

Termodinamica

Ireneo Kikic

DICAMP - SFLAB - University of Trieste

IRENEO.KIKIC@DICAMP.UNITS.IT

Primo principio della termodinamica

Calore e lavoro solo quando sono trasferiti tra i corpi

Energia

Può essere convertita

Può essere immagazzinata

Energia interna

**Energia può assumere diverse forme ma la
quantità totale è costante**

$$\Delta(\text{energia del sistema}) + \Delta(\text{energia dell'ambiente}) = 0$$

Primo principio della termodinamica

$$\Delta (\text{energia dell'ambiente}) = \pm Q \pm W$$

Positivi se dall'ambiente verso il sistema

$$\Delta (\text{energia del sistema}) = \Delta U^t + \Delta E_k^t + \Delta E_p$$

Energia interna

$$\Delta U^t + \Delta E_k^t + \Delta E_p = Q + W$$

Spesso in Sistemi chiusi $\longrightarrow \Delta U^t = Q + W$

$$dU^t = dQ + dW$$

Primo principio della termodinamica

$$\Delta U^t = Q + W$$

Si riferisce ad una
variazione delle
caratteristiche del
sistema

Variazioni a livello
molecolare

Variazione dello **stato termodinamico**


Determinato dalle proprietà
termodinamiche (T e P)

**Altre proprietà termodinamiche non dipendono
dalla storia o dal percorso ma solo dallo stato**

Primo principio della termodinamica

$$\Delta U^t = Q + W$$

Non sono proprietà, tengono conto delle variazioni che avvengono nell'ambiente e dipendono dalla natura del processo


$$\int_{P_1}^{P_2} dP = P_2 - P_1 = \Delta P$$

Il differenziale (variazione infinitesima) integrato dà una differenza finita


$$\int dQ = Q \quad e \quad \int dW = W$$

I differenziali (quantità infinitesime) integrati danno quantità finite

Entalpia

$$H^t = U^t + PV^t$$

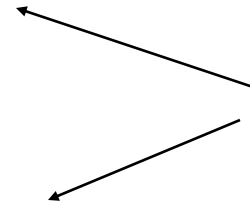
Funzione di stato



$$dH = dU + d(PV)$$

Riferiti all'unità di massa

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$



$$dH = dU + PdV$$

$P = \text{cost}$



$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Il Principio della termodinamica

Evidenze sperimentali

- ✓ impossibilità dell'inversione spontanea di processi naturali
- ✓ lavoro convertibile totalmente in calore e non viceversa



Calore è una sottospecie di energia

Il Principio della termodinamica

Evidenze sperimentali


- ✓ impossibilità dell'inversione spontanea di processi naturali
- ✓ lavoro convertibile totalmente in calore e non viceversa



Calore è una sottospecie di energia

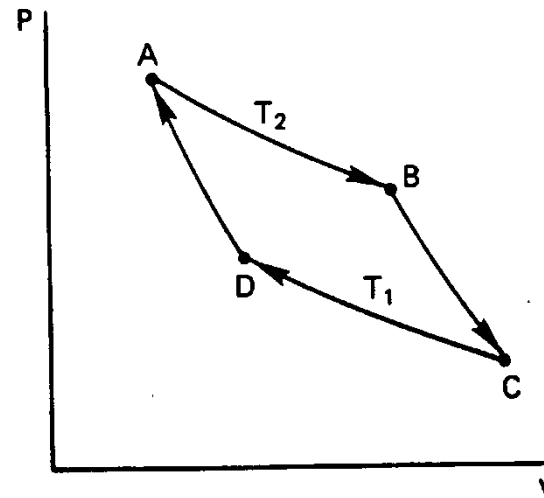
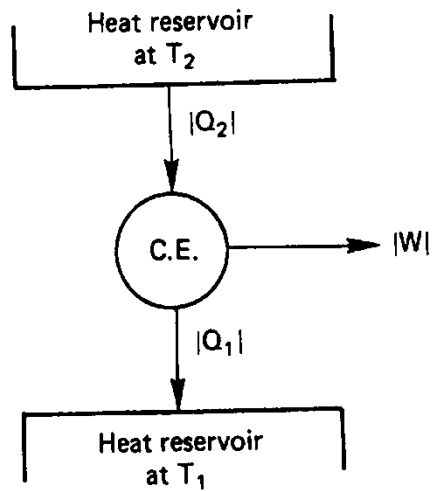
Il Principio della termodinamica

