1° principio sist APERTI

- sotto Forma di pot → $\left[\frac{dU}{d\tau} = \dot{Q} - \dot{\mathcal{L}}_{tot}\right]$ sist chiuso → ci devo applungere il termine correttivo →

$\frac{dU}{d\tau}$ variabili di stato

Siccome se c'è una massa in IN si ha un aumento di energia U

termine correttivo →

$$\rightarrow \frac{dU}{d\tau} = \dot{Q} - \dot{\mathcal{L}}_{tot} - \underbrace{\sum \rho_i U_i}_{IN} - \underbrace{\sum \rho_u U_u}_{OUT}$$

sono col "-" perché la massa in IN mi comporta un $\gg$ di U $\Rightarrow$ voglio sommare una quantità > 0 ma $\rho_i < 0$; per l'out invece ho che U $\ll$ quindi voglio sottrarci una quantità e ci metto il "-" perché $\rho_u > 0$

$\downarrow$ ↙ li unisco perché tanto è ρ che mi aggiusta il segno

$$\frac{dU}{d\tau} = \dot{Q} - \dot{\mathcal{L}}_{tot} - \sum_K \rho_K U_K$$

$\frac{dU}{d\tau}$ → grandezza estensiva; ρ → grandezza intensiva

$$\dot{\mathcal{L}}_{tot} = \dot{\mathcal{L}}' + \dot{\mathcal{L}}_{puls}, \quad \dot{\mathcal{L}}_{puls} = \sum_K \rho_K P_K V_K \rightarrow \dot{\mathcal{L}}_{tot} = \dot{\mathcal{L}}' + \sum_K \rho_K P_K V_K$$

allora

$$\frac{dU}{d\tau} = \dot{Q} - \dot{\mathcal{L}}' - \sum_K \rho_K P_K V_K - \sum_K \rho_K U_K = \dot{Q} - \dot{\mathcal{L}}' - \sum_K \rho_K \underbrace{(U_K + P_K V_K)}_{= I_K} \Rightarrow$$

(tutte variab. di stato)

$$\Rightarrow \left[\frac{dU}{d\tau} = \dot{Q} - \dot{\mathcal{L}}' - \sum_K \rho_K I_K\right] \text{ per sist aperti}$$

Formula $\mathcal{L}_{rev}$ con il log | sist chiusi

$$\mathcal{L}_{rev} = \int_0^1 P_{int}\, dV$$

$$\mathcal{L} = F \cdot S = \frac{F}{A} \underbrace{S \cdot A}_{= P \cdot \Delta V}$$

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$\mathcal{L}_{rev} = \int_0^1 \frac{nRT}{V} dV = nRT \log\left(\frac{V_1}{V_0}\right)$$

master COPY COPISTERIA
master COPY

Dim Entropia universo aumenta sempre

$\frac{dQ}{T} = \emptyset$ perché non c'è scambio di calore perché il sist è l'universo stesso

quindi $dS = dS_i$ ma $dS_i > \emptyset$ sempre

2° principio sist aperti

- Dal 2° principio per sist chiusi → $dS = \frac{dQ}{T_F} + dS_p$, lo scrivo in forma estensiva → $\frac{dS}{d\tau} = \frac{dQ}{T_F d\tau} + \frac{dS_p}{d\tau}$ → $\frac{dS}{d\tau} = \frac{\dot{Q}}{T_F} + \dot{S}_p$ → per sist aperti (quindi con presenza di bocche) → $\boxed{\frac{dS}{d\tau} = \frac{\dot{Q}}{\sum_k T_{F_k}} + \dot{S}_p - \sum_k g_k s_k}$ → Entropia specifica della k-esima bocca

↓ nel caso di più termostati di frontiera

e quindi nelle bocche in IN $S \gg$ mentre in OUT $S \ll$

- $\dot{S}_p$ è chiamata POTENZA DI PRODUZIONE ENTROPICA

2° principio per sist AMR

$\Phi = \sum \frac{\dot{Q}}{T_F} + \dot{S}_p - \sum |g| (s_u - s_i)$ || $\frac{dS}{d\tau} = 0$ perché i sist AMR sono sist stazionari e quindi hanno entropia S cost

↓ divido per le otteng variabili intensive

$\Phi = \sum \frac{Q}{T_F} + \Delta S_p - \Delta S$ → $\boxed{\Delta S = \sum \frac{Q}{T_F} + \Delta S_p}$ → produzione di entropia per sist AMR

$\boxed{dS = \frac{dQ}{T_F} + dS_p}$ in forma diff.

