato

Per un sistema termodinamico semplice e semplificato l'equazione di stato è caratterizzata da tre variabili **indipendenti** che siano intensive o estensive x, y, z . In generale la scelta delle tre variabili è fatta in laboratorio con grandezze facili da calcolare, e conoscendo tre proprietà le altre possono essere dedotte conoscendo l'equazione di stato $f(x, y, z) = 0$. In generale si utilizzano P, V, T .

Per avere un sistema ben definito devo conoscere anche il numero di moli di materia, o la sua massa. Per una massa m posso quindi avere:

$$P = P(V, T)$$

$$V = V(P, T)$$

$$T = T(P, V)$$

Quindi queste grandezze sono in relazione fra loro.

3.6 Bilancio energetico di un sistema fermo nello spazio

Consideriamo un sistema termodinamico fermo rispetto un sistema di riferimento inerziale. Per qualunque trasformazione la variazione di energia totale del sistema sarà data solamente dalla variazione di energia interna, poichè l'energia potenziale e cinetica non variano. Per il primo principio della termodinamica si ha che

$$\Delta U = \overleftarrow{Q} - \overrightarrow{L} + \Phi_M \quad (3.17)$$

dove Φ_M è il flusso di massa che può entrare o uscire dal sistema, e la massa uscendo porta con sé dell'energia. Se la trasformazione è **internamente reversibile si ha una successione di stati di equilibrio**. E' possibile scrivere una forma differenziale del secondo principio della termodinamica.

$$dU = \delta \overleftarrow{Q} - \delta \overrightarrow{L} + \delta \Phi_M \quad (3.18)$$

Al primo membro è presente l'energia interna, che essendo una funzione di stato, permette la scrittura di una funzione del tipo (fissata una quantità):

$$f(U, x, y) = 0 \quad (3.19)$$

Con x, y proprietà indipendenti. Per esempio si ha che $U = U(T, V)$ oppure se la quantità è variabile si può avere $U = U(T, V, n)$.

Al secondo membro del primo principio si hanno lavoro e calore, dovuti dall'interazione del sistema con l'ambiente.

1. Interazione energetica dovuta al lavoro per sistemi con contorno mobile

$$\delta L = PdV \quad (3.20)$$

Si noti che nella scrittura di queste equazioni si avrà sempre una forma del tipo interazione energetica uguale a grandezza intensiva moltiplicato al differenziale esatto di una grandezza estensiva.

2. Interazione energetica dovuta al flusso di massa

$$\delta\Phi_M = \mu_i dn_i \quad (3.21)$$

dove μ_i è il potenziale chimico della specie i-esima e n_i il numero di moli della specie i-esima.

3. Interazione dovuta alla differenza di temperatura

$$\delta Q = TdS \quad (3.22)$$

dove S è la grandezza estensiva chiamata **entropia**.

Definizione di Entropia Per ricavare l'entropia si parte dalla definizione di energia interna come funzione di variabili indipendenti $U = U(T, V)$. In forma differenziale si ha che

$$dU = \frac{\partial U(T, V)}{\partial T} dT + \frac{\partial U(T, V)}{\partial V} dV \quad (3.23)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (3.24)$$

Per il primo principio della termodinamica si ha che

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + \delta L \\ \delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV \end{aligned}$$

Per un sistema con contorno adiabatico si ha che $\delta Q = 0$ e dunque

$$\left(\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV = 0\right) \quad (3.25)$$

che è un'equazione differenziale del primo ordine, che come soluzione ha la pendenza delle curve nel piano che determinano la trasformazione.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]dV &= 0 \\ -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]dV \\ \left(\frac{dT}{dV}\right)_{\delta Q=0} &= -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} \end{aligned}$$

La soluzione è una funzione $S = S(T, V)$.

- Le curve $S(T, V) = \text{cost}$ non si intersecano, perchè in caso contrario nel piano (T, V) sarebbe la stessa, perchè S è funzione solo di T e di V ;
- $\partial Q = 0$ equivale a $dS = 0$ ovvero esiste una funzione di stato il cui differenziale si annulla se il sistema evolve in modo quasi statico ed in assenza di scambio termico;

Poichè S è funzione dello stato termodinamico del sistema, in quanto determinata da variabili indipendenti, allora esiste una funzione del tipo $U = U(S, V)$ il cui differenziale sarà:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (3.26)$$

Grazie all'ultima uguaglianza, possiamo modificare nuovamente il primo principio della termodinamica:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + PdV \quad (3.27)$$

Se il sistema compie una trasformazione adiabatica e quasi statica allora so ha che $\delta Q = 0$ e $dS = 0$. Di conseguenza l'equazione 3.27 si modifica in

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (3.28)$$

ovvero si definisce la pressione.

Relazioni fondamentali

$$U = U(S, V, N_i) \quad (3.29)$$

$$S = S(U, V, N_i) \quad (3.30)$$

Relazione di Gibbs in forma entropica

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right) dN_i \quad (3.31)$$

che equivale alla scrittura di

$$\begin{aligned} Tds - Pdv + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right) dN_i \\ = \delta Q - \delta L + \delta \Phi_{N_i} \end{aligned}$$

La relazione di Gibbs può essere esplicitata come

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_i} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_i} dV + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right) dN_i \quad (3.32)$$

$$= \frac{1}{T} dS + \frac{P}{T} dV - \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{T} dN_i \quad (3.33)$$

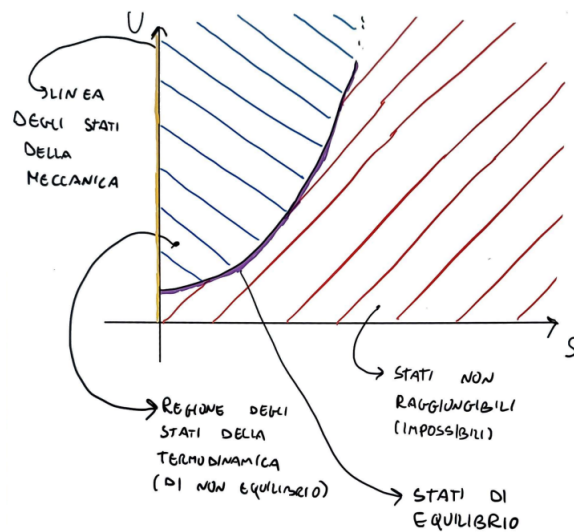
3.7 Secondo principio della Termodinamica

Nell'iperspazio è possibile rappresentare i punti rappresentativi degli stati di equilibrio di un sistema termodinamica. Muovendosi attraverso questi punti si cambia lo stato del sistema. E' possibile definire lo spostamento infinitesimo attraverso la relazione di Gibbs in forma entropica.

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right) dN_i \\ &= \delta \vec{Q} + \delta \overleftarrow{L} + \delta \sum_{i=1}^n \Phi_{N_i} \\ &= TdS + PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \end{aligned}$$

Le interazioni elencate qua sopra sono viste al contorno del sistema, e modificano il patrimonio energetico del sistema.

Prendiamo un sistema chiuso ($\Phi_M = 0$) e non reagente. Se il sistema è semplificato allora $N_i = \text{cost}$ ovvero $dN_i = 0$. Fissato il volume di questo sistema, allora l'energia interna del sistema è **solo funzione di stato dell'entropia**.

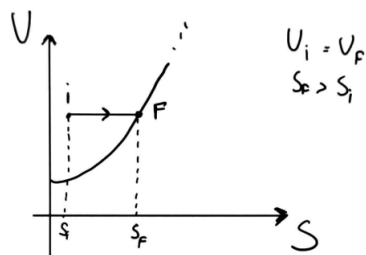


Poichè le moli e il volume del sistema sono costanti, gli stati impossibili sono tali perchè non possono variare le moli e il volume del sistema, e inoltre non possono essere presenti reazioni chimiche o nucleari.

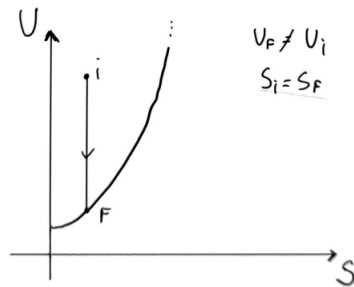
Secondo Principio della Termodinamica

Fra tutti gli stati di un sistema termodinamico esiste un unico stato di equilibrio (per ogni valore di energia interna). E inoltre il valore dell'entropia è massimo per lo stato di equilibrio a parità di energia interna.

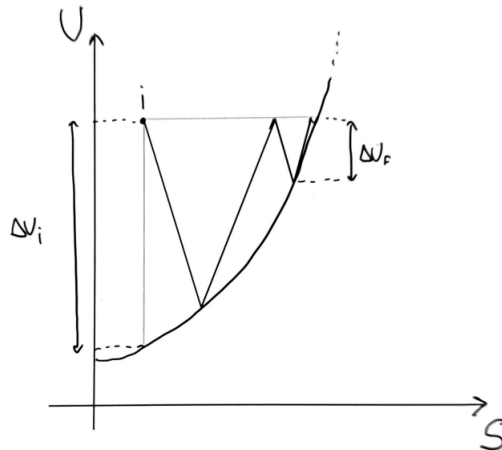
Processo spontaneo Si ha un processo spontaneo quando la variazione di energia interna è nulla, ma l'entropia del sistema aumenta, in quanto il sistema raggiunge un punto di equilibrio.



Processo globalmente reversibile Si ha un processo globalmente reversibile quando durante una trasformazione l'entropia del sistema non varia, anche se il sistema raggiunge uno stato di equilibrio a energia interna inferiore.



Processo non globalmente reversibile Durante le trasformazioni l'entropia aumenta, ma non fino a raggiungere l'equilibrio. Tornando indietro all'energia interna iniziale l'entropia continua ad aumentare. Quindi dopo un certo numero di trasformazioni il sistema raggiunge un punto di equilibrio in cui l'entropia è massima.



L'entropia cresce a all'aumentare dell'irreversibilità della trasformazione, ovvero l'energia utile per essere trasformata in lavoro diminuisce.

Sistema chiuso, rigido e adiabatico, composto da due sottosistemi

Bilancio energetico per un sistema isolato

$$\begin{cases} \Delta U = \sum_{j=1}^k \Delta U_j = 0 \\ \Delta S = \sum_{j=1}^k \Delta S_j + S_{irr} = S_{irr} \geq 0 \end{cases} \quad (3.34)$$

Bilancio energetico per un sistema chiuso

$$\begin{cases} \Delta U = \overleftarrow{Q} - \overrightarrow{L}_{PdV} - \overleftarrow{L}_{isocoro} + \overleftarrow{L}_{ch} + \overleftarrow{L}_{nuc} + \overleftarrow{L}_{nuc} \\ \Delta S = S + S_{irr} \end{cases} \quad (3.35)$$

Dove S è l'entalpia scambiata attraverso il calore (maggiore se il sistema riceve calore, minore se il sistema perde calore) e l'entropia delle irreversibilità è sempre maggiore. Non è detto che la somma sia sempre maggiore o uguale a zero.

Definizione dell'entropia secondo Boltzman Stefan Boltzman definisce l'entropia nel seguente modo:

$$S = k_B \cdot \ln(X_i) \quad (3.36)$$

dove X_i è il numero di microstati accessibili al sistema termodinamico. L'entropia è proporzionale alla temperatura del sistema. Esiste solo un caso in cui l'entropia sia nulla, ovvero a $T = 0K$.

3.8 Equazione di stato dei gas e trasformazioni adiabatiche

Consideriamo un gas messo in collegamento con un recipiente vuoto attraverso una valvola inizialmente chiusa. I due contenitori sono in un serbatoio riempito d'acqua chiuso in un sistema adiabatico. Le equazioni che descrivono il sistema sono

$$\begin{cases} PV = nRT \\ U = U(T) \end{cases} \quad (3.37)$$

Aperta la valvola la variazione di energia interna è nulla, in quanto il sistema è adiabatico e il lavoro è svolto contro il vuoto a pressione nulla. Quindi se l'energia potenziale è costante a temperatura a costante U sarà una funzione della sola temperatura. Le seguenti equazioni valgono per una mole di gas, che sarà trattata come una costante fissa.

$$dU = Tds - PdV \rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \quad (3.38)$$

Per definizione si ha che

$$c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{V=cost} \quad (3.39)$$

Di conseguenza si ha che $\delta Q_V = nc_v dT$, ma **poichè il volume è costante**, la componente del lavoro per espansione è nullo.

$$\frac{P}{T}dV = 0 \quad (3.40)$$

Tornando al primo principio della termodinamica si ha che

$$dU = \delta Q = TdS = nc_v dT \quad (3.41)$$

Inoltre è possibile modificare l'equazione di stato dei gas perfetti (per una mole) a

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{V} \quad (3.42)$$

Quindi poichè per l'equazione 3.38 si ha che

$$dS = \frac{c_v}{T}dT + \frac{R}{V}dV \quad (3.43)$$

Integrando per calcolare ΔS si ha l'equazione in forma specifica

$$\Delta S = Mc_v * \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + MR * \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (3.44)$$

Con pressione e volume Si differenzia l'equazione di stato dei gas perfetti $PdV + VdP = RdT$ si ottiene l'equazione $PdV + VdP = RdT$. Si ha quindi che

$$\frac{PdV + VdP}{Pv = nT} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} \quad (3.45)$$

Si unisce questo risultato con l'equazione 3.43 :

$$\begin{aligned} dS &= c_v\left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P}\right) + R\frac{dV}{V} \\ &= \frac{dV}{V}(c_v + R) + c_v\frac{dP}{P} \\ &= \frac{dV}{V}c_P + c_v\frac{dP}{P} \end{aligned}$$

Integrando si ha

$$\Delta S = Mc_P * \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + Mc_v * \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \quad (3.46)$$

Con pressione e temperatura Sempre dall'equazione di stato in forma differenziale si ottiene $\frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P} + \frac{dT}{T}$. Analogamente a prima si utilizza l'equazione 3.43 :

$$\begin{aligned} dS &= c_V \left(\frac{dT}{T} \right) + R \left(\frac{dT}{T} + R \right) \\ &= \frac{dT}{T} (c_V + R) - R \frac{dP}{P} \end{aligned}$$

Integrando, e scrivendo in forma specifica:

$$\Delta S = M c_P * \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - R M \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \quad (3.47)$$

3.9 Trasformazioni policromiche

Per gas ideali che compiono trasformazioni quasi statiche si sa che

$$(PV)^k = \text{cost} \quad (3.48)$$

dove k è l'indice di policromia ed è definito come

$$k = \frac{c_x - c_p}{c_x - c_v} \quad (3.49)$$

con $c_x = \frac{1}{M} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)$.