Enunciati

- 
- ✓ non esiste una macchina che, operando in maniera ciclica, riesca a produrre come solo effetto la conversione completa del calore assorbito in lavoro
 - ✓ non esiste nessun processo il cui unico effetto sia il passaggio del calore da una temperatura più bassa ad una temperatura più alta
 - **Il massimo rendimento si ha per una macchina reversibile**
 - **Tutte le macchine reversibili hanno lo stesso rendimento se operano tra le stesse temperature**

Il Principio della termodinamica

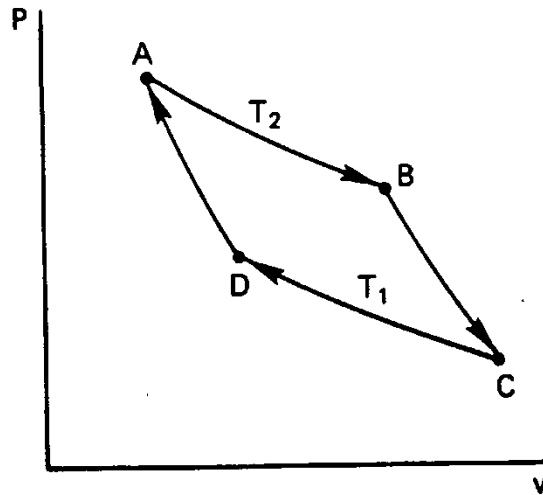
Macchina di Carnot per il gas ideale



rendimento $\eta = \frac{|W|}{Q_2}$

Il Principio della termodinamica

Macchina di Carnot per il gas ideale



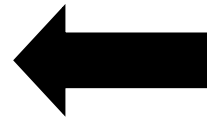
Trasf. isoterme

$$Q_2 = -W_{AB} = RT_2 \ln \frac{P_A}{P_B}$$

$$Q_1 = -W_{CD} = RT_1 \ln \frac{P_C}{P_D}$$

Trasf. adiabatiche

$$W_{BC} = -W_{DA}$$

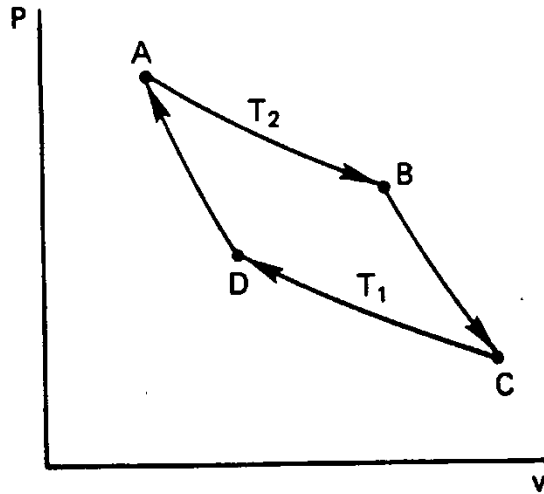


$$W_{BC} = \Delta U_{BC} = \int_{T_2}^{T_1} C_v dT$$

$$W_{DA} = \Delta U_{DA} = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

Il Principio della termodinamica

Macchina di Carnot per il gas ideale



$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_C}{P_B} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\frac{P_A}{P_D} = \frac{P_B}{P_C}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_A}{P_D} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$Q_1 = -W_{CD} = -RT_1 \ln \frac{P_A}{P_B}$$

$$-W = -(W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA})$$

$$-W = RT_2 \ln \frac{P_A}{P_B} - RT_1 \ln \frac{P_A}{P_B} = R(T_2 - T_1) \ln \frac{P_A}{P_B}$$

$$\eta = -\frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_1} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Entropia

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_2|} = \frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