Rappresenta la variazione infinitesima di entropia tra le bocche di entrata e di uscita

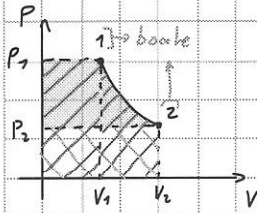
---

$COP_{PC} = COP_{MF} + 1$

→ $COP_{PC} = \frac{|Q^-|}{|L^-|}$; $COP_{MF} = \frac{|Q^+|}{|L^-|}$

$COP_{PC} = \frac{|Q^+|}{|L^-|} + 1 = \frac{|Q^+| + |L^-|}{|L^-|}$ ma $|L^-| = |Q^-| - |Q^+|$ ⇒ $\frac{|Q^+| + |Q^-| - |Q^+|}{|L^-|} = \frac{|Q^-|}{|L^-|} = COP_{PC}$

Quando uso $dL = PdV$ e quando $dL = -VdP$



→ Sist chiuso : $L_{ideale} = \int P dV$ || è il lavoro tot

dim : $\mathcal{L} = F \cdot s = \frac{F}{A} \cdot s \cdot A = P \Delta V$ con P cost

→ sist AMR : $L'_{ideale} = -\int V dP$ || è il lavoro netto, $L_{tot\,sist} = L' + L_{pulsione}$

dim : $L_{tot} = \int P dV$ → $L' = L_{tot} - L_{puls} = L_{tot} - (\overbrace{-P_1 V_1}^{L_{in} < 0} + \overbrace{P_2 V_2}^{L_{out} > 0}) = -\int V dP$ || c'è il "-" perché aperti è un lavoro positivo e la pressione diminuisce ⇒ $dP < 0$

→ sist cilindro-pistone : $L'_{ideale} = \int P dV$ || anche se è aperto chi fa il lavoro è il pistone (come in un sist chiuso) ⇒ il lavoro dipende solo dalle variazioni di volume

Ipotesi di Joule (espansione libera di un gas a pressione)

Ipotesi di Joule(sbagliata): l'energia interna dipende solo dalla temperatura

- Considera un sistema chiuso contenente acqua e ghiaccio a 0°C, all'interno ci sono altri due sistemi A e B collegati da un rubinetto che mette in comunicazione le masse dei due recipienti. La massa B è trascurabile e il sistema A contiene gas (perfetto). La prova inizia aprendo il rubinetto, il gas A va dal sistema A al B fino all'equilibrio delle pressioni.
- Joule voleva stabilire se ci fossero stati degli scambi di calore col termostato visti guardando la variazione di volume del liquido. Come risultato ottenne che non è variato il livello del liquido e che non ci sono stati scambi di calore; quindi la conclusione è che la reazione è adiabatica



non c'è scambio di calore (è il risultato dell'esperienza di Joule)

dim: $\Phi = 0$

1° principio → $dU = dQ - dL$ poiché le pareti sono rigide e non c'è scambio di lavoro con l'esterno

dU è differenziale esatto

$dU = \Phi = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V dT + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T dV$ (V cost)

$\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V = C_V$ calore specifico a V cost

$\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T$ T cost

quindi

$dU = C_V dT + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T dV = \Phi \Rightarrow$

Φ sempre

$\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T = 0$ (il vol specifico aumenta perché diminuisce la densità quando il gas va anche in B)

$\Rightarrow \frac{\partial U}{\partial V} = 0 \Rightarrow$ U e V non dipendono l'una dall'altro (conseguenza derivata parziale)

allora

U non dipende da V ma solo da T°C → $U = f(T°C)$

quindi $\boxed{dU = C_V dT}$

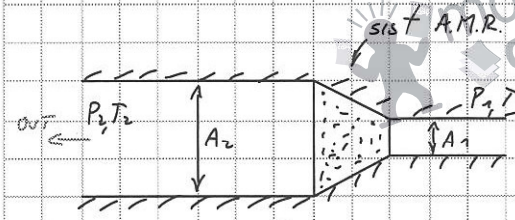
→ Stiamo parlando finora di gas perfetti ma utilizzeremo poi un gas reale e avremo lo stesso risultato

- A Joule gli fu riconosciuta solo l'intuizione che l'energia interna dipende solo dalla temperatura per i gas perfetti(la sua esperienza non ebbe risultati interessanti, non dimostrò la sua ipotesi), fu poi Thompson a dimostrare che U=*f*(T)
- Viene usato acqua e ghiaccio perché hanno un volume specifico diverso e se per caso si verifica uno scambio di calore si ha che il volume (quindi il livello del battente) cambia

