

Principali Funzioni Termodinamiche

Termodinamica dell'Ingegneria Chimica

Richiamo di strumenti matematici importanti

Se $z(x, y)$ è una generica funzione delle variabili x e y allora

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dy + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

dz è un differenziale esatto

Richiamo di strumenti matematici importanti

Se $z(x, y)$ è una generica funzione delle variabili x e y allora

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right)_y = \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right)_x$$

tale relazione viene detta
Identità di Schwarz

Richiamo di strumenti matematici importanti

Se $f(z)$ è una generica funzione di $z(x, y)$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \left. \frac{df}{dz} \right|_{z=z(x,y)} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$$

Richiamo di strumenti matematici importanti

Se $\begin{cases} z(x, y) \\ x(z, y) \\ y(x, z) \end{cases}$ sono tre funzioni legate fra di loro, allora

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad \text{Regola ciclica o del triplo prodotto}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y^{-1}$$

Le equazioni di Maxwell

L'energia interna U

- Primo Principio della Termodinamica $dU = \delta Q + \delta W$
- Se il processo evolve fra stati di equilibrio $dU = TdS - PdV$
- In generale, poiché $TdS \geq \delta Q$ durante una trasformazione $dU \leq TdS - PdV$

$$dU = TdS - PdV \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$$

Maxwell 1 $\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V}$

Le equazioni di Maxwell

L'entalpia H

Definizione $H = U + PV$

Differenziando $dH = TdS + VdP$

$$dH = TdS + VdP \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V$$

2

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

E' utile, perché a P costante, per sistemi chiusi $dH = TdS = \delta Q^{\text{rev}}$

Le equazioni di Maxwell

L'energia libera di Helmotz A

Definizione $A = U - TS$

Differenziando $dA = -SdT - PdV$

$$dA = -SdT - PdV \rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P$$

3

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

E' utile, perché a T costante, $dA = dU - TdS \leq -PdV = \text{Lavoro}$

Le equazioni di Maxwell

L'energia libera di Gibbs G

Definizione $G = H - TS$

Differenziando $dG = -SdT + VdP$

$$dG = -SdT + VdP \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

4

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

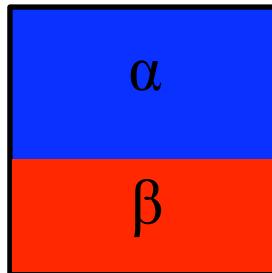
E' utile, perché a T e P costanti,

$$dG \xrightarrow{\text{rev}} \leq 0 \quad \text{e} \quad dG = 0$$

L'energia libera di Gibbs come criterio di equilibrio a T e P costanti

$$G = H - TS$$

$$dG = -SdT + VdP$$



Sistema chiuso, bifasico a T e P costanti: passaggio di una massa dm dalla fase α alla fase β

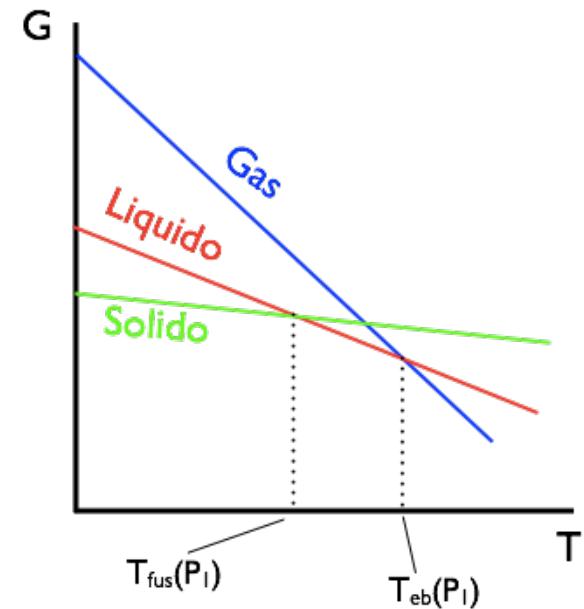
Bilancio di massa

$$\begin{aligned}m_T &= m_\alpha + m_\beta \\dm_T &= dm_\alpha + dm_\beta = 0\end{aligned}$$