➤ vale per un sistema chiuso in un processo ciclico



La somma delle variazioni di una proprietà nel ciclo è 0

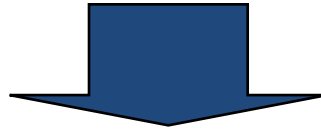
Entropia

$$\frac{Q_1}{T_1}$$



Sono variazioni di proprietà per gli step isotermi del ciclo

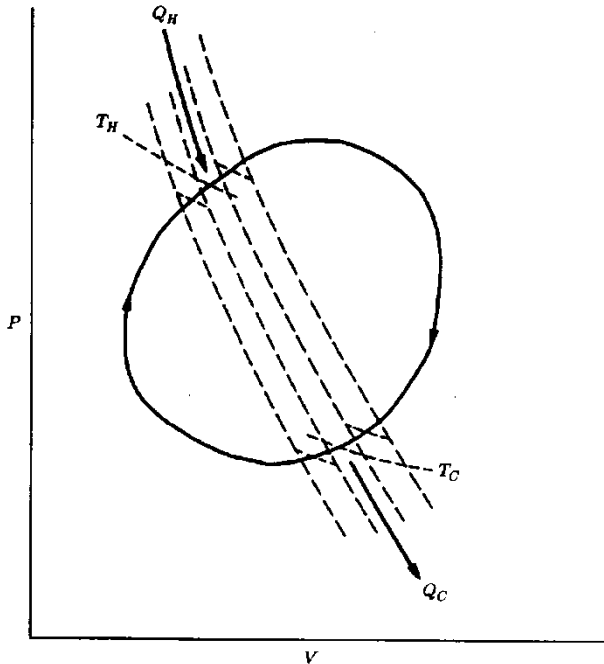
$$\frac{Q_2}{T_2}$$



Esiste una proprietà S

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Entropia



$$\frac{dQ_H}{T_H} + \frac{dQ_C}{T_C} = 0$$

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

$$dQ_{rev} = TdS$$

Esiste una proprietà intrinseca di un sistema collegata a variabili misurabili che è chiamata entropia. Per un processo reversibile essa è data da:

$$dS^t = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Entropia di un gas ideale

$$dU = dQ + dW = dQ_{rev} - PdV$$

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dQ_{rev} = dH - VdP$$

$$\frac{dQ_{rev}}{T} = C_P^{id} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$\frac{dS}{R} = \frac{C_P^{id}}{R} \frac{dT}{T} - d \ln P$$

Entropia di processi naturali

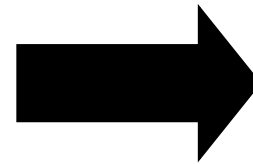
Serbatoi di calore a due temperature diverse

$$\Delta S_H = -\frac{|Q|}{T_H}$$

$$\Delta S_C = \frac{|Q|}{T_C}$$

$$\Delta S_{totale} = -\frac{|Q|}{T_H} + \frac{|Q|}{T_C}$$

$$\Delta S_{totale} = |Q| \left(\frac{T_H - T_C}{T_H T_C} \right)$$



> 0

Entropia di processi naturali

Allo stesso risultato si arriva anche se si suppone che nel passaggio 1 non ci sia variazione di entropia

$$\Delta S_{\text{total}} \geq 0$$

Il segno di uguaglianza vale per i processi reversibili



Tutti i processi procedono in una direzione tale che la variazione di entropia associata sia positiva e il valore zero è raggiunto solo se il processo è reversibile.

Nessun processo è possibile se avviene con diminuzione di entropia.

Terza legge della termodinamica

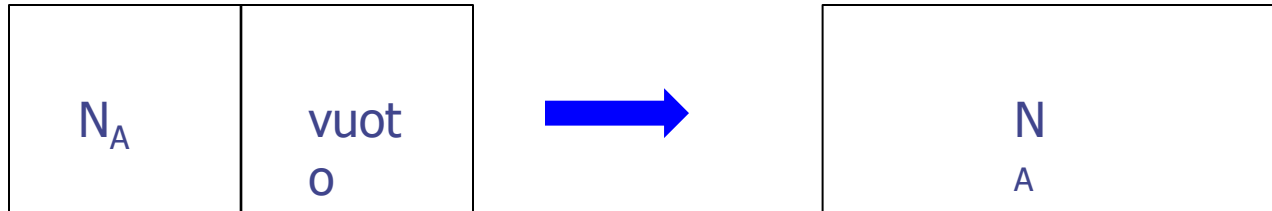
POSTULATO

L'entropia è nulla per le sostanze allo stato cristallino allo zero assoluto.