- **Adiabatica.** Poichè $\delta Q = 0 \rightarrow c_x = 0$ dunque si ha che $k = 5/2$ per i gas monoatomici, $7/5$ per i biatomici, $4/3$ per i poliatomici.
- **Isobara.** A pressione costante $c_x = c_P \rightarrow k = 0$.
- **Isocora.** A volume costante $c_x = c_V$ quindi $k = -\infty$.
- **Isoterma.** A temperatura costante $c_x \rightarrow +\infty$ quindi $k = 0$.

Capitolo 4

Calcolo Termodinamico

Il calcolo, o **formalismo termodinamico** fornisce gli strumenti necessari per analizzare e studiare i passaggi di stato tra i punti di equilibrio sulle curve di equilibrio.

4.1 Equazione di Eulero

Si consideri un sistema termodinamico A qualsiasi. Il sistema termodinamico avrà una certa energia interna U_A , una certa entropia V_A e un numero di specie chimiche al suo interno N_{iA} . Immaginiamo di suddividere attraverso una **partizione** il sistema chiuso e semplice A in diversi sottoinsiemi λ . Quindi dopo la partizione si avranno λ sistemi tutti in equilibrio fra loro.

E' possibile dunque descrivere lo stato termodinamico di A attraverso la funzione di stato dell'energia interna e la funzione di stato dell'entropia.

$$U_A = (S_A, V_A, N_{iA}) = \lambda U(S, V, N_i) \quad (4.1)$$

$$S_A = (U_A, V_A, N_{iA}) = \lambda S(U, V, N_i) \quad (4.2)$$

dove bisogna tenere presente le seguenti uguaglianze:

$$\begin{aligned} U &= \frac{U_A}{\lambda} \\ S &= \frac{S_A}{\lambda} \\ V &= \frac{V_A}{\lambda} \\ N_i &= \frac{N_{iA}}{\lambda} \end{aligned}$$

In questo caso si dice che il sistema ha omogeneità di $\lambda = 1$. Si può differenziare al primo ordine e poi differenziare al secondo ordine rispetto a λ :

$$diff1 : \left(\frac{\partial U_A}{\partial S_A} \right)_{V_A, N_{iA}} \partial S_A + \left(\frac{\partial U_A}{\partial V_A} \right)_{S_A, N_{iA}} \partial V_A + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_{iA}} \right)_{V_A, S_A} \partial N_{iA} \quad (4.3)$$

$$diff2 : \left(\frac{\partial U_A}{\partial S_A} \right)_{V_A, N_{iA}} \left(\frac{\partial S_A}{\partial \lambda} \right) + \left(\frac{\partial U_A}{\partial V_A} \right)_{S_A, N_{iA}} \left(\frac{\partial V_A}{\partial \lambda} \right) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U_A}{\partial N_{iA}} \right)_{V_A, S_A} \left(\frac{\partial N_{iA}}{\partial \lambda} \right) \quad (4.4)$$

$$= d \frac{\lambda U(S, V, N_i)}{d\lambda} = U(S, V, N_i) \quad (4.5)$$

Si arriva dunque all'**Equazione di Eulero** in forma energetica.

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i \quad (4.6)$$

L'Equazione di Eulero esiste anche in forma entropica, scritta nel seguente modo:

$$S = \frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V + \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} N_i \quad (4.7)$$

L'equazione di Eulero è una relazione tra $n+3$ variabili estensive (energia interna, entropia e volume) e $n+2$ variabili intensive (pressione e temperatura), dove n è il numero di specie chimiche del nostro sistema termodinamico.

4.2 Relazione di Gibbs-Duhem

Per dimostrare la relazione di Gibbs-Duhem si scrivono la relazione di Gibbs e l'equazione di Eulero in forma differenziale.

$$Gibbs : dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$Eulero : dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i d\mu_i N_i$$

Eguagliando le due relazioni si ottiene l'omonima relazione.

Relazione di Gibbs-Duhem

$$SdT - VdP + \sum_i d\mu_i N_i = 0 \quad (4.8)$$

La relazione di Gibbs-Duhem in forma energetica è molto importante, in quanto permette di diminuire le variabili a $n + 2$ estensive e $n + 2$ intensive. Un'altra cosa importante è quella di rendere i differenziali **misurabili**.

4.3 Trasformata di Legèndre

La trasformata di Legèndre permette di trovare relazioni fondamentali i cui valori sono misurabili sperimentalmente, non come $U(S, T, V)$ o $S(U, V, T)$.

Per farlo si prende una funzione $y = y(x)$ e la si trasforma in una nuova funzione con relazione biunivoca. Consideriamo una funzione qualsiasi e prendiamo un punto di coordinate (\hat{x}, \hat{y}) .

Il coefficiente angolare della retta tangente nel punto considerato sarà

$$\xi = \left(\frac{dy}{dx}\right)_{\hat{x}, \hat{y}} \quad (4.9)$$

e denotiamo con η l'angolo della nostra retta tangente rispetto l'asse delle ascisse. Quindi esiste una corrispondenza biunivoca tra dei punti (x, y) della funzione i parametri ξ, η . Costruiamo una funzione del tipo:

$$\eta = \eta(\xi) \quad (4.10)$$

Per ricavare la nostra funzione partiamo da $\hat{y} = \eta + \left(\frac{dy}{dx}\right)\hat{x}$. Poichè noi vogliamo studiare la trasformata di Legèndre nel grafico energia interna-entropia, la funzione iniziale darà del tipo $y = ax^2 + b$. Poichè ξ è il coefficiente angolare, per definizione avremo che $\xi = 2ax$ al variare di x .

$$y = ax^2 + b, \quad x = \frac{\xi}{2a}$$

$$y = \frac{\xi^2}{4a} + b$$

Partendo dal fatto che $\hat{y} = \eta + \left(\frac{dy}{dx}\right)\hat{x}$, avremo che

$$\begin{aligned}\eta &= \hat{y} - \left(\frac{dy}{dx}\right)\hat{x} \\ \eta &= \frac{\xi^2}{4a} + b - \xi \cdot \frac{\xi}{2a} \\ \eta &= b - \frac{\xi^2}{4a}\end{aligned}$$

Energia Libera di Helmholtz Grazie alla trasformata di Legendre per un sistema termodinamico chiuso, in cui N_i non è presente come variabile indipendente le relazioni fondamentali sono $U = U(S, V)$ e $S = S(U, V)$.

Quindi è possibile definire una nuova funzione di stato, chiamata **Energia libera di Helmholtz** tale per cui

Energia Libera di Helmholtz

$$U = U(S, V) \rightarrow F = F\left(\frac{\partial U}{\partial S}, V\right) = F(T, V) \quad (4.11)$$

ovvero $F = F(T, V)$.

Inoltre grazie alla dimostrazione matematica si osserva che la funzione trasformata diventa del tipo

$$(nuova\ funzione) = (funzione\ originale) - (nuova\ variabile) \cdot (variabile\ originale)$$

L'energia libera di Helmholtz in forma differenziale diventa

$$\begin{aligned}F &= U - TS \\ dF &= dU - TdS - SdT \\ &= TdS - PdV - TdS - SdT \\ &= -PdV - SdT\end{aligned}$$

Quindi possiamo cambiare le variabili delle funzioni di stato a nostro piacimento, introducendo nuove funzioni.

L'energia di Helmholtz è utile **per trasformazioni isoterme**, in quanto $dT = 0$ e di conseguenza

$$dF = -PdV = -\delta \overleftarrow{L} = -\delta \overrightarrow{Q}$$

4.4 Entalpia

L'**entalpia** è una grandezza fisica che compare in seguito ad una trasformata di Legendre.

Entalpia

$$U = U(S, V) \rightarrow H = H\left(S, \frac{\partial U}{\partial V}\right) = H(S, P) \quad (4.12)$$

ovvero $H = U - (-P)V$, in quanto $\frac{\partial U}{\partial V} = -P$.

In forma differenziale si ha

$$\begin{aligned} dH &= TdS - PdV + PdV + VdP \\ dH &= TdS + VdP \end{aligned}$$

In particolare si sottolinea che per **trasformazioni isobare** $dP = 0$, quindi si ha

$$dH = TdS = \delta \vec{Q} \quad (4.13)$$

4.5 Energia Libera di Gibbs

L'energia libera di Gibbs è una grandezza ricavata usando la trasformata di Legendre due volte.

Energia Libera di Gibbs

$$U = U(S, V) \rightarrow G = G\left(\frac{\partial U}{\partial S}, \frac{\partial U}{\partial V}\right) = G(T, P) \quad (4.14)$$

ovvero $G = U - TS + PV = H - TS$, in quanto $H = U + PV$.

In forma differenziale si ha che

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT \\ &= VdP + TdS - TdS - SdT \\ &= VdP - SdT \end{aligned}$$

Di conseguenza per i processi **isotermo-barici** $dG = 0$, ovvero $G = \text{cost.}$

4.6 Relazioni di Maxwell

Teorema 1 (Teorema di Schwarz). *Il Teorema di Schwarz afferma che se una funzione è di classe C^2 la matrice hessiana è simmetrica in ogni punto del dominio, in particolare si ha che*

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (4.15)$$

Ai fini della termodinamica questo teorema ci dice che per raggiungere uno stato termodinamico in equilibrio i percorsi che possono scegliere sono equivalenti. I seguenti enunciati valgono per un sistema chiuso non reagente, con $dN_i = 0$ cioè $N_i = \text{cost.}$

4.6.1 I Relazione di Maxwell

Per il Teorema di Schwarz si ha che

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \quad (4.16)$$

ovvero

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (4.17)$$

La relazione di Maxwell può essere trovata anche dal differenziale della funzione attraverso la regola della catena.

$$dU = T dS - P dV \quad (4.18)$$

in cui T è differenziato da dV e successivamente $-P$ da dS .

4.6.2 II Relazione di Maxwell

Per l'energia libera di Helmholtz si ha che

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad (4.19)$$

Poichè $dF = -P dV - S dT$ si ha che

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (4.20)$$

4.6.3 III Relazione di Maxwell

Sia $H = (S, P)$ allora per il teorema di Schwarz si ha che

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \quad (4.21)$$

Poichè $dH = TdS + VdP$ si ha che

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (4.22)$$

4.6.4 IV Relazione di Maxwell

Sia $G = G(T, P)$ allora per il teorema di Schwarz si ha che

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \quad (4.23)$$

Poichè $dG = VdP - SdT$ si ha che

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (4.24)$$

4.7 Proprietà della matrice Jacobiana

Date due funzioni a due variabili $u(x, y)$, $v(x, y)$ la matrice Jacobiana sarà così formata:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{bmatrix} \quad (4.25)$$

Sono elencate alcune proprietà:

1.

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{1}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}}$$

2.

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(r, s)} \cdot \frac{\partial(r, s)}{\partial(x, y)}$$

3.

$$\begin{aligned}\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} &= -\frac{\partial(v, vu)}{\partial(x, y)} \\ &= -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)} \\ &= \frac{\partial(v, u)}{\partial(y, x)}\end{aligned}$$

4.