Condizione di equilibrio

$$\begin{aligned}dG_T &= d(m_\alpha G_\alpha + m_\beta G_\beta) = 0 \\G_\alpha dm_\alpha + G_\beta dm_\beta &= 0 \\(G_\alpha - G_\beta) dm_\alpha &= 0 \\G_\alpha &= G_\beta\end{aligned}$$

$$\Delta G_{\alpha\beta} = \Delta H_{\alpha\beta} - T_{\alpha\beta} \Delta S_{\alpha\beta} = 0$$



L'energia libera di Gibbs come criterio di equilibrio a T e P costanti

$$G = H - TS$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$dG_\alpha = dG_\beta$$

$$dG_\alpha = -S_\alpha dT_{\alpha\beta} + V_\alpha dP_{\alpha\beta}$$

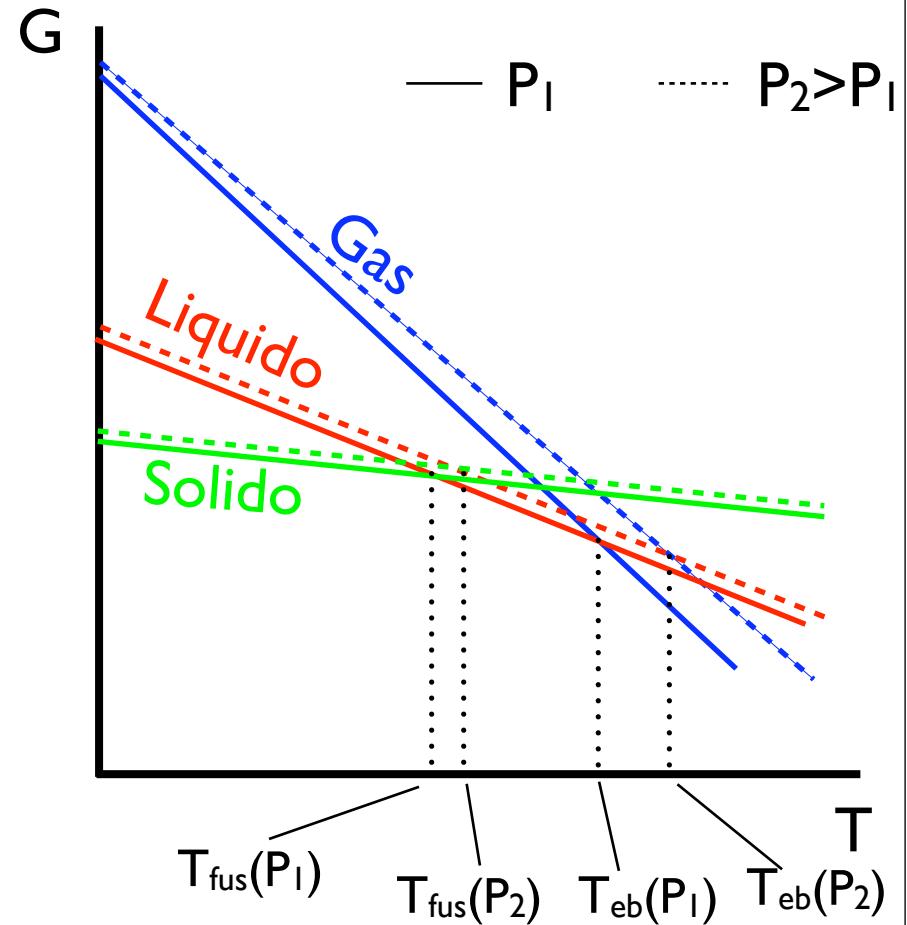
$$dG_\beta = -S_\beta dT_{\alpha\beta} + V_\beta dP_{\alpha\beta}$$

$$(S_\beta - S_\alpha)dT_{\alpha\beta} = (V_\beta - V_\alpha)dP_{\alpha\beta}$$

$$\Delta H_{\alpha\beta} \frac{dT_{\alpha\beta}}{T_{\alpha\beta}} = \Delta V_{\alpha\beta} dP_{\alpha\beta}$$

$$\frac{dP_{\alpha\beta}}{dT_{\alpha\beta}} = \frac{\Delta H_{\alpha\beta}}{T_{\alpha\beta} \Delta V_{\alpha\beta}}$$