$$S = \int_0^{T_f} \frac{(C_P)_s}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{(C_P)_l}{T} dT + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{(C_P)_g}{T} dT$$

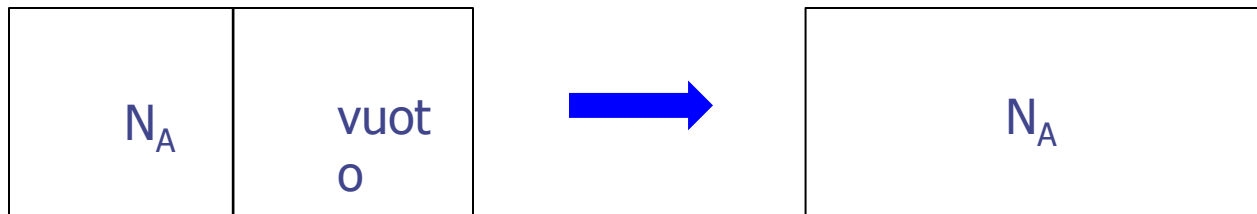
Entropia e stato microscopico

Contenitore isolato



Espansione adiabatica con lavoro nullo

$$\Delta U = C_V \Delta T = 0 \quad \Delta S = -R \ln \frac{P_2}{P_1} = R \ln 2 > 0 \quad \text{Processo irreversibile}$$



STATO ORDINATO



STATO PIU' DISORDINATO

Entropia e stato microscopico

Espressione quantitativa del disordine:

Ω numero di maniere diverse secondo le quali le particelle microscopiche possono essere distribuite negli stati accessibili.

$$\Omega = \frac{N!}{(N_1!)(N_2!)(N_3!) \dots}$$

N numero totale particelle
 N_1 numero di particelle nello stato 1

Nel nostro caso gli stati sono 2, $N = N_A$ e inizialmente le particelle sono in un unico stato

$$\Omega_1 = \frac{N_A!}{(N_A!)(0!)} = 1$$

Inizialmente le molecole possono essere distribuite solo in un solo modo

$$\Omega_2 = \frac{N_A!}{[(N_A/2)!]^2}$$



N	N!	N/2	(N/2)!	Ω
4	24	2	2	6
6	720	3	6	20
8	40320	4	24	70
10	3628800	5	120	252
100	9.3E+157	50	3.04E+64	1.01E+29

Entropia e stato microscopico

Il rapporto tra il particolare Ω_2 e la somma di tutti quelli possibili rappresenta la probabilità della particolare distribuzione

$$S = k \ln \Omega \quad \text{Equazione di Boltzmann}$$

Nel caso considerato:

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{N_A!}{[(N_A/2)!]^2} = k[\ln N_A! - 2 \ln(N_A/2)!]$$

Per numeri molto grandi è valida l'approssimazione di Stirling:

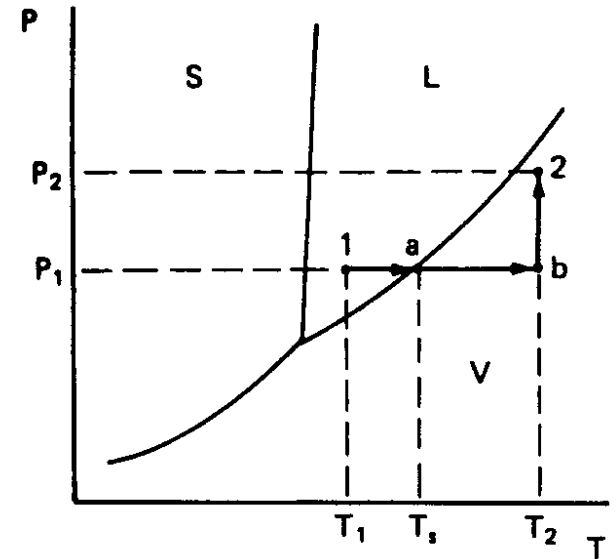
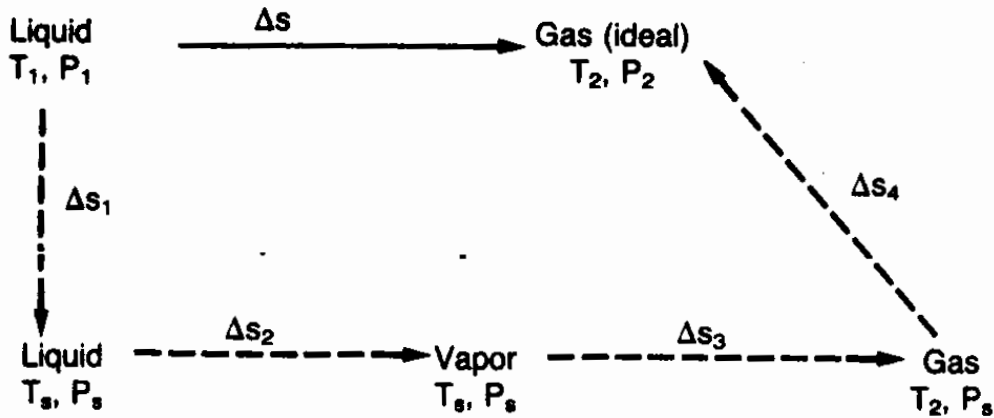