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y$$

Capitolo 5

Trasformazioni termodinamiche

5.1 Processi politropici

Consideriamo un sistema adiabatico, con pareti rigide, ed è chiuso e semplice. All'interno del sistema è presente una quantità di materia espressa in massa o moli. Poichè il contenitore è rigido il volume costante. Di conseguenza definiamo il c_v .

$$c_v = \frac{1}{M} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

Poichè sappiamo per la relazione di Gibbs che

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV, dV = 0 \\ dU &= TdS = \delta Q \\ &\rightarrow c_v * \frac{1}{M} \left(\frac{TdS}{dT} \right) \end{aligned}$$

Di conseguenza possiamo riscrivere l'uguaglianza come

$$dS = Mc_v * \frac{dT}{T} \quad (5.1)$$

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 dS = Mc_v * \frac{dT}{T} = Mc_v * \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (5.2)$$

In modo analogo

$$\Delta U_{12} = \int_1^2 dU = Mc_v * (T_2 - T_1) \quad (5.3)$$

Per trasformazioni politropiche in cui $c_x = c_v$ e $n \rightarrow \infty$ si ha che

$$\frac{dT}{dS} \propto \frac{1}{c_v} \quad (5.4)$$

Se invece consideriamo un sistema cilindro pistone con pareti adiabatiche, si avrà un

$$c_p^* = \frac{1}{M} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P \quad (5.5)$$

utilizzando l'entalpia in forma differenziale, ricordando che la trasformazione è isobara

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP, \quad dP = 0 \\ dH &= TdS = \delta \vec{Q} \\ \rightarrow c_p^* &= \frac{1}{M} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \end{aligned}$$

di conseguenza si avrà $dH = Mc_p^* dT$, integrando $\Delta H = Mc_p^* \Delta T$. Possiamo anche definire l'entropia a partire dall'entalpia:

$$\begin{aligned} c_p^* &= \frac{1}{M} T \left(\frac{dS}{dT} \right)_P \\ dS &= Mc_p^* \frac{dT}{T} \\ \rightarrow \Delta S &= Mc_p^* \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \end{aligned}$$

e si osserva che $\frac{dT}{dS} \propto \frac{1}{c_p}$.

5.2 Coefficiente di dilatazione

Il coefficiente di dilatazione termica mette in relazione la variazione di volume con la variazione di temperatura.

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P [K^{-1}] \quad (5.6)$$

Con $v^* = \rho^{-1}$ allora

$$\alpha_P = \rho \left(\frac{\partial \rho^{-1}}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (5.7)$$

Quindi si ha che $\alpha_P = \alpha_P(P, T)$. Per i gas ideali si ha che

$$\begin{aligned}\alpha_P &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad PV = nRT \\ \alpha_P &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{P} \right)}{\partial T} \right) \\ &= \frac{1}{T}\end{aligned}$$

5.3 Serbatoio termico

Si definisce **serbatoio termico un sistema termodinamico che rimane a temperatura costante anche quando questo riceve quantità finite di energia sotto forma di calore.**

Un esempio di serbatoio termico è il mare. In laboratorio i serbatoi termici si costruiscono quando due fasi della stessa sostanza sono in equilibrio. Per esempio l'acqua liquida in equilibrio con il suo vapore alla pressione atmosferica ha una temperatura di 100 gradi celsius. Per costruire un serbatoio termico a 0, 16K può essere costruito mettendo in equilibrio acqua, ghiaccio e vapore a pressione atmosferica.

Per definizione i serbatoi termici hanno una temperatura costante, quindi poichè la temperatura è definita come $\frac{\partial U}{\partial S} = T = \text{cost}$ nel piano U su S sarà presente una retta con pendenza costante.

Applicando la trasformata di Legendre si osserva che tutti i punti della retta hanno lo stesso coefficiente angolare e lo stesso angolo della retta tangente. Quindi la trasformata di Legendre restituisce un unico punto, quindi ha poca applicazione.

5.4 Processo isotermico reversibile

Si consideri un serbatoio termico a temperatura costante. All'interno del serbatoio è presente un sistema cilindro-pistone con pareti sottili non adiabatiche. Al sistema termodinamico sono collegati un manometro e una temperatura.

Si possono misurare la differenza di volume dV , il lavoro infinitesimo δL , il calore scambiato δQ e la differenza di pressione dP .

Durante la variazione di volume viene scambiato del calore e del lavoro. La trasformazione è quasi statica, dunque si ha una successione di stati di equilibrio.

Coefficiente di comprimibilità termica Per studiare questa trasformazione si deve introdurre il **coefficiente di comprimibilità termica**, definito al seguente modo:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T \quad (5.8)$$

Il coefficiente di comprimibilità isoterma esprime la variazione di volume rispetto alla pressione per unità di volume a temperatura costante. Il coefficiente di comprimibilità è una funzione della pressione e temperatura $k_T = k_T(P, V)$.

Applicazione su gas ideali Per i gas ideali vale l'equazione di stato dei gas perfetti $PV = nRT$, in particolare:

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (5.9)$$

Sostituiamo dunque il volume nella definizione del coefficiente di comprimibilità 5.8 :

$$k_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T \quad (5.10)$$

$$= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{P} \right)}{\partial P} \right)_T \quad (5.11)$$

$$= -\frac{1}{V} \left(\frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{1}{P} \quad (5.12)$$

Da ricordarsi è che per i **gas ideali**

$$k_T = \frac{1}{P} \quad (5.13)$$

5.4.1 Variazione di temperatura nella trasformazione isoterma

Si parte dal coefficiente di dilatazione e dal coefficiente di comprimibilità generali. In particolare si ha che

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (5.14)$$

$$k_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (5.15)$$

Quindi dividendo i due coefficienti si ottengono le seguenti uguaglianze:

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_P}{k_T} &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \\ &= - \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} \\ &= \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

Denotiamo l'ultimo risultato che servirà in seguito più volte.

$$\frac{\alpha_P}{k_T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (5.16)$$

Si utilizza ora la seconda relazione di Maxwell 4.20 si ha che

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (5.17)$$

Tuttavia è anche vero che

$$V \cdot \alpha_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (5.18)$$

Di conseguenza possiamo scrivere la seguente eguaglianza unendo le relazioni 5.16 e 5.18

$$\frac{\alpha_P}{k_T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (5.19)$$

Ricordando che il processo è isoterma e definendo la temperatura come funzione della pressione e del volume $T = T(P, V)$:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP = 0 \quad (5.20)$$

Il differenziale è nullo in quanto il processo è isoterma. Si nota che nel differenziale della temperatura compaiono due differenziali che sono presenti

in 5.16 e 5.18. Quindi possiamo riscrivere il differenziale della temperatura come:

$$dT = \frac{k_T}{\alpha_P} dP + \frac{1}{V\alpha_P} dV = 0 \quad (5.21)$$

Si esplicita quindi il differenziale della pressione:

$$dP = -\frac{1}{V\alpha_P} dV \cdot \frac{\alpha_P}{K_T} = -\frac{1}{k_T} \frac{dV}{V} \quad (5.22)$$

Applicazione sui gas ideali Ricordando le relazioni $k_T = \frac{1}{P}$ e $\alpha_P = \frac{1}{T}$. Quindi il rapporto $\frac{\alpha_P}{k_T} = \frac{P}{T}$ e $V\alpha_P = \frac{V}{T}$. Il differenziale della temperatura quindi diventa

$$dT = \frac{k_T}{\alpha_P} dP + \frac{1}{V\alpha_P} dV = 0 \quad (5.23)$$

$$= \frac{T}{P} dP + \frac{T}{V} dV = 0 \quad (5.24)$$

Integrando si ha che $\int \frac{dP}{P} + \int \frac{dV}{V} = \text{cost}$ e dunque

$$\ln(P) + \ln(V) = \text{cost} \quad (5.25)$$

$$\ln(P \cdot V) = \text{cost} \quad (5.26)$$

$$P \cdot V = \text{cost} \quad (5.27)$$

In particolare l'equazione 5.27 è la **Legge di Boyle** per i gas ideali.

5.4.2 Variazione di energia interna

Definiamo l'energia interna del nostro sistema come funzione della pressione e della temperatura. $U = U(P, T)$. Quindi il differenziale dell'energia interna come

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT \quad (5.28)$$

Poichè il processo è isotermico allora il differenziale della temperatura è nullo $dT = 0$. L'energia interna dipenderà solamente dalla variazione di pressione:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \quad (5.29)$$

Attraverso la relazione di Gibbs eguagliamo i differenziali dell'energia interna

$$dU = TdS - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \quad (5.30)$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (5.31)$$

Possiamo dunque utilizzare le relazioni 5.18 e $V \cdot k_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$. Quindi riscriviamo il differenziale dell'energia interna come

$$\begin{aligned} du &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP = -TV \cdot \alpha_P dP + PV \cdot k_T dP \\ dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = V \cdot (-T\alpha_P + Pk_T) \end{aligned}$$

Applicazione sui gas ideali Per i gas ideali si ha che $k_T = \frac{1}{P}$ e $\alpha_P = \frac{1}{T}$. Quindi si ha che

$$dU = V(-1 + 1) = 0 \quad (5.32)$$

5.4.3 Variazione di entropia

Definiamo l'entropia come funzione della sola pressione e temperatura: $S = S(P, T)$. Quindi definiamo il differenziale della temperatura:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT$$

Poichè la trasformazione è isoterma, $dT = 0$, quindi

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = -V \cdot \alpha_P dP \quad (5.33)$$

Applicazione sui gas ideali Per i gas ideali avremo che

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = -V \cdot \alpha_P dP = -\frac{V}{T} dP = -\frac{nR}{P} dP \quad (5.34)$$

Integrando si può trovare la variazione di entropia

$$\Delta S_{12} = -nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1}\right) = nR \ln \left(\frac{P_1}{P_2}\right) \quad (5.35)$$

5.5 Relazione di Mayer generalizzata

In precedenza abbiamo definito il c_v di una sostanza come

$$c_v = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V \quad (5.36)$$

Abbiamo omissso la dicitura $\frac{1}{n}$ per alleggerire la notazione, considerando il tutto per una mole di sostanza. Poichè $\delta Q = TdS$ possiamo riscrivere il calore specifico come

$$\begin{aligned} c_v &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ &= T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \cdot \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, P)} \\ &= T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} \cdot \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \\ &= T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \cdot \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} \end{aligned}$$

poichè $k_T = -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_T$ possiamo sostituirlo dentro l'ultima equazione.

$$c_v = -\frac{1}{V k_T} T \cdot \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} \quad (5.37)$$

Dobbiamo ora trovare dei termini sostitutivi a $\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)}$. Per farlo dobbiamo scrivere la matrice Jacobiana.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} &= \det \begin{bmatrix} (\frac{\partial S}{\partial T})_P & (\frac{\partial S}{\partial P})_T \\ (\frac{\partial V}{\partial T})_P & (\frac{\partial V}{\partial P})_T \end{bmatrix} \\ &= \frac{T}{T} \cdot (\frac{\partial S}{\partial T})_P (\frac{\partial V}{\partial P})_T - (\frac{\partial S}{\partial P})_T (\frac{\partial V}{\partial T})_P \end{aligned}$$

Ora calma e sangue freddo. Semplifichiamo i componenti dell'ultima equazione uno per uno.

1.

$$T \cdot (\frac{\partial S}{\partial T})_P = (\frac{\delta Q}{\partial T})_P = c_P$$

2.

$$(\frac{\partial V}{\partial P})_T = -V k_T$$

3. Per la terza relazione di Maxwell 4.22

$$(\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P \quad (5.38)$$

4.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\alpha_P$$

Quindi sostituiamo dentro l'equazione originaria

$$\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} = \frac{1}{T}c_P(-Vk_T) + V^2\alpha_P^2 \quad (5.39)$$

$$= -\frac{c_P}{T}Vk_T + V^2\alpha_P^2 \quad (5.40)$$

Torniamo all'equazione 5.37. Possiamo continuare l'equazione.

$$c_V = -\frac{1}{Vk_T}T \cdot \left(-\frac{c_P}{T}Vk_T + V^2\alpha_P^2\right) \quad (5.41)$$

Semplificando si ottiene la **relazione di Mayer generalizzata per tutte le sostanze**:

$$c_v = c_P - \frac{TV\alpha_P^2}{k_T} \quad (5.42)$$

Applicazione per i gas ideali Per i gas ideali avremo che $k_T = \frac{1}{P}$ e $\alpha_P = \frac{1}{T}$, quindi sostituendo nella relazione di Mayer generalizzata si ha:

$$c_V = c_P - R \quad (5.43)$$

5.6 Processo adiabatico reversibile

Consideriamo un sistema cilindro-pistone con pareti adiabatiche a cui sono collegati un manometro e un termometro. Grazie al pistone può essere trasmesso lavoro al sistema, e poichè le pareti sono adiabatiche il calore non può essere trasmesso. In particolare $dS = 0$.

Definiamo l'entropia come funzione della pressione e della temperatura. Il suo differenziale sarà

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV \quad (5.44)$$

Utilizziamo dunque la prima 4.17 e la terza 4.22 relazione di Maxwell. In particolare la derivata $-(\frac{\partial V}{\partial T})_S$ della prima relazione di Maxwell può essere

riscritta attraverso le proprietà della matrice Jacobiana.

$$\begin{aligned}
 -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S &= \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, T)} \\
 &= -\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, S)} \\
 &= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T\right] \\
 &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \cdot \frac{T}{T}
 \end{aligned}$$

Quindi notiamo che $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V T = c_V$ e $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \frac{k_T}{\alpha_P}$. Quindi si ha che

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = \frac{c_V}{T} \frac{k_T}{\alpha_P} \quad (5.45)$$

Per quanto riguarda alla seconda derivata nell'equazione 5.44 possiamo scrivere

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S &= \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} \cdot \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, T)} \\
 &= \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} \cdot \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, S)} \\
 &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \cdot \left(-\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \cdot \frac{T}{T} \\
 &= \frac{c_P}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\
 &= \frac{c_P}{T} \cdot \frac{1}{V \cdot \alpha_P}
 \end{aligned}$$

Abbiamo utilizzato la quarta relazione di Maxwell 4.24 per sostituire $\left(-\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T$ con $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$.