Equazione di Clapeyron



L'energia libera di Gibbs come criterio di equilibrio a T e P costanti

$$G = H - TS$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\frac{dP_{\alpha\beta}}{dT_{\alpha\beta}} = \frac{\Delta H_{\alpha\beta}}{T_{\alpha\beta} \Delta V_{\alpha\beta}}$$

Equazione di Clapeyron

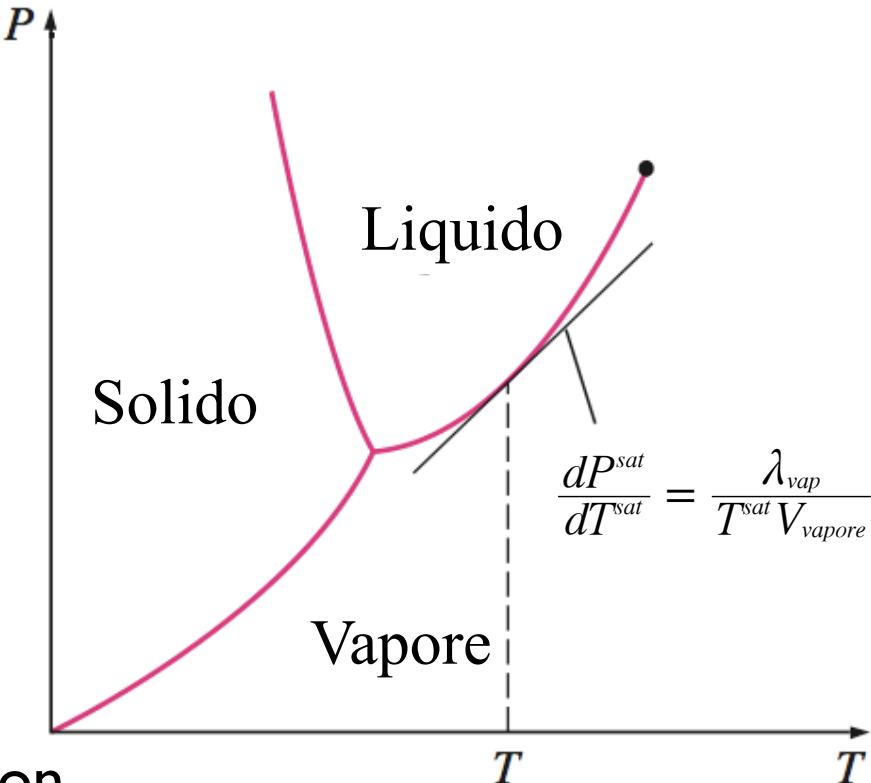
Se si tratta di un equilibrio liquido-vapore:

$$\frac{dP^{sat}}{dT^{sat}} = \frac{\lambda_{vap}}{T^{sat} V_{vapore}}$$

Equazione di Clausius-Clapeyron

$$V_{vapore} \cong RT^{sat}/P^{sat}$$

$$\frac{d \ln P^{sat}}{d(1/T^{sat})} \cong -\frac{\lambda_{vap}}{R}$$



L'equazione di Van't Hoff

$$G = H - TS$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{dG}{RT} - \frac{G}{RT^2}dT = \frac{-SdT + VdP}{RT} - \frac{H - TS}{RT^2}dT$$



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

a P costante, $\left[\frac{d(G/RT)}{dT} \right]_P = -\frac{H}{RT^2}$ equazione di Van't Hoff

Regola Mnemonica

Il quadrato termodinamico di Maxwell

$$1 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

$$2 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$3 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