$$\ln X! = X \ln X - X$$

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= k \left[N_A \ln N_A - N_A - 2 \left(\frac{N_A}{2} \ln \frac{N_A}{2} - \frac{N_A}{2} \right) \right] \\ &= k N_A \ln \frac{N_A}{N_A/2} = k N_A \ln 2 = R \ln 2 \end{aligned}$$

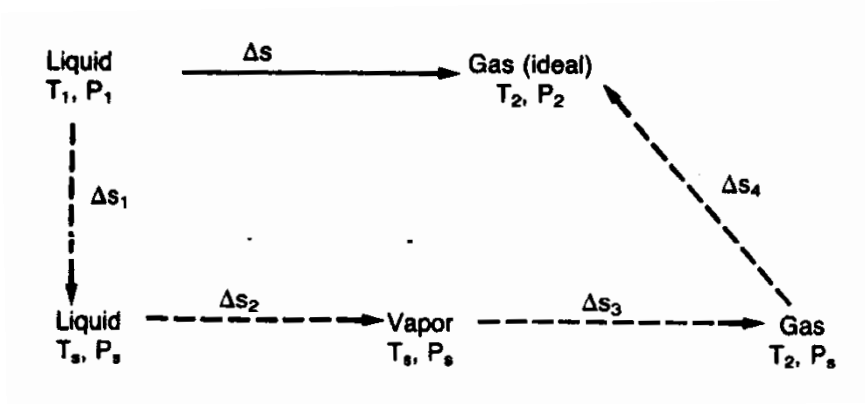
Calcolo dell'entropia

Variazione di entropia da liquido a gas a temperature e pressioni diverse



Calcolo dell'entropia

Variazione di entropia da liquido a gas a temperature e pressioni diverse



$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^T \frac{C_P^L}{T} dT$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{ev}}{T_s}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_s}^{T_2} \frac{C_P^G}{T} dT$$

$$\Delta S_4 = R \ln \frac{P_s}{P_2}$$

Relazioni termodinamiche

$$H = U + PV$$

$$A = U - TS$$

$$G = H - TS$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$$

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

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -PdV - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$



$$Z = Z(x, y)$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy$$



Relazioni termodinamiche

$$Z = Z(x, y)$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x}$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -PdV - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

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

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

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

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

Esempio di applicazione delle relazioni

Calcolo di $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$

$$dH = TdS + VdP$$

$$\frac{dH}{dP} = T \frac{dS}{dP} + V$$

a temperatura costante

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

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

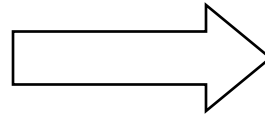
Calcolo dell'energia libera di Gibbs G

$$dG = VdP - SdT$$

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{1}{RT}dG - \frac{G}{RT^2}dT$$

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{G + TS}{RT^2}dT$$

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT$$



$$\frac{G}{RT} = f(T, P)$$

$$\frac{V}{RT} = \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial P} \right]_T$$

$$\frac{H}{RT^2} = -T \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T} \right]$$



$$\frac{S}{R} = \frac{H}{RT} - \frac{G}{RT}$$

$$\frac{U}{RT} = \frac{H}{RT} - \frac{PV}{RT}$$

$$\frac{A}{RT} = \frac{G}{RT} - \frac{PV}{RT}$$