Ritorniamo ora alla nostra equazione di partenza, il differenziale dell'entropia 5.44:

$$\left(\frac{c_V}{T} \frac{k_T}{\alpha_P}\right) dP + \left(\frac{c_P}{T} \cdot \frac{1}{V \cdot \alpha_P}\right) dV = 0 \quad (5.46)$$

$$c_V k_T dP + c_P \frac{dV}{V} = 0 \quad (5.47)$$

Dall'ultima equazione possiamo integrare per trovare la variazione di pressione rispetto al volume.

$$\Delta P_{12} = \frac{c_P}{c_V k_T} \ln\left(\frac{V_1}{V_f}\right) \quad (5.48)$$

Applicazione sui gas ideali per i gas ideali c_P e c_V sono costanti, e sappiamo che $k_T = \frac{1}{P}$ mentre $\frac{c_P}{c_V} = \gamma$. Quindi si ha che

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad (5.49)$$

$$\rightarrow PV^\gamma = 0 \quad (5.50)$$

Nel piano PV le trasformazioni adiabatiche sono più pendenti delle trasformazioni isoterme.

5.7 Processo isoenergetico

Consideriamo un sistema termodinamico. Il sistema compie un processo isoenergetico. Dunque il primo principio della termodinamica in forma differenziale sarà

$$dU = \delta Q - \delta L_{PdV} \quad (5.51)$$

Consideriamo la temperatura funzione dell'energia interna e del volume $T = T(u, v)$. Differenzio la temperatura.

$$\begin{aligned} dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U dV \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U dV \\ &= \frac{\partial(T, U)}{\partial(V, U)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, T)} dV \\ &= - \frac{\frac{\partial(U, T)}{\partial(V, T)}}{\frac{\partial(U, V)}{\partial(T, V)}} \\ &= - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} \end{aligned}$$

Poichè il differenziale dell'energia interna è $dU = TdS - PdV$, lo sostituiamo dentro l'ultima uguaglianza.

$$\begin{aligned} dT &= - \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial V} \right)_T}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_V} \\ &= \frac{P - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} \end{aligned}$$

Applichiamo la seconda relazione di Maxwell e si ha

$$\begin{aligned} dT &= \frac{P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{c_V} \\ &= \frac{P - T \frac{\alpha_P}{k_T}}{c_V} \end{aligned}$$

Quindi per una qualsiasi sostanza si ha che il differenziale della temperatura equivale a

$$dT = \frac{P - T \frac{\alpha_P}{k_T}}{c_V} \quad (5.52)$$

dove α_P , k_T e c_V sono funzioni della temperatura. Per i gas perfetti, si ha che

$$dT = \frac{P - T \frac{P}{T}}{c_V} = 0 \quad (5.53)$$

Quindi se $\Delta U = 0$ anche $\Delta T = 0$.

5.8 Processo isoentalpico

Si ha un sistema termodinamico composto da pareti adiabatiche. In messo al sistema è presente una parete porosa e una lastra metallica che separa il sistema in due scompartimenti, che hanno pressioni e temperature differenti, rispettivamente P_1, V_1 e P_2, V_2 . Rimuovendo la barriera metalli. Le pressioni degli scompartimenti sono stabilizzate da dei pistoncini.

Togliendo la barriera metallica la parete porosa fa spostare un quantitativo di gas nello scompartimento con pressione più bassa P_2 . Mentre il gas si sposta i pistoncini cambiano posizione in modo da tenere costanti le pressioni.

Il lavoro sul primo compartimento sarà $L_1 = \int_{V_1}^0 P_1 dV = -P_1 V_1 = -P_1 V_1$. Il lavoro sul secondo compartimento sarà $L_2 = \int_0^{V_2} P_2 dV = P_2 V_2$, in quanto le pressioni rimangono costanti nel tempo. Poichè il sistema è adiabatico inoltre $\delta Q = 0$. Quindi si ha che

$$\Delta U = -L_{tot} = -P_2 V_2 + P_1 V_1 \quad (5.54)$$

In particolare si ha $U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$, ovvero **l'entalpia finale equivale all'entalpia iniziale**.

Valvola di laminazione isoentalpica Le trasformazioni isoentalpiche possono essere effettuate attraverso una valvola di laminazione isoentalpica. Lo scopo della valvola è di rendere l'entalpia finale e iniziale uguale nonostante la trasformazione irreversibile.

Coefficiente di Joule-Thomson Il coefficiente di Joule-Thomson $\delta = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$.

$$\begin{aligned}\delta &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \\ &= \frac{\partial(T, H)}{\partial(P, H)} \cdot \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, P)} \\ &= -\frac{\partial(T, H)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, P)} \\ &= -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P\end{aligned}$$

Poichè l'entalpia $H = U + PV$, in forma differenziale

$$\begin{aligned}dH &= TdS - PdV + PdV + VdP \\ &= TdS + VdP\end{aligned}$$

Sostituendo dentro il coefficiente di Joule Thomson

$$\begin{aligned}& -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} \\ &= -\frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_T}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P} \\ &= -\frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}\end{aligned}$$

Tra la penultima ed ultima uguaglianza si utilizza la quarta relazione di Maxwell. Quindi infine il coefficiente di Joule Thomson è

$$\delta = \frac{TV\alpha_P - V}{c_P} \quad (5.55)$$

Per i gas ideali sostituendo α_P si ha che $\delta = 0$. Per tutte le altre sostanze δ è funzione di P e T .

Il coefficiente di Thomson è utile nel piano cartesiano TP per le trasformazioni isoentalpiche. La curva di inversione è il luogo dei punti in cui $\delta = 0$. I gas ideali sono rette parallele all'asse della pressione ($\delta = \text{cost}$). I fluidi frigoriferi sono i fluidi con pendenza crescente a sinistra della curva di inversione. Per i fluidi frigoriferi $\delta > 0$, per i gas a destra il coefficiente di Joule-Thomson è $\delta < 0$. La curva di inversione è un luogo matematico, non ha alcuna corrispondenza fisica. I gas ideali sono tali ad alte temperature e a basse pressioni.

Capitolo 6

Sostanze pure

Una sostanza pura è un sistema termodinamico in cui **la composizione chimica non varia**. Una sostanza pura non è necessariamente composta da un unico elemento chimico, basta che la composizione chimica sia omogenea. Per esempio l'aria è una sostanza pura, nonostante sia una miscela di gas. Acqua liquida e vapore assieme non sono una sostanza pura.

Le fasi di una sostanza pura sono caratterizzate **dalla stessa struttura molecolare omogenea e distinta dalle altre fasi**. Per esempio l'acqua ha ben sette fasi diverse (il ghiaccio del freezer è diverso dal ghiaccio ad alte pressioni nei ghiacciai).

Gli stati di aggregazione della materia sono liquido, aeriforme e solido. Spesso gli stati di aggregazione coincidono con una fase (solo se il sistema termodinamico è semplice e semplificato).

Ogni stato termodinamico è caratterizzato da un'energia interna **latente e sensibile**. L'energia interna latente si presenta nei passaggi di stato ed è legata ai legami tra le molecole. L'energia interna sensibile è legata all'energia cinetica delle singole particelle. Il movimento delle particelle è rotazionale, traslazionale e vibrazionale.

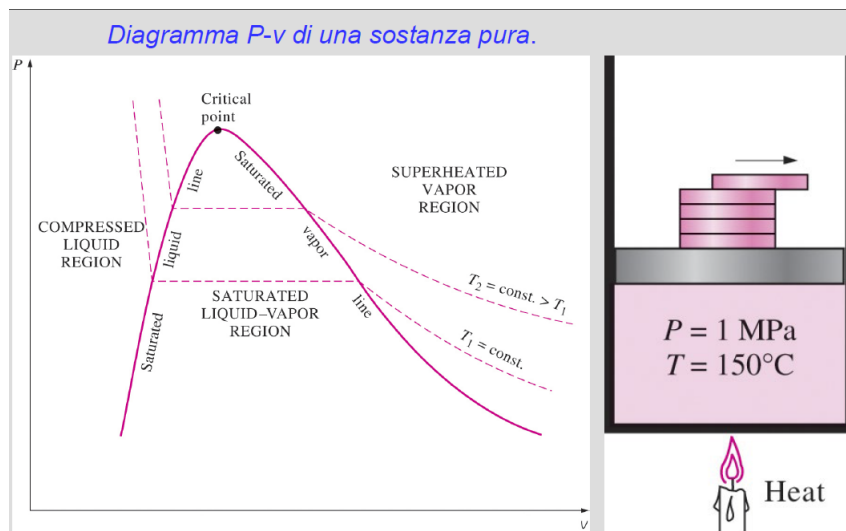
6.1 Passaggi di stato

Consideriamo un sistema cilindro-pistone a temperatura ambiente e pressione atmosferica. Al contorno passa del calore positivo, quindi il sistema si riscalda. Ad cento gradi il liquido (acqua) non aumenta la sua temperatura. In questo momento aumenta l'energia interna latente e il liquido diventa ae-

riforme.

Se aumentiamo la pressione del sistema il vapore ritorna liquido e per portare ad ebollizione l'acqua la temperatura dovrà essere maggiore di cento gradi. Questa temperatura è detta **temperatura di saturazione**. E' presente una relazione biunivoca tra la pressione e la temperatura di ebollizione. Molto utile è il grafico nel piano temperatura e volume, in cui sono presenti **la curva limite inferiore del liquido saturo e la curva limite del vapore saturo**. Al culmine del grafico si ha il **punto critico**. Tra le due curve sono presenti le miscele in cui coesistono liquido e vapore. A sinistra c'è la zona dei liquidi raffreddati e a destra i vapori surriscaldati.

Calore latente Il calore latente è il calore che entra in gioco durante i passaggi di stato di una sostanza pura. Immaginiamo di avere un sistema cilindro pistone contenete acqua a 100 gradi centigradi. Sopra il pistone sono presenti dei pesi che applicano una certa pressione al sistema. Dopo un certo numero di pesi tolti si osserva che l'acqua inizia a diventare vapore ad una certa pressione. Dunque è possibile tracciare un diagramma pressione-volume massico in cui sono disegnate delle curve isoterme che rappresentano la trasformazione descritta.

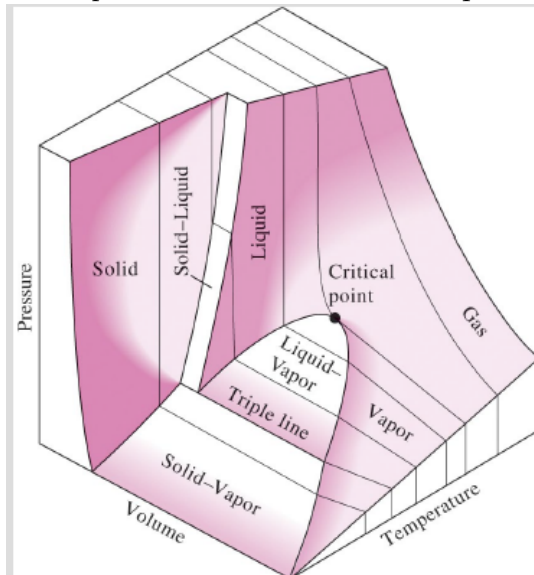


Anche in questo diagramma è possibile evidenziare i vapori surriscaldati, le miscele e i **liquidi compressi sotto-raffreddati**. La regione a sinistra è detta dei liquidi compressi perchè si parte da alte temperatura. La curva è isoterma in quanto la temperatura rimane costante. In questo diagramma si evidenzia come il **punto critico** rappresenti un **sistema termodinamico ben definito** in quando in quel punto possono essere presenti un'unica

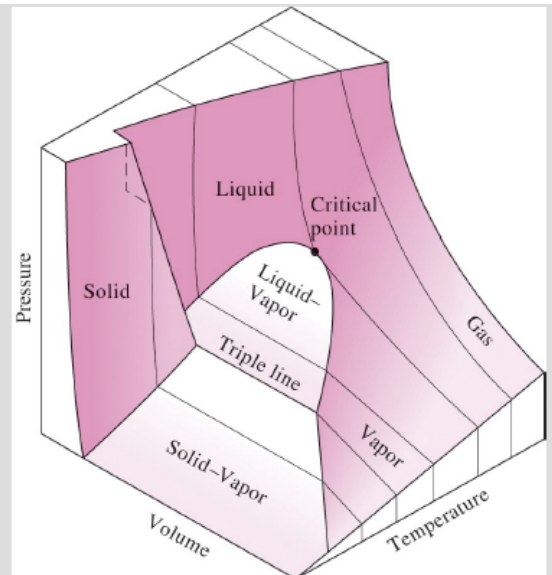
pressione ed un'unica temperatura (che sono di saturazione e quindi in corrispondenza biunivoca). Il calore latente nel punto critico è nullo in quanto non c'è distinzione tra liquido e vapore.

6.2 Diagrammi delle sostanze pure

Superficie $p-v-T$ Lo stato di un sistema semplice è individuato da due proprietà indipendenti. Dato che una funzione in due variabili rappresenta una superficie nello spazio. In particolare per i sistemi termodinamici è possibile creare una superficie utilizzando come variabili T e v , mentre la pressione p è scelta come variabile dipendente.