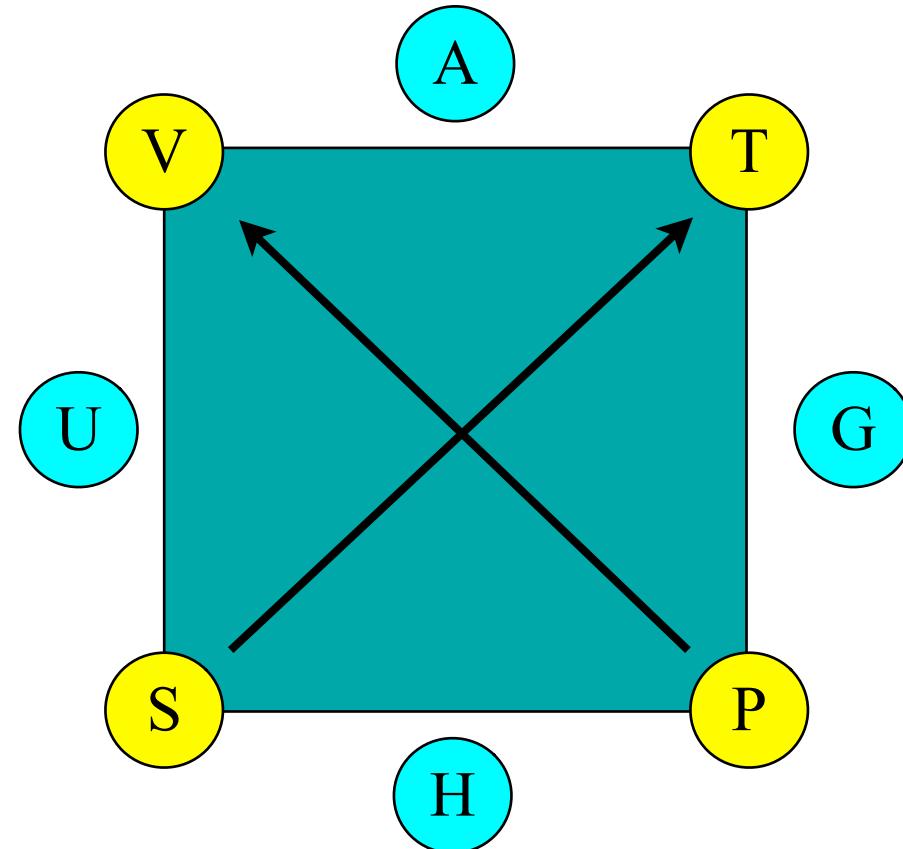
$$4 \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

a $dU = TdS - PdV$

b $dH = TdS + VdP$

c $dA = -SdT - PdV$

d $dG = -SdT + VdP$



Una variazione delle funzioni termodinamiche sui lati del quadrato è descritta dalle variazioni delle funzioni sui vertici adiacenti moltiplicate per le funzioni nei vertici opposti. Le frecce indicano i contributi positivi delle funzioni moltiplicative (se la freccia entra, il contributo è positivo).

Regola Mnemonica

Il quadrato termodinamico di Maxwell

$$1 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

$$2 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$3 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

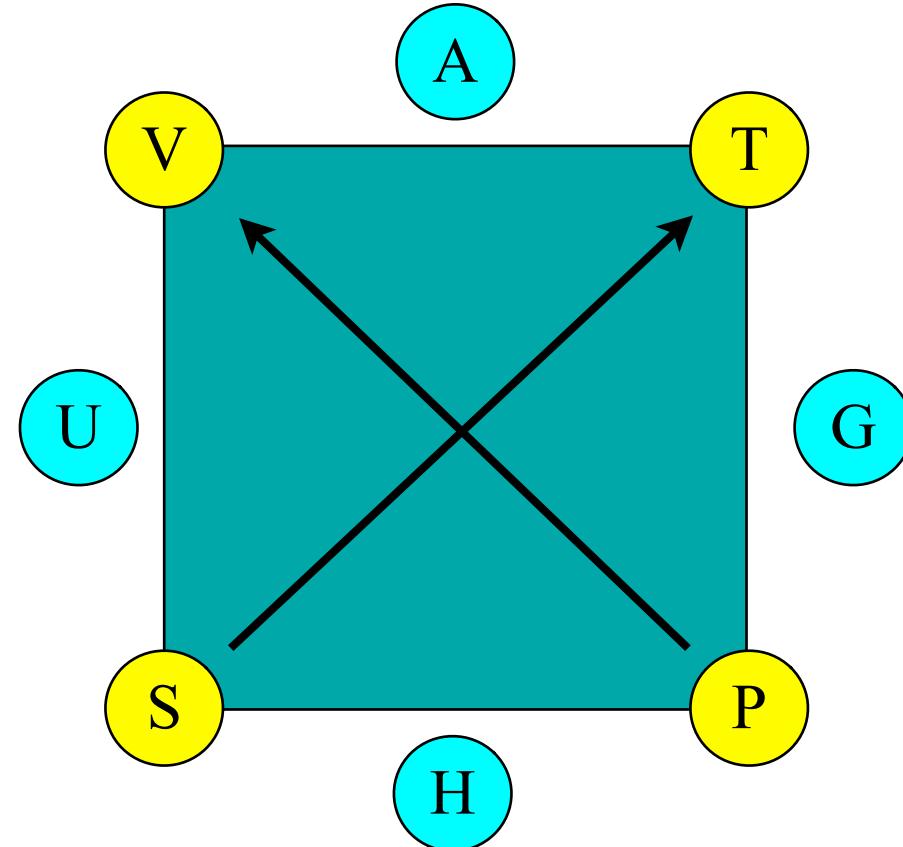
$$4 \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