master COPY

Ipotesi di Thompson

- Descrizione: prendo un sistema aperto con un "setto poroso" (carta a grana grossa con attriti concentrati) che riduce la pressione. Un altro modo per ridurre la pressione è utilizzando un rubinetto(valvola) semi aperto oppure un tubo capillare isolato termicamente(adiabatico), ovvero un tubo di diametro che va a restringersi. In tutti e tre i casi si ha una variazione di lavoro netto e di calore nulle. L'esperienza non trascura niente (viene considerata anche l'energia meccanica) e di conseguenza è rigorosa e tiene conto di tutto
- Procedimento: l'aria (gas reale) all'interno del tubo è a temperatura superiore a quella critica. La temperatura prima del setto(in IN) è diversa dalla temperatura dopo il setto(in OUT) ed il processo di laminazione è un processo isoentalpico(entalpia costante). Dim. Alla fine si ottiene che dI dipende dalla pressione e dalla temperatura(in disaccordo con Joule). Poi proseguì l'esperienza aumentando la temperatura prima del setto fino a farla essere uguale alla temperatura dopo il setto e quindi in condizione di gas limite dove la laminazione diventa oltre che a isoentalpica anche isoterma. Alla fine si ottiene che l'entalpia dipende solo dalla temperatura se stiamo trattando un gas limite, sennò dipende anche dalla pressione



dim

$dI = \delta Q - \delta L' = 0$ → processo isoentalpico (pareti rigide)

1° principio sist AMR: non ci sono scambi di calore (pareti adiab.)

1° principio sist aperti:

$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \dot{Q} - \dot{\mathcal{L}}' - \Sigma \dot{m}_k I_k$ → non trascuro l'energia meccanica siccheè devo usare la formula completa

$\frac{dE}{d\tau} = \dot{Q} - \dot{\mathcal{L}}' - \Sigma \dot{m}_k H_k$ annullo E_p mettendo il condotto in orizzontale ($h = 0$)

Per eliminare E_c → Faccio sì che la velocità in IN = quella in OUT sagomando opportunamente il condotto (allargando il sist si ottiene $vel_{IN} = vel_{OUT}$) ⇒

$\frac{dE}{d\tau} = 0 \Rightarrow \dot{Q} - \dot{\mathcal{L}}' = \Sigma \dot{m}_k H_k$ → divido per $\dot{m}$ e quindi diventano variabili intensive →

→ $dH = dQ - dL'$ con $H = I + E_c + E_p$ ⇒ $dH = dI$ ⇒ posso usare $dI = dQ - dL'$ senza trascurare niente

($H = E_{mecc} + I$; $E_c = 0$, $E_p = 0$)

quindi,

$\underbrace{dI}_{\text{diff. vesatto}} = dQ - dL' = 0$ (trasf. isoentalpica)

[siamo a $T_1 \neq T_2$ e $P_1 \neq P_2$]

per φ_1

$dI = \left.\frac{\partial I}{\partial T}\right|_P dT + \left.\frac{\partial I}{\partial P}\right|_T dP = c_p dT + \left.\frac{\partial I}{\partial P}\right|_T dP$ ⇒ Siccome $\left.\frac{\partial I}{\partial P}\right|_T \neq 0$ ⇒ comporta IdP allora

c_p calore specifico a P cost (≠0 per un GAS)

$P_1 > P_2$ per il setto poroso

≠0 perché $dI = 0 = c_p dT + \left.\frac{\partial I}{\partial P}\right|_T dP$ e allora $\left.\frac{\partial I}{\partial P}\right|_T \neq 0$

Risultato 1

[$dI = f(P,T)$ (Joule sbagliava)] ‖ gas reale

poi proseguì l'esperimento → $T_2 >> \bar{T}$ fino a $\left[T_1 = T_2\right]_{ip.} = \bar{T}$ dove $d\bar{T} = 0$ e

$dI = \left.\frac{\partial I}{\partial T}\right|_P dT + \left.\frac{\partial I}{\partial P}\right|_T dP$ ⇒ quindi $\left.\frac{\partial I}{\partial P}\right|_T = 0$ che comporta I non dipende da P

e $\left[I = f(T)\right]$ I non dipende da P per $T \gg \bar{T}$ risultato 2 quindi $\left[dI = \left.\frac{\partial I}{\partial T}\right|_P dT + \left.\frac{\partial I}{\partial P}\right|_T dP = C_p dT\right]_{T \gg \bar{T}}$ (C_p)

- Errore esperienza di Joule: perchè l'esperienza fosse significativa ci volevano delle dimensioni dei recipienti molto grandi ed è invece non significativa perchè ottiene lo stesso risultato sia per i gas ideali che per i gas reali. L'esperienza di Thompson invece è significativa
- Verifica sperimentale: P e $\bar{T}$ sono direttamente proporzionali (se P raddoppia raddoppia anche $\bar{T}$, allora $\bar{T} = f(P)$)

master COPY
master COPY CARTOLERIA
master COPY