Superficie $P-v-T$ di una sostanza che solidificando si contrae.



Superficie $P-v-T$ di una sostanza che solidificando si espande (acqua).

Ogni punto del sistema rappresenta uno stato di equilibrio. Attraverso le proiezioni di questo diagramma è possibile ricavare il diagramma $P-T$, $T-v$ e $P-v$.

Diagramma $T-s$ Il diagramma temperatura-volume massico equivale al diagramma temperatura-entropia specifica, ed è esplicativo per quanto riguarda il calore latente. Innanzitutto i due diagrammi sono identici perchè l'entropia è proporzionale al braccio della miscela.

Presa una curva di trasformazione isobara (alla pressione di saturazione) allora poichè si ha che $dQ = TdS$, il calore scambiato durante il passaggio di stato equivale all'area sottesa dal braccio della miscela.

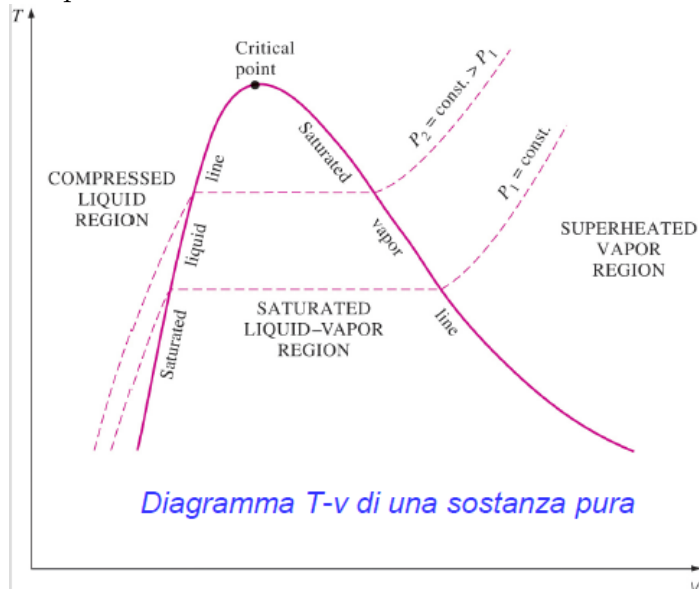
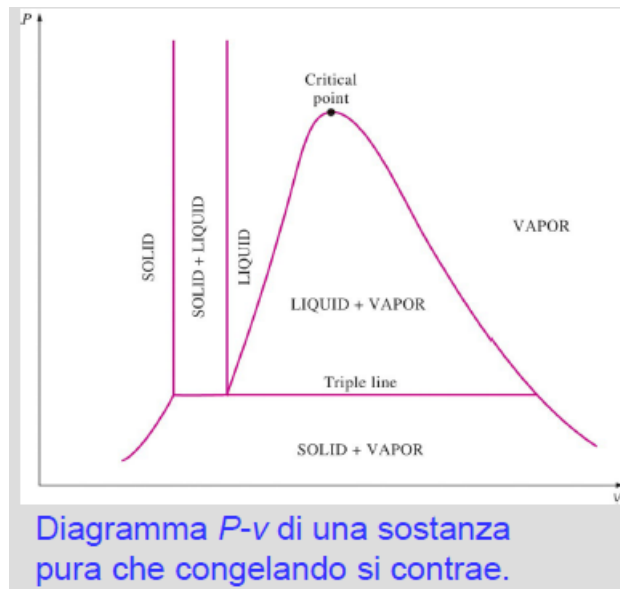


Diagramma P-v con la fase solida E' possibile completare il diagramma $P - v$ aggiungendo anche la fase solida di una sostanza pura. Nel nuovo diagramma è evidenziato il **punto triplo**, che equivale alla coesistenza di tre stati di aggregazione. A differenza del punto critico, il punto triplo **non rappresenta uno stato termodinamico singolo**, poichè le singole quantità di volume delle fasi può cambiare.



Per le sostanze che congelando si espandono come l'acqua, il diagramma $P-v$ sarà del tipo

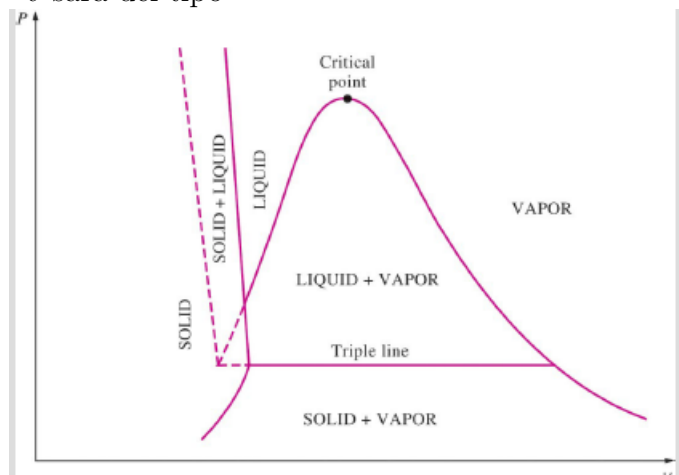
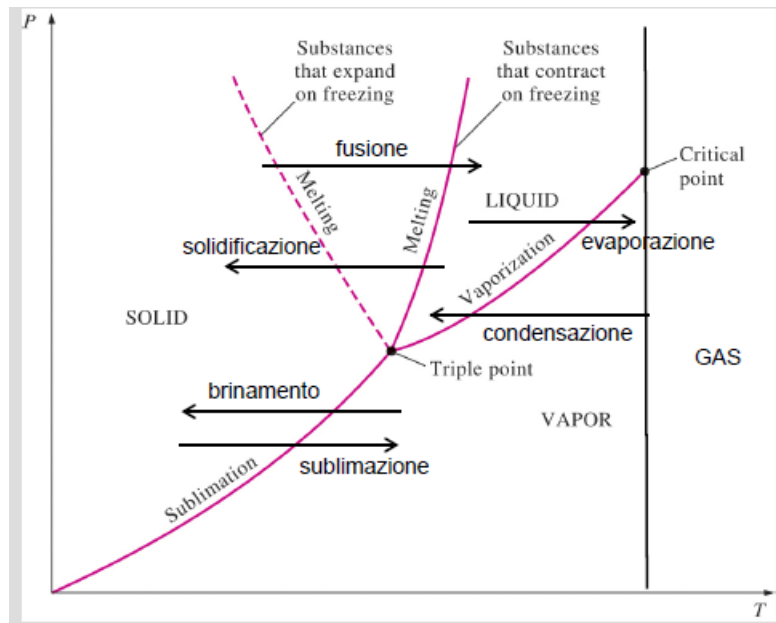
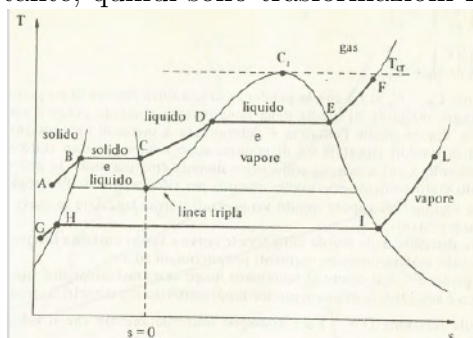


Diagramma pressione-temperatura Nel diagramma pressione e temperatura sono evidenziate le regioni della fase solida, la regione della fase liquida e la regione del vapore. Il punto critico è il punto più estremo a destra, e il punto triplo è il punto in cui coesistono tutte e tre le fasi.



La differenza tra **gas** e **vapore** è il fatto che un gas **non può essere liquefatto mediante una compressione isoterma**, il vapore sì.

Diagramma T-S di una sostanza pura Nel punto triplo si assume nulla l'entropia e anche l'entalpia. Nella zona dei solidi e dei liquidi le trasformazioni comportano un volume costante, quindi sono **isocore**. Invece per le trasformazioni nei vapori saturi la pressione è quella di saturazione e rimane costante, quindi sono trasformazioni **isobare**.



Quindi per determinare il coefficiente angolare delle trasformazioni possiamo derivare a volume costante per le isocore e a pressione costante per le isobare:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{c_V}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{c_P}$$

Poichè $c_P > c_V$ la pendenza dell'isocora è sempre maggiore nell'isobara. che passa per il medesimo punto. Il calore scambiato durante la trasformazione sarà

$$Q = \int T(S) dS \quad (6.1)$$

Per una trasformazione **isotermobarica** il calore sarà pari alla variazione di entalpia. Questo perchè $dH = TdS + VdP$. Essendo la pressione costante il differenziale della pressione è nullo, quindi $dH = TdS$.

6.3 Regola della leva

La regola della leva è utilizzata per calcolare la composizione delle miscele sature. Data una miscela contenente liquido e vapore saturo allora il volume totale sarà

$$V = V_{ls} + V_{vs} \quad (6.2)$$

E' possibile scrivere la stessa relazione con il volume massico

$$\frac{Mv^*}{M} = \frac{V_{ls}}{M}v_{ls}^* + \frac{M_{vs}}{M}v_{vs}^* \quad (6.3)$$

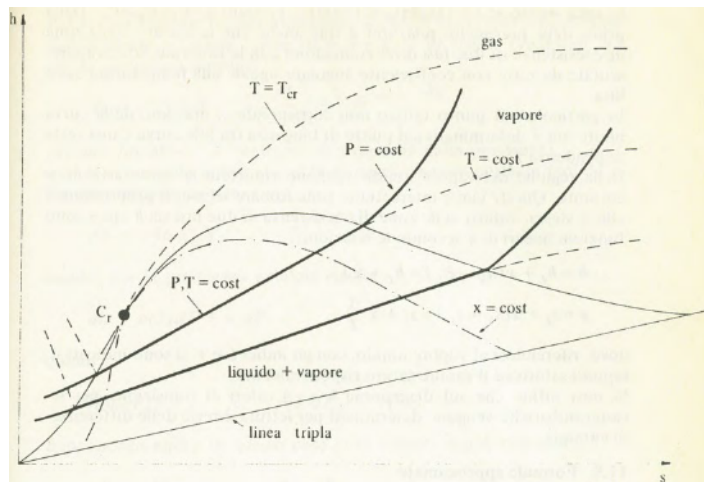
Denotiamo con X il **titolo di vapore** con $X = \frac{M_{vs}}{M}$. E' vero anche scrivere $M_{ls} = M - M_{vs}$. Quindi si ha

$$\frac{M - M_{vs}}{M}v_{ls}^* + Xv_{vs}^* = v^* \quad (6.4)$$

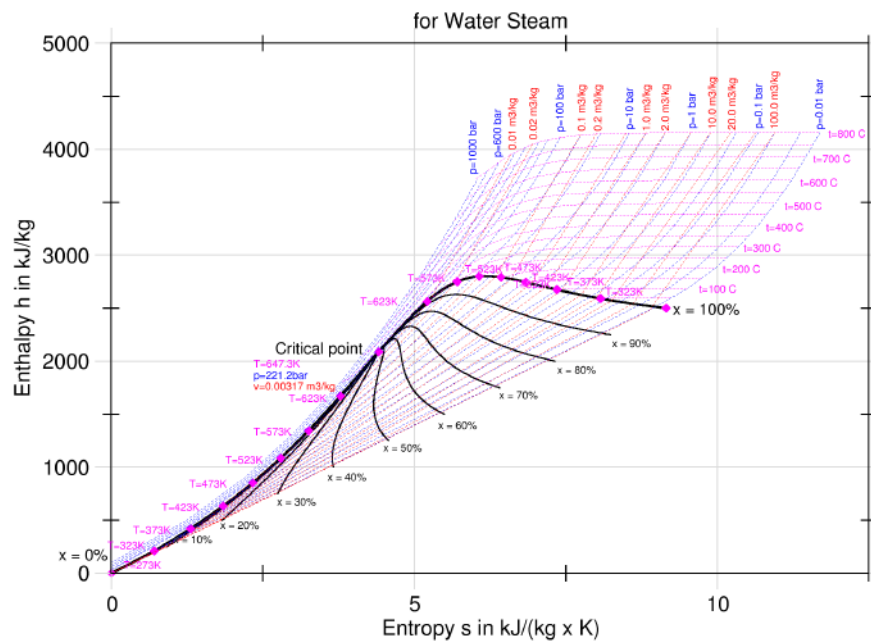
Infine si ha $v^* = (1 - X)v_{ls}^* + Xv_{vs}^*$. Se ho solo liquido saturo $X = 0$ mentre se ho solo vapore saturo $X = 1$.

6.4 Diagramma di Mollier

Il diagramma di Mollier $h - s$ è un diagramma che rappresenta graficamente la relazione fondamentale. La temperatura si valuta calcolando la pendenza delle isobare $(\frac{\partial h}{\partial s})_P = T$. Per le trasformazioni isocore la pendenza è maggiore e si ha che $(\frac{\partial h}{\partial s})_V = T + \frac{c_P - c_V}{c_V} \frac{1}{\alpha_P}$.



Mollier-h, s Diagram



6.5 Stati di liquido e vapore saturo

Per la maggiorparte delle sostanze i valori termodinamici non possono essere legati da delle equazioni, per questo motivo è più conveniente utilizzare delle tabelle dei valori termodinamici più importanti.