a $dU = TdS - PdV$

b $dH = TdS + VdP$

c $dA = -SdT - PdV$

d $dG = -SdT + VdP$



I rapporti dei differenziali delle funzioni presenti sui vertici adiacenti sono uguali ai rapporti dei differenziali delle funzioni presenti sugli altri due vertici. Le frecce indicano i contributi positivi dei differenziali a numeratore (se la freccia entra, il contributo è positivo).

Il Calore specifico a pressione costante

Definizione

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad dH = TdS + VdP$$

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

Il Calore specifico a pressione costante

$$\begin{aligned}1 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\2 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\3 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\4 \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\end{aligned}$$

- a $dU = TdS - PdV$
- b $dH = TdS + VdP$
- c $dA = -SdT - PdV$
- d $dG = -SdT + VdP$

Definizione: $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + C_p dT$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \stackrel{4}{=} -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$$

$$dH = V[1 - T\beta]dP + C_p dT \quad \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{coeff. di esp. termica}$$

Oss 1:

$$\beta^{ig} = \frac{1}{T}$$

$$dH^{ig} = C_p dT$$

Oss 2: liquidi e solidi a basse pressioni $\beta \approx 0$ $dH = VdP + C_p dT$

Il Calore specifico a pressione costante

$$1 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

$$2 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$3 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$4 \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

a $dU = TdS - PdV$

b $dH = TdS + VdP$

c $dA = -SdT - PdV$

d $dG = -SdT + VdP$

Definizione: $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

$$dH = V[1 - T\beta]dP + C_p dT$$

Per processi isoentalpici:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H=\text{cost}} = - \frac{V[1 - T\beta]}{C_p}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H=\text{cost}}$$

**coefficiente
di Joule-
Thomson**

Oss 1:

Il coefficiente μ è una misura della variazione di T in funzione della P (o viceversa) per processi ad $H=\text{cost}$

Oss 2:

$$\mu^{\text{ig}} = 0$$

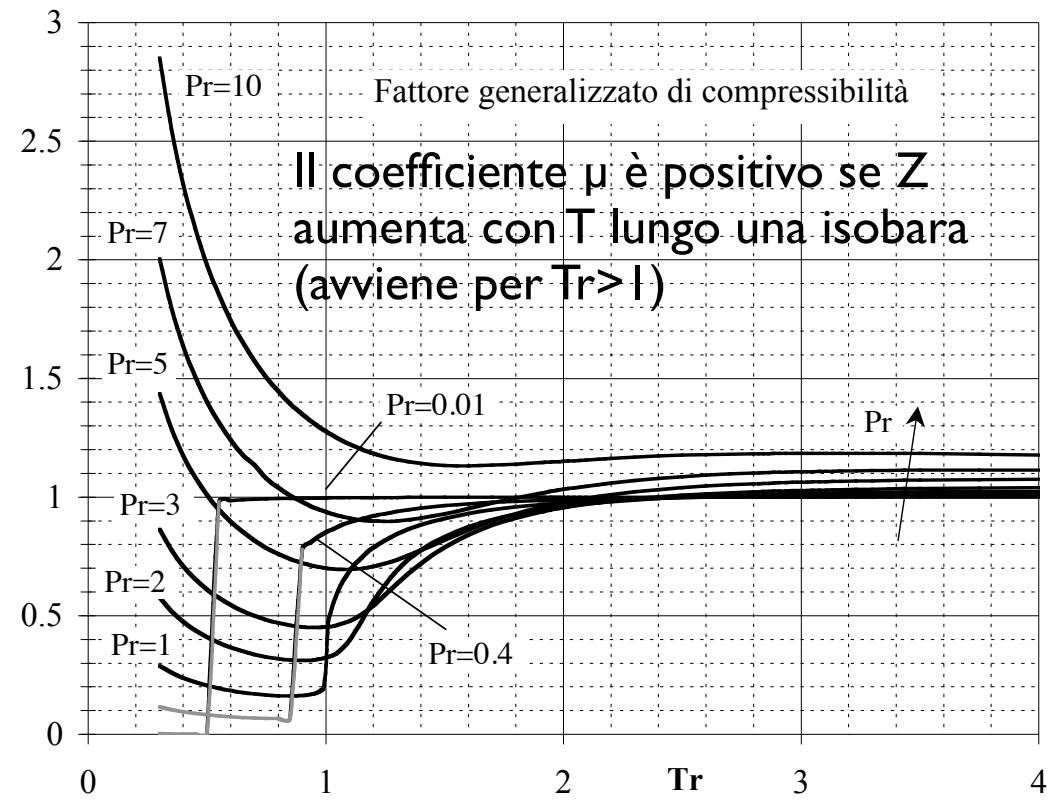
Coefficiente di Joule-Thomson

Definizione: $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H=\text{cost}}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{V[1 - T\beta]}{C_p} = \frac{RT^2}{C_p