Vapore surriscaldato A destra della linea dei vapori saturi e per temperature inferiori a quella critica una sostanza esiste come **vapore surriscal-**

dato. In questa regione pressione e temperatura sono indipendenti. Rispetto al vapore saturo il vapore surriscaldato sarà caratterizzato da

- Pressioni minori a temperatura fissata;
- Temperature maggiori a pressione fissata ;
- Volumi specifici maggiori a temperatura o pressione fissate;
- Energie interne maggiori rispetto a T o P fissate;
- Entalpie maggiori rispetto a T o P fissate;

Liquido compresso sotto-raffreddato Le variazioni di pressioni non variano in modo molto incisivo le proprietà del liquido, è più importante la temperatura.

- Pressioni maggiori di quella di saturazione a temperatura fissata;
- Temperature minori di quella di saturazione a pressione fissata;
- Volumi specifici minori a temperatura o pressione fissate;
- Energie interne minori a temperatura o pressione fissate;
- Entalpie minori a temperatura o pressioni fissate;

6.6 Regola delle fasi di Gibbs

Si consideri un sistema multifase a M fasi e r componenti. Se il sistema è in equilibrio termico allora $T' = T'' = \dots = T^M$. Inoltre è presente anche un equilibrio meccanico si ha che $P' = P'' = \dots = P^M$. Quindi considerando l'equilibrio chimico di ciascun componente con lo stesso componente in un'altra fase le equazioni dell'equilibrio sono;

$$T' = T'' = \dots = T^M \quad (6.5)$$

$$P' = P'' = \dots = P^M \quad (6.6)$$

$$\mu'_1 = \mu''_1 = \dots = \mu_1^M \quad (6.7)$$

$$\mu'_r = \mu''_r = \dots = \mu_r^M \quad (6.8)$$

$$(6.9)$$

Quindi il numero di equazioni utilizzate sarà $(M - 1)(r + 2)$. Il numero di variabili utilizzate invece è $M(r + 1)$. Affinchè il sistema ammetta soluzione il numero di equazioni non deve essere superiore al numero di incognite

$$(M - 1)(r + 2) \leq M(r + 1)$$

da cui si arriva a $M \leq r + 2$. Ovvero il numero di fasi è minore o uguale a due sommato al numero di componenti. Se il numero di fasi è minore di $r + 2$ allora $r + 2 - M$ variabili intensive possono assumere valori arbitrari senza pregiudicare lo stato di equilibrio in quelle condizioni per un sistema. **La varianza** è il numero di gradi di libertà del sistema ed è il numero di parametri che può variare arbitrariamente. La regola delle fasi è la seguente:

$$f = r + 2 - M \quad (6.10)$$

Durante una transizione di fase i coefficienti c_P , α_P , k_T assumono un valore infinito.

$$\begin{aligned} c_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \infty, dS \neq 0 \\ \alpha_P &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \infty, dV \neq 0 \\ k_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \infty, dV \neq 0 \end{aligned}$$

6.7 Equazione di Clapeyron-Clausius

Nel diagramma pressione temperatura gli stati di coesistenza di due fasi giacciono su una linea esprimibile analiticamente con una relazione del tipo $P = P(T)$. La natura di questa relazione è sconosciuta sia per la differenti proprietà dei gas che per la differenza di percentuali di volume delle fasi di un sistema.

Tuttavia esiste una relazione di validità generale che collegano la pendenza della linea di fase al calore latente molare e alla variazione di volume specifico molare passando da una fase all'altra. Infatti per ogni punto della linea di fase i potenziali chimici sono medesimi. Il coefficiente angolare di una trasformazione sulla retta di fase sarà dunque

$$\frac{P_A - P_B}{T_A - T_B} = \frac{dP}{dT} \quad (6.11)$$

Invece la differenza di potenziale chimico per due componenti sarà

$$d\mu' = \mu'_B - \mu'_A = d\mu'' = \mu''_B - \mu''_A \quad (6.12)$$

Le relazioni di Gibbs-Duhem per ogni fase sono

$$d\mu' = -s'dT + v'dP \quad (6.13)$$

$$d\mu'' = -s''dT + V''dP \quad (6.14)$$

Quindi si può ricavare la seguente uguaglianza

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{s' - s''}{v' - v''} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \\ &\rightarrow \lambda = T\Delta s \\ &\rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta V} \end{aligned}$$

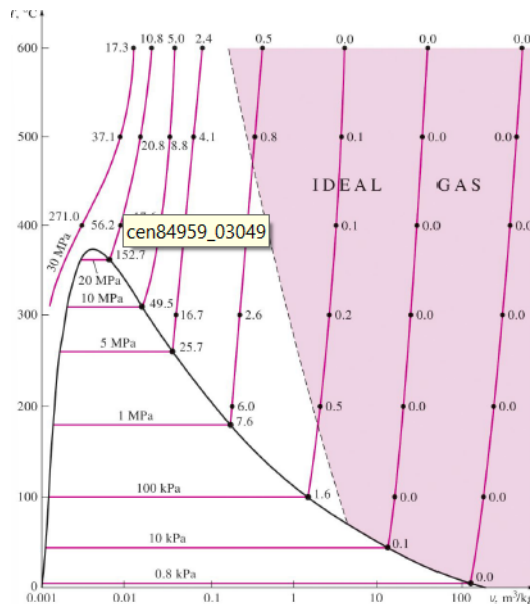
Nella transazione solido-vapore e liquido-vapore si ha sempre assorbimento di calore $\lambda > 0$ e aumento di volume specifico $\Delta v > 0$ quindi le linee di sublimazione ed evaporazione hanno pendenza positiva.

La pendenza della curva di transizione solido-liquido può avere una pendenza positiva o negativa, dipende dalla variazione di volume specifico. Nella maggior parte dei casi è positiva, ma in sostanza come l'acqua è negativa.

6.8 Gas e vapori ideali

Per capire quando i gas e i vapori si comportano come gas ideali si usa il diagramma temperatura-volume specifico. Attraverso misurazioni sperimentali, quando l'errore della legge dei gas perfetti rispetto il dato reale è minore di un certo valore (0, 1% per l'aria) allora il gas può essere considerato ideale.

A pressioni superiori a quelle degli errori accettabili gli errori diventano troppo grandi, quindi il modello dei gas perfetti non può essere utilizzato. In particolare più ci avviciniamo al punto critico più gli errori saranno alti.



Fattore di comprimibilità Il fattore di comprimibilità Z indica come un gas si discosta dal modello dei gas ideali.

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (6.15)$$

Per i gas ideali $Z = 1$. Per i gas reali $Z \gtrless 1$. Più Z si allontana da uno più il suo comportamento si discosterà dai gas ideali. Il criterio per determinare se pressione e temperatura sono alte o basse bisogna osservare il punto critico.

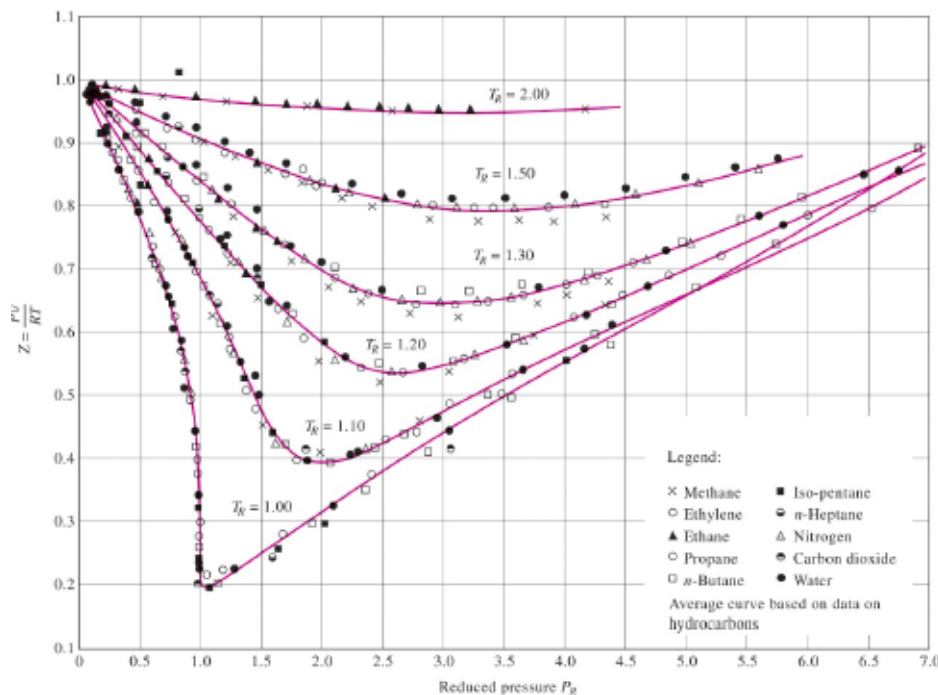
Valori ridotti

$$P_R = \frac{P}{P_{cr}} \quad (6.16)$$

$$T_R = \frac{T}{T_{cr}} \quad (6.17)$$

dove P_R e T_R sono **pressione e temperatura ridotta**. Il volume specifico **pseudo ridotto** sarà

$$V_R = \frac{V}{RT_{cr}/P_{cr}} \quad (6.18)$$



6.9 Altre equazioni di stato

Oltre alla canonica equazione di stato dei Gas Perfetti, è di importanza accademica citare l'equazione di stato di van der Waals, proposta nel 1873, che presenta alcune costanti misurabili sperimentalmente.

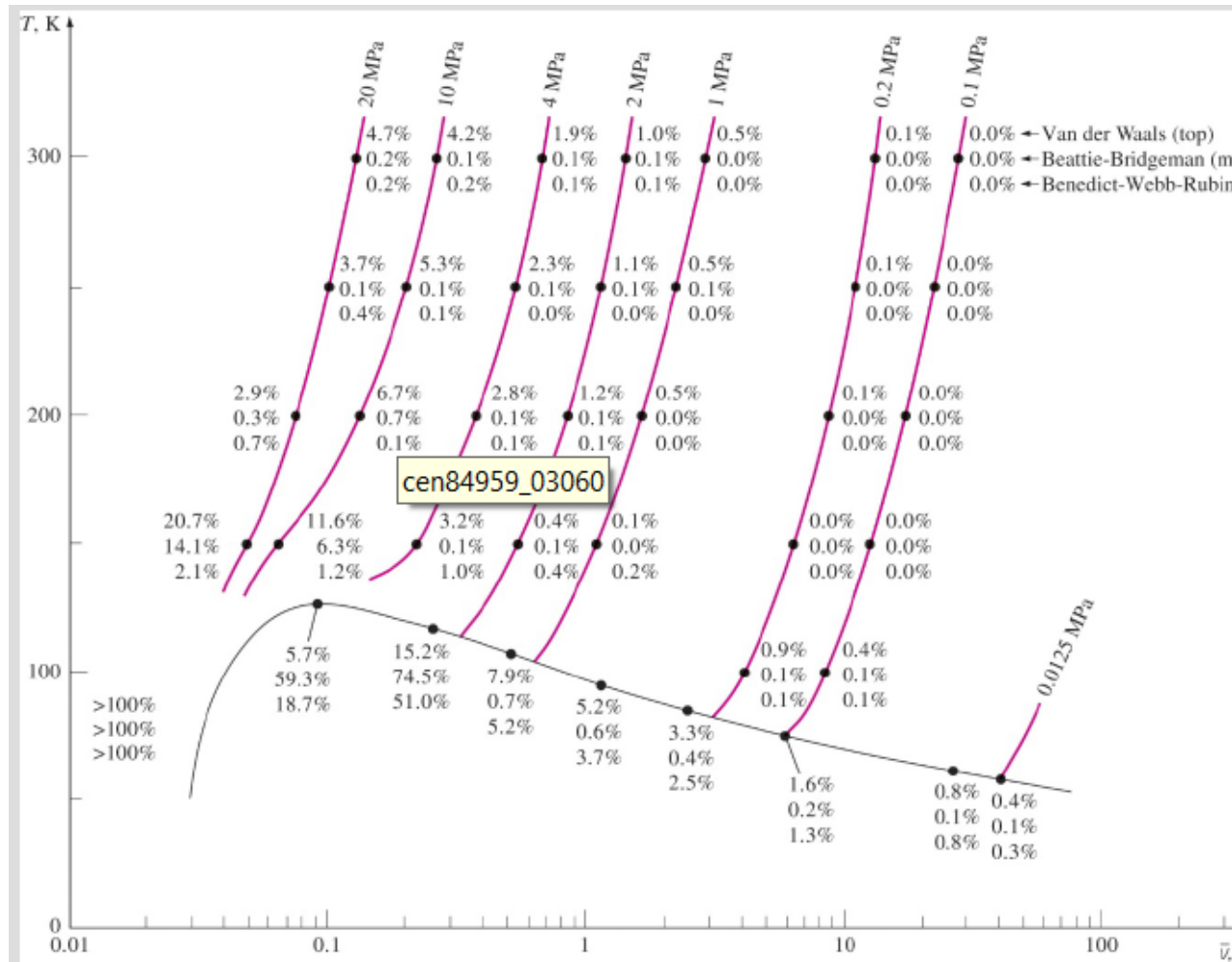
Equazione di Stato di van der Waals

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \quad (6.19)$$

L'equazione di stato di van der Waals prova a migliorare l'equazione di stato dei gas ideali introducendo le **forze intermolecolari** tra le molecole del gas, che non tendono a compattarsi in modo uniforme, e tiene conto del volume occupato dalle molecole di gas.