P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$$

μ può essere sia positivo (una espansione causa un raffreddamento) che negativo (un'espansione causa un riscaldamento)

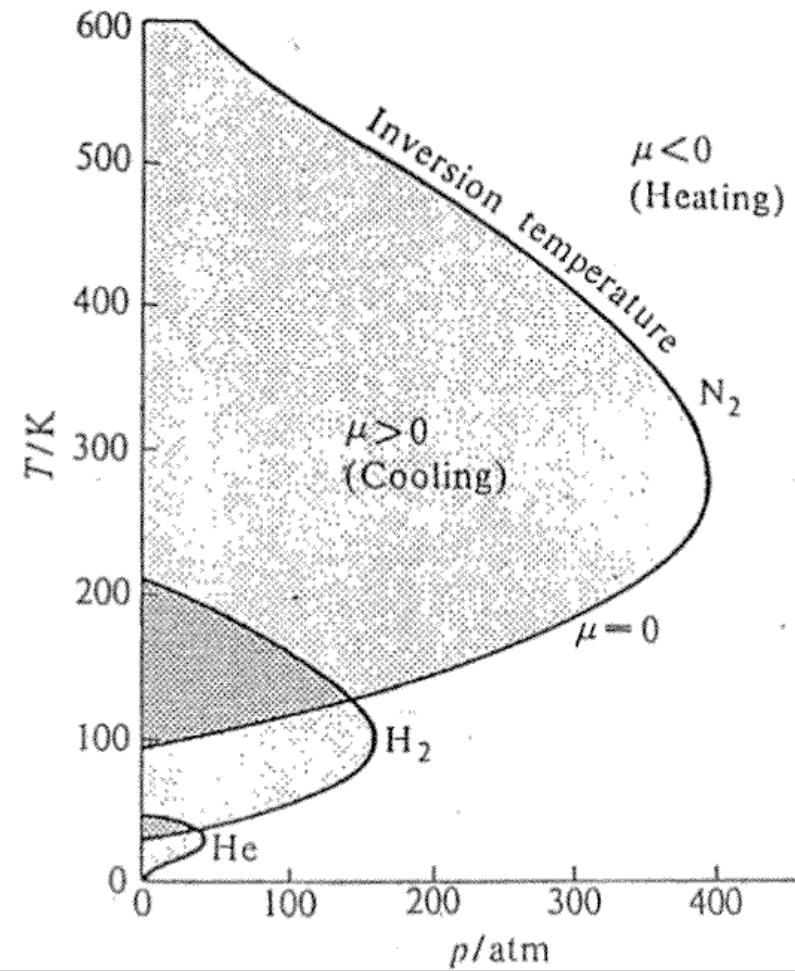
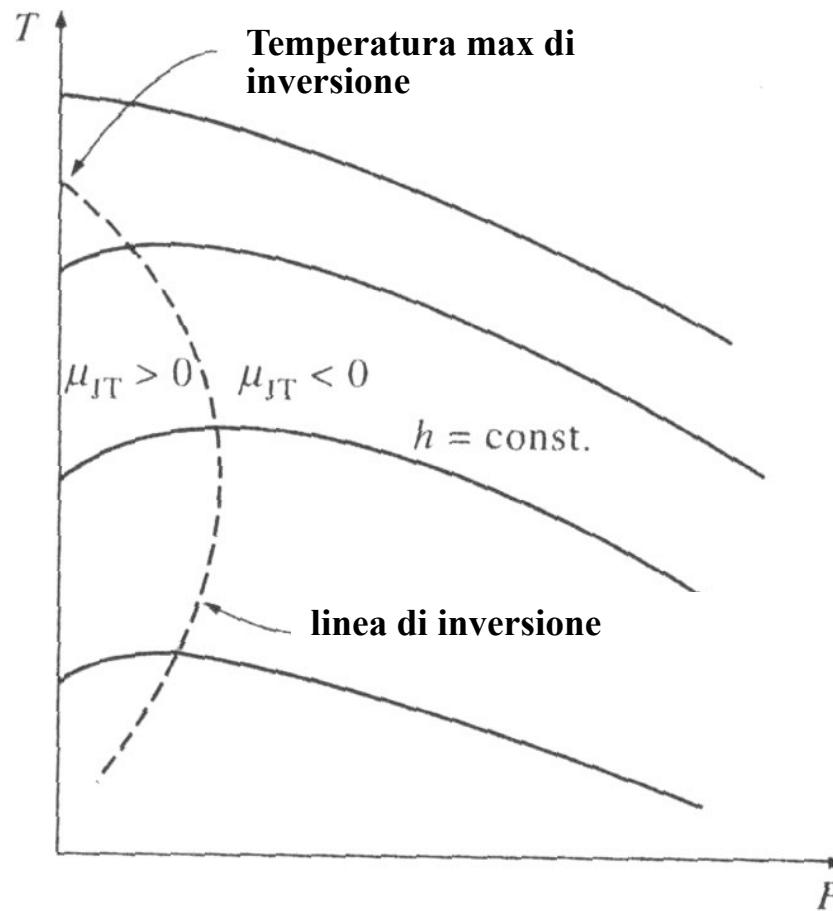
Oss: $\mu^{\text{ig}} = 0$