L'equazione di van der Waals spesso restituisce dei valori inadeguati, perchè il comportamento dei gas varia in base a che pressioni e temperature ci troviamo, tuttavia ha un'importanza storica in quanto è stato il primo tentativo di modellare il comportamento dei gas reali.

Altre equazioni di stato Sono da citare le equazioni di stato di **Beattie-Bridgeman**, **Benedict-Webb-Rubin**.



La tabella riporta gli errori relativi percentuali utilizzando le diverse equazioni di stato per l'azoto a diverse pressioni e temperature.

6.10 Liquidi e Solidi

i liquidi e i solidi ideali sono caratterizzati dall'essere **incomprimibili** e **indilatabili**. Quindi si ha:

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0$$

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 0$$

Di conseguenza per la legge di Mayer $c_v = c_p - \frac{\alpha_T^2 v T}{k_t}$ ovvero $c_v = c_p = c$.

6.10.1 Entalpia

La variazione di entalpia per solidi o liquidi ideali, cioè sostanze incompressibili e indilatabili si misura a partire dal differenziale. L'entalpia è una funzione del tipo $h = h(T, p)$. Quindi il differenziale sarà

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp \quad (6.20)$$

Grazie alle relazioni di Gibbs ed Eulero è vero inoltre che $dh = TdS + VdP$. Quindi la 6.20 diventa

$$\begin{aligned} dh &= T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp + v \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T dp \\ &= c_p dT + v dP - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \\ &= c_p dT + v dP \end{aligned}$$

perchè $T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT = c_p$ e per la quarta relazione di Maxwell $-T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp = v \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T dp$. Per i solidi e i liquidi allora possiamo dire che

$$dh = c dT + v dP \quad (6.21)$$

Tutti i valori di c e v sono intesi come massici.

Esempio con acqua liquida Per l'acqua liquida $c = 4186 \text{ J/kgK}$ e $v = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$. Quindi si ha che

$$\begin{aligned} dh &= (4186 \text{ J/kgK}) dT + (10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}) dp \\ &\approx (4186 \text{ J/kgK}) dT \end{aligned}$$

6.10.2 Energia interna

In modo simile alla variazione di Entalpia, la variazione di energia interna sarà:

$$\begin{aligned} du &= dh - Pdv - vdP \\ &= c dT - Pdv - vdP + vdP \\ &= c dT - PdV \end{aligned}$$

Poichè la variazione di volume è nulla, il liquido non si dilata o comprime, allora si ha che

$$du = c dT \quad (6.22)$$

6.10.3 Entropia

Poichè $du = Tds - Pdv$ e poichè vale la relazione 6.22 allora

$$Tds = cdT$$

E dunque

$$ds = \frac{c}{T}dT \quad (6.23)$$

Integrando le definizioni di entalpia, energia interna ed entropia per i solidi e i liquidi ideali si hanno le tre equazioni che governano i processi termodinamici per solidi e liquidi ideali.

$$\Delta U = Mc^*\Delta T \quad (6.24)$$

$$\Delta H = Mc^*\Delta T + Mv^*\Delta P \approx Mc^*\Delta T \quad (6.25)$$

$$\Delta S = Mc^* \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (6.26)$$

6.11 Relazioni approssimate per sostanze pure

Per le sostanze pure le proprietà termodinamiche di entalpia ed entropia vengono solitamente valutate rispetto ad uno stato di riferimento. Entalpia ed entropia di un determinato stato termodinamico sono quindi valutate utilizzando un processo **quasi statico e facile da studiare**. Solitamente nel diagramma P-T si assume come zero di entalpia ed energia interna **il punto triplo**.

6.11.1 Dal punto triplo a liquido

Nel passaggio dal punto triplo a liquido scegliamo come trasformazioni quasi statiche una trasformazione isoterma, ed una trasformazione isobara.

- **Trasformazione isobara:**

$$dh = Tds = \delta Q$$

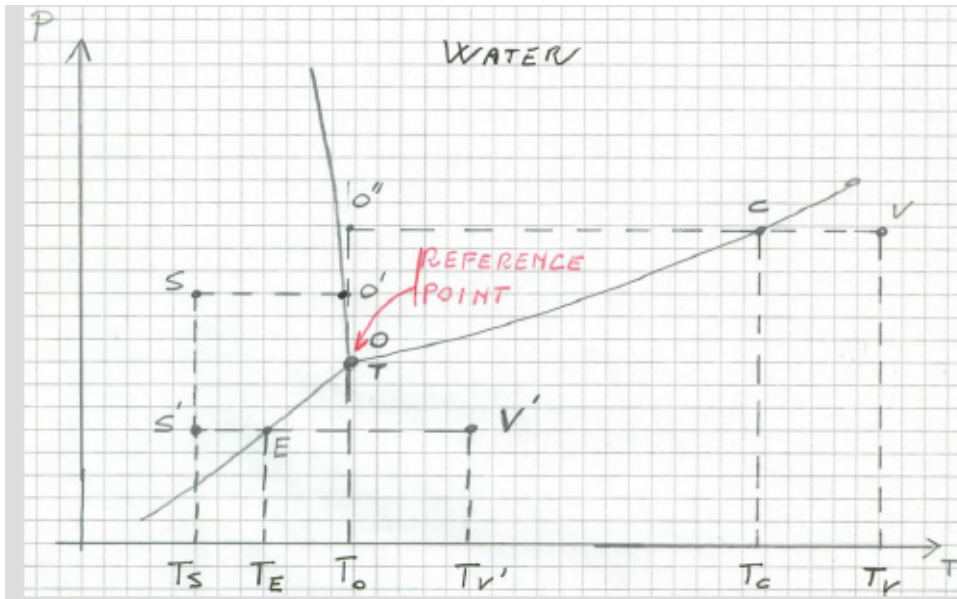
$$ds = \frac{dh}{T} = \frac{\delta Q}{T}$$

- **Trasformazione isoterma:**

$$dh = v dP$$

$$ds = \frac{c}{T} dT = 0$$

L'entropia per l'isoterma è nulla in quanto $dT = 0$.



Passiamo prima dal punto triplo ad O'' ad un punto nel campo dei liquidi. La trasformazione è isoterma. Quindi

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_{Tr} + \int_{Tr}^{O''} V dP + \int_{O''}^L \delta Q \\ &= 0 + V \Delta P + Q_{Tr-L} = V \Delta P + c \Delta T \end{aligned}$$

Poichè $V \Delta P$ è trascurabile si ha che $\Delta h^* = c^* \Delta T$. L'entropia invece sarà

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{Tr} + \int_{Tr}^{O''} c dT + \int_{O''}^L \frac{\delta Q}{T} \\ &= 0 + 0 + c^* \ln \left(\frac{T_L}{T_{O''}} \right) \end{aligned}$$

6.11.2 Dal punto triplo a solido

Partendo dal punto triplo per arrivare al solido, si utilizza prima un'isoterma e successivamente una trasformazione isobara. Nella prima trasformazione si nota che a causa delle proprietà dell'acqua si entra nella fase liquida.

Poichè la retta della solidificazione/fusione è molto pendente si considera una trasformazione di solidificazione, ovvero dobbiamo utilizzare il calore latente.

Per la trasformazione isobara si ha che $dh = Tds = \delta Q$ e $ds = \frac{\delta Q}{T}$. Per l'isoterma invece $dh = VdP = cdT - r$ dove r è il calore latente di fusione, e $ds = \frac{cdT - r}{T}$.

La differenza di entalpia sarà:

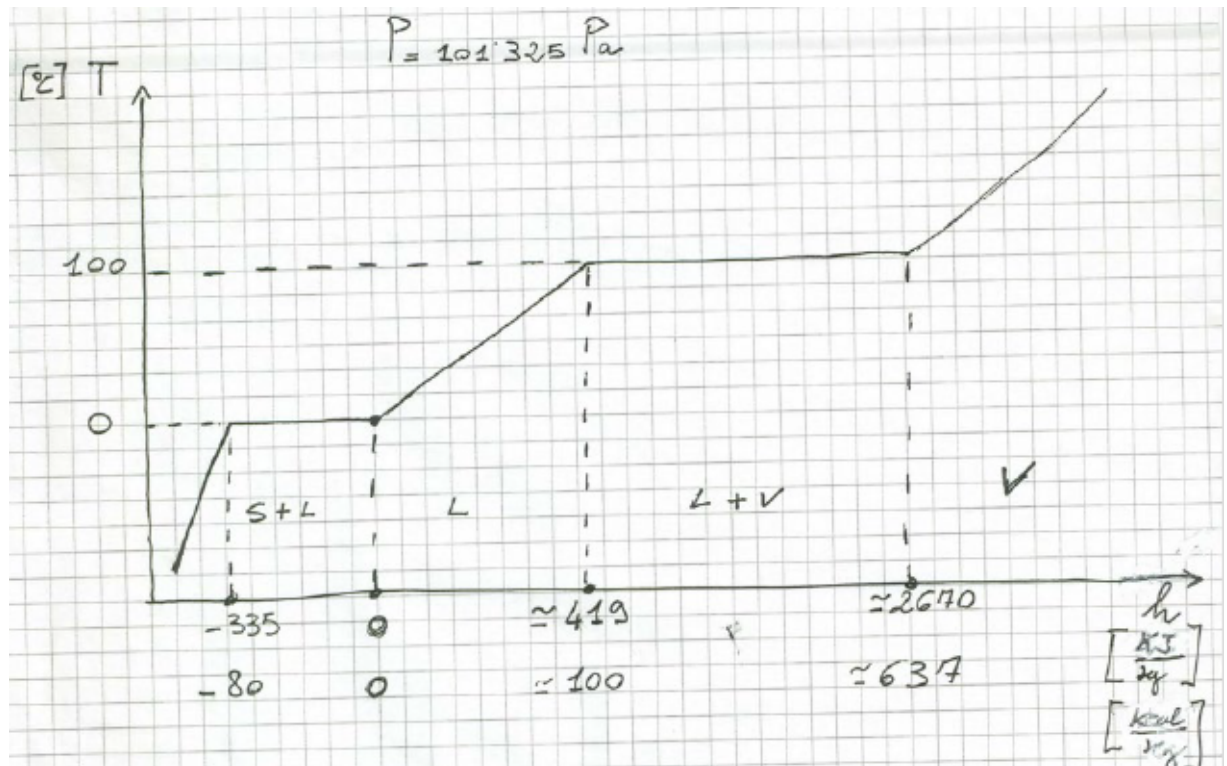
$$\begin{aligned}\Delta H &= 0 + \int_{Tr}^{O'} VdP + \int_{O'}^S \delta Q \\ &= 0 + 0 + c^* \Delta T - r\end{aligned}$$

Per l'entropia invece si avrà:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{Tr}^{O'} \frac{CdT - r}{T} + \int_{O'}^S \delta Q \\ &= -\frac{r}{T_{sol/fus}} + c^* \ln \left(\frac{T_S}{T_{Tr}} \right)\end{aligned}$$

6.12 Diagramma di entalpia specifica

il diagramma di entalpia specifica T-h è utile per le miscele adiabatiche ed isobare di diverse fasi di una medesima sostanza pura, per esempio miscele di acqua liquida, vapore, ghiaccio e vapore, ghiaccio ed acqua liquida.



6.12.1 Miscelazione adiabatica isobara

Consideriamo un sistema cilindro pistone adiabatico. Miscelo una massa di ghiaccio a 30 gradi celsius e vapore surriscaldato a temperatura e pressione ambiente. Durante la trasformazione sappiamo che $dP = 0$ e $\delta Q = TdS = 0$. Poichè l'entalpia è definita come $dH = TdS + VdP = 0$, il differenziale dell'entalpia sarà nullo. Quindi si conserva l'entalpia del sistema. SI ha che

$$M_s h_s^* + M_v h_v^* = (M_s + M_v) h_f^* \quad (6.27)$$

$$h_f^* = \frac{M_s h_s^* + M_v h_v^*}{(M_s + M_v)} \quad (6.28)$$

Si sa che $h_s^* = -r + c^* \Delta T$ mentre per l'entalpia specifica del vapore si guarda la tabella alla giusta pressione e temperatura.

Capitolo 7

Sistemi aperti

Si definisce un sistema aperto come un sistema in è possibile uno scambio di massa, uno scambio di calore e di lavoro elettrico, misurati per comodità in Watt, in modo da semplificare le equazioni utilizzando la portata \dot{m} , che equivale alla derivata della massa rispetto il tempo. I sistemi che saranno rpesenti avranno un contorno **non dilatabile** e saranno **in regime stazionario**, ovvero $\dot{x} = 0$ con x che può essere massa, energia o entropia.

Bilancio di massa Se $\dot{m} = 0$ allora la massa è costante all'interno **del volume di controllo**. Si definisce la portata come

$$\dot{m} = \rho \bar{w} A \quad (7.1)$$

dove A è la sezione del volume di controllo e \bar{w} è la velocità media. Poichè è possibile bilanciare la massa

$$\begin{aligned} \dot{m}_i &= \dot{m}_f \\ \rho_i \overleftarrow{w}_i A_i &= \rho_f \overleftarrow{w}_f A_f \end{aligned}$$

Per i fluidi incompressibili come i liquidi o i gas ideali la densità rimane costante, quindi il bilancio di massa diventa

$$\overleftarrow{w}_i A_i = \overleftarrow{w}_f A_f \quad (7.2)$$

Quando un fluido è comprimibile a parità di sezione, la velocità della massa dipenderà dalle densità.

Energia nei sistemi aperti Poichè si lavora in un sistema stazionario in cui la portata è costante e così l'energia, l'energia all'interno del volume di controllo sarà data da

$$\dot{E}_{VC} = \dot{E}_m + \dot{E}_Q + \dot{E}_L \quad (7.3)$$

Questi termini è possibile riscriverli

$$\begin{aligned} \dot{E}_m &= \dot{m}(u^* + \frac{1}{2}\overline{w^2} + gz) \\ \dot{E}_Q &= \dot{\overleftarrow{Q}} \\ \dot{E}_L &= \dot{\overrightarrow{L}}_e + \dot{\overrightarrow{L}}_p \end{aligned}$$

dove $\dot{\overrightarrow{L}}_p$ è chiamato **lavoro di pulsazione**. Il lavoro di pulsazione non è altro che **il lavoro necessario per far entrare la massa nel volume di controllo o sistema**. In generale equivale a $-\int_{V+V_m}^V PdV$ dove V_m è il volume della massa che deve entrare nel sistema. Per entrare viene applicata una pressione che provoca una variazione di volume. Affinchè il lavoro sia negativo se entrante deve essere messo il meno. Il lavoro di pulsazione può anche essere scritto come

$$\dot{\overrightarrow{L}}_p = \dot{m}Pv^* \quad (7.4)$$

Quindi il nostro bilancio di energia diventa

$$\dot{m}(u^* + \frac{1}{2}\overline{w^2} + gz)_i + \dot{\overleftarrow{Q}}_i - \dot{\overrightarrow{L}}_e + \dot{m}_iPv^* = \dot{m}(u^* + \frac{1}{2}\overline{w^2} + gz)_f + \dot{m}Pv^* \quad (7.5)$$

$$\dot{m}(u^* + \frac{1}{2}\overline{w^2} + gz)_i + \dot{\overleftarrow{Q}}_i - \dot{\overrightarrow{L}}_e = \dot{m}(u^* + \frac{1}{2}\overline{w^2} + gz)_f \quad (7.6)$$

che equivale al **bilancio di potenza** per un sistema aperto in regime stazionario. Esiste anche il bilancio energetico per unità di massa

$$(u^* + \frac{1}{2}\overline{w^2} + gz)_i + \frac{\dot{\overleftarrow{Q}}_i}{\dot{m}} - \frac{\dot{\overrightarrow{L}}_e}{\dot{m}} = (u^* + \frac{1}{2}\overline{w^2} + gz)_f \quad (7.7)$$

7.0.1 Centrale idroelettrica

Una centrale idroelettrica è costituita da un bacino idrico naturale o artificiale, collegato presso un condotto forzato in cemento armato ad una turbina, che se messa in movimento genera potenza elettrica. E' presente un pozzo piezometrico per evitare danni alla struttura in caso di colpi d'ariete causati dalle variazioni di pressione. Alla fine della turbina c'è un altro bacino idrico.

La variazione di energia cinetica tra i due bacini idrici è pressochè nulla, in quanto entrambi stanno fermi. La variazione di entalpia sarà $dh^* = v^*dP$, tuttavia la pressione sul bacino in alta quota è pressochè la medesima sul bacino a fondo valle, quindi anche $dh = 0$. L'entropia invece sappiamo che

sarà $\Delta S = \overleftarrow{S}_Q + S_{irr} \geq 0$. Le uniche forme di energia ad essere rilevanti sono il lavoro elettrico prodotto e la variazione di quota, quindi si avrà che

$$\dot{L}_e = \dot{m}g(z_1 - z_2) \quad (7.8)$$

Per interrompere la potenza fornita alla turbina in caso di guasti interviene una punta che ostruisce l'ugello che dà sulla turbina e interviene anche un **tegolo deviatore** che devia l'acqua non mandandola alla turbina.

7.1 Macchine Termiche

7.1.1 Bilancio energetico per le macchine termiche

Si consideri una macchina termica che opera con un $\Delta T = 10^\circ C$ e il gas utilizzato ha un $c_p = 1 kJ/kg$. La variazione di entalpia sarà: $\Delta h^* = c_p^* \Delta T = 10000 J/kg$. Affinchè la variazione di quota del gas sia dello stesso ordine di grandezza della variazione di entalpia allora si ha che

$$g\Delta z = \Delta h^* \\ \Delta z = \frac{\Delta h^*}{g} \approx 1000m$$

di conseguenza per le dimensioni a cui operiamo è trascurabile. Allo stesso modo è possibile fare un ragionamento analogo con l'energia cinetica: $\bar{w} = \sqrt{2 \cdot 10000} m/s = 140 m/s$. Le velocità agli estremi della macchina termica non sono così alte, quindi il contributo cinetico della massa può essere trascurato. All'interno della macchina però possono trovarsi anche velocità supersoniche.

Per questo motivo le macchine termiche **coibentate** hanno un bilancio energetico di questo tipo:

$$\dot{L}_e = -\dot{m}\Delta h^* \quad (7.9)$$

7.1.2 Bilancio entropico

Per una qualsiasi macchina termica il bilancio entropico sarà $\Delta S = \overleftarrow{S}_Q + S_{irr} \geq 0$. Per un sistema aperto e isolato consideriamo la variazione di entropia data dall'entropia irreversibile. Il sistema che consideriamo è formato da due serbatoi di massa, un sistema con volume di controllo, n serbatoi di

calore e m scambiatori di lavoro. In totale quindi si avrà che

$$\Delta \dot{S} = \Delta \dot{S}_{M1,M2} + \Delta \dot{S}_{VC} + \sum_{i=1}^n \Delta \dot{S}_{Qi} + \sum_{j=1}^m \Delta \dot{S}_{Lj} = \dot{S}_{irr} \geq 0 \quad (7.10)$$

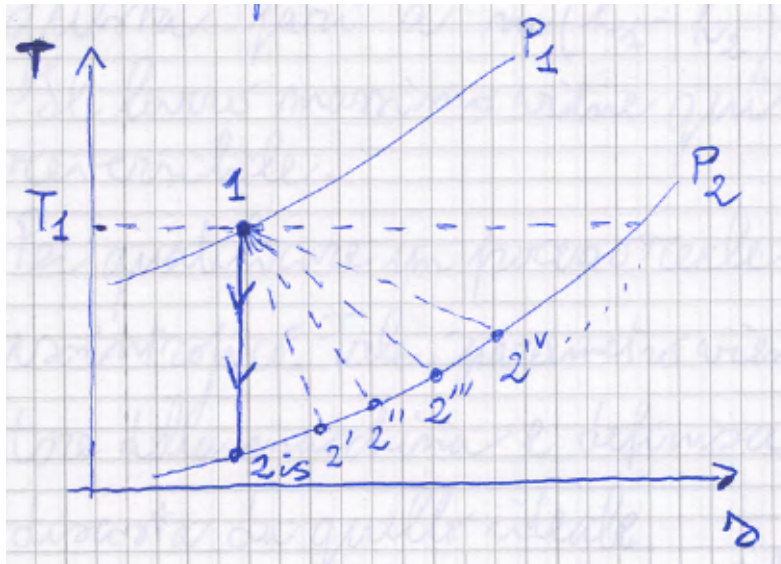
$$= -\dot{m}s_1^* + \dot{m}s_2^* + 0 - \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} + 0 = \dot{S}_{irr} \geq 0 \quad (7.11)$$

Per le macchine termiche il calore scambiato è nullo, perchè solitamente le macchine termiche come turbine o turbocompressori sono isolati termicamente. Quindi si ha che

$$\dot{m}(s_1^* - s_2^*) = \dot{S}_{irr} \geq 0 \quad (7.12)$$

7.1.3 Turbine a gas o a vapore

Sia data una turbina della quale si conoscono T_1 , P_1 , P_2 e \dot{m} . Quindi il lavoro prodotto da questa sarà $\dot{L} = \dot{m}(h_1^* - h_2^*)$. Nel diagramma $h - s$ sono presenti le curve isobare. Noi conosciamo solamente il punto iniziale di pressione T_1 e temperatura T_1 . Per specificare il punto finale, di cui si conosce solamente la pressione, bisogna studiare il **bilancio entropico**. Per una trasformazione reversibile si ha che $s_2 = s_1$, mentre se il processo è reale e irreversibile $s_2 > s_1$.



Dal diagramma $h - s$ si osserva che se il processo è reversibile, allora la differenza di entalpia è massima. Studiando la derivata dell'entalpia rispetto

l'entropia a pressione costante si ha che

$$\begin{aligned} dh &= Tds + VdP \\ \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P &= T \left(\frac{\partial s}{\partial s}\right)_P + V \left(\frac{dP}{ds}\right)_P \\ &= T > 0 \end{aligned}$$

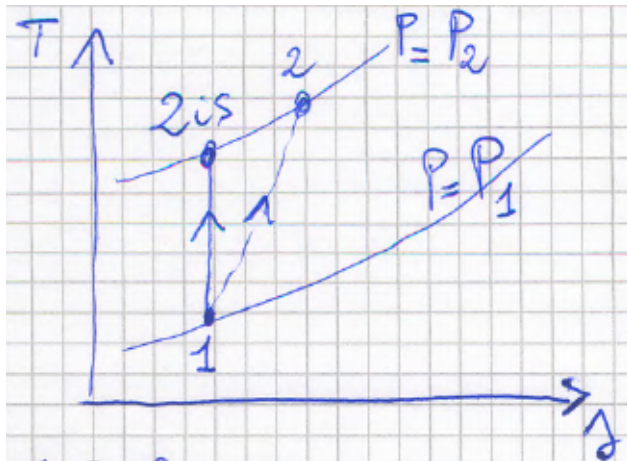
Ovvero la derivata ci dice che è uguale alla temperatura, e se aumenta l'entropia l'entalpia aumenta, e viceversa. Si definisce il **rendimento isoentropico** come

Rendimento isoentropico

$$\eta_{is,T} = \frac{\dot{L}_t}{\dot{L}_{is}} = \frac{\dot{m}(h_1 - h_2)}{\dot{m}(h_1 - h_{2is})} \leq 1 \quad (7.13)$$

7.1.4 Compressori

Un compressore è una macchina termica che funziona con gas o vapori saturi. Si conoscono la temperatura e la pressione iniziali, la pressione finale e la portata. Il nostro bilancio di potenza sarà $\dot{L} = \dot{m}(h_1 - h_2)$. Poiché il compressore richiede energia il lavoro sarà minore di zero per la convenzione delle macchine e $h_1 < h_2$. Il bilancio entropico sarà invece $s_2 \geq s_1$. Il motore necessario al funzionamento del compressore è chiamato **motore primo**.



Per una trasformazione qualsiasi trasformazione reversibile o irreversibile si ha che $\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P = T > 0$, che significa che all'aumentare dell'entalpia aumenta l'entropia. Si definisce anche il rendimento isoentropico .

Rendimento isoentropico

$$\eta_{is,C} = \frac{\dot{L}_{is}}{\dot{L}_C} = \frac{\dot{m}(h_1 - h_{2is})}{\dot{m}(h_1 - h_2)} \leq 1 \quad (7.14)$$

7.1.5 Valvola di laminazione

Una valvola di laminazione è un dispositivo che unisce due tubi in cui scorre un gas o un vapore con una strozzatura che crea una variazione di pressione, tuttavia negli estremi del tubo si ritorna all'equilibrio, quindi l'entalpia iniziale è uguale all'entalpia finale. La valvola ha un contorno adiabatico.

$$\dot{m}(h_1 + \frac{1}{2}\bar{w}^2 + gz)_1 + \dot{Q} - \dot{L} = \dot{m}(h + \frac{1}{2}\bar{w}^2 + gz)_2 \quad (7.15)$$

Per la valvola isoentalpica la differenza di energia potenziale è nulla, così come la cinetica, in quanto l'equilibrio iniziale è identico al finale. Il calore e il lavoro sono anch'essi nulli. Quindi si ha che $h_1 = h_2$, e $s_2 > s_1$.

$$dh = Tds + vdP = 0$$

$$Tds = -vdP$$

$$\int_1^2 Tds = - \int_1^2 vdP$$

Il primo membro equivale al calore, che deve essere sicuramente positivo in quanto $s_2 > s_1$. Il segno del secondo membro dipende dalla pressione, in quanto il volume sarà sempre maggiore di zero. Quindi obbligatoriamente si ha che $P_2 < P_1$. Infatti il coefficiente di Poisson dice che

$$\delta = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h > 0 \quad (7.16)$$

Quindi se $\partial P < 0$ allora $\partial T < 0$ affinché sia verificata la disequazione. Per questo motivo le valvole isoentalpiche sono utilizzate per macchine frigorifere, in quanto $T_2 < T_1$.