Coefficiente di Joule-Thomson

Definizione:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H=\text{cost}}$$



Coefficiente di Joule-Thomson

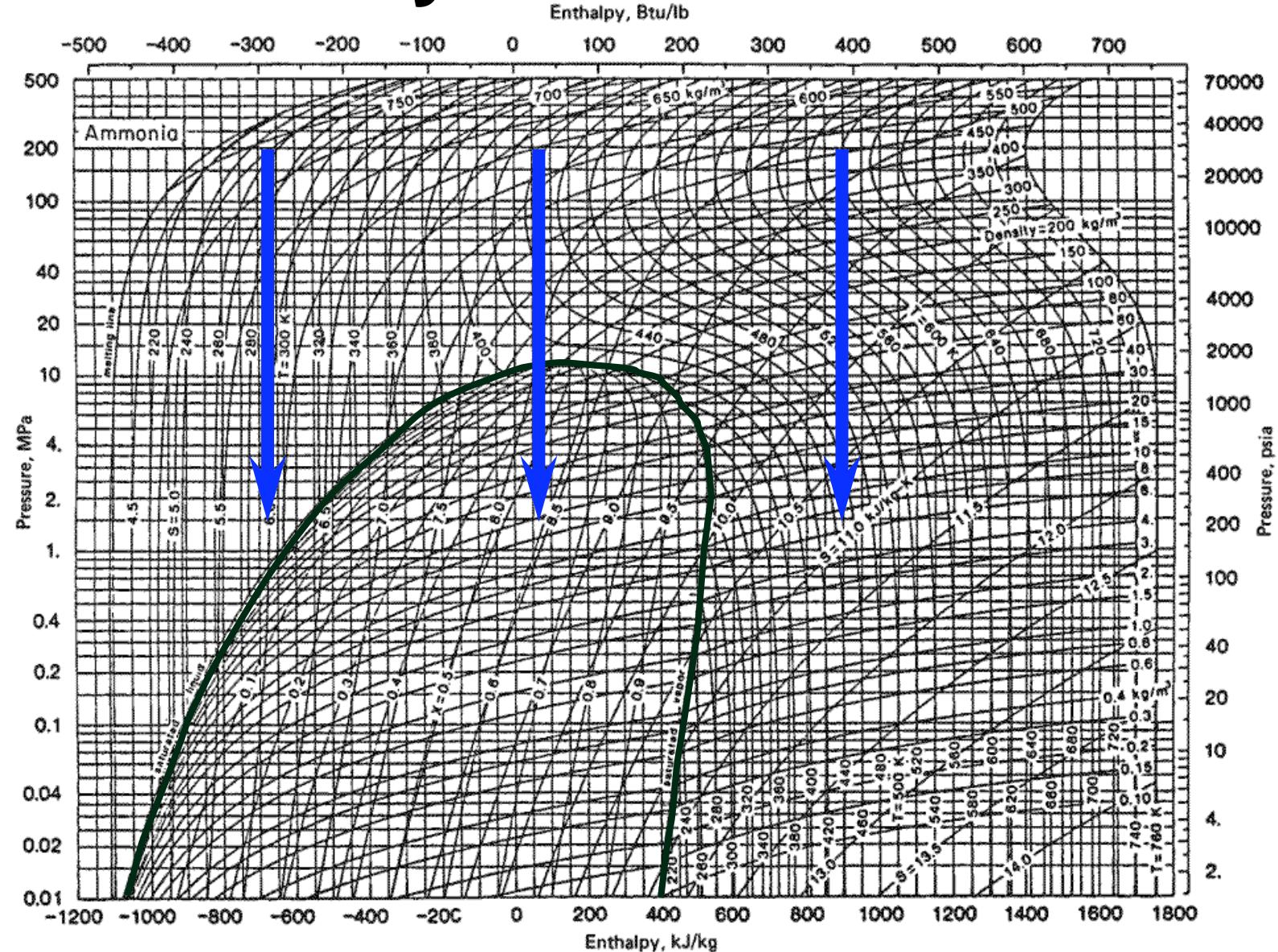


FIG. 2-6 Enthalpy-log-pressure diagram for ammonia, 1 MPa = 10 bar. (Copyright 1981 by the American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers and reproduced by permission of the copyright owner.)

Il Calore specifico a volume costante

Definizione $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ $dU = TdS - PdV$

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

Ricordiamo che $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$

In generale $C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X$

II Calore specifico a volume costante

Definizione: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

$$\begin{aligned} 1 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \\ 2 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \\ 3 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ 4 \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \end{aligned}$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \stackrel{a}{=} T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \stackrel{3}{=} T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

- a $dU = TdS - PdV$
- b $dH = TdS + VdP$
- c $dA = -SdT - PdV$
- d $dG = -SdT + VdP$

$$dU = P[-1 + T\gamma]dV + C_V dT \qquad \gamma = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

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

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

comprimibilità

Oss: $\kappa^{ig} = \frac{1}{P}$

II Calore specifico a volume costante

Definizione: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

$$1 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

$$2 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$3 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$4 \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \stackrel{a}{=} T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \stackrel{3}{=} T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

- a $dU = TdS - PdV$
- b $dH = TdS + VdP$
- c $dA = -SdT - PdV$
- d $dG = -SdT + VdP$

$$\gamma = \frac{1}{P} \frac{\beta}{\kappa}$$

$$dU = P[-1 + T\gamma]dV + C_V dT$$

OSS:

$$\gamma^{ig} = \frac{1}{T} \quad dU^{ig} = C_V dT$$

Relazioni fra calori specifici ed entropia

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

$$1 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

$$2 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$3 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$4 \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T}$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \stackrel{4}{=} \frac{C_p}{T} dT - \beta V dP$$

a $dU = TdS - PdV$

b $dH = TdS + VdP$

c $dA = -SdT - PdV$

d $dG = -SdT + VdP$

Oss:

$$\beta^{ig} = \frac{1}{T} \qquad dS^{ig} = \frac{C_p}{T} dT - \frac{R}{P} dP$$

Relazioni fra calori specifici ed entropia

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

$$1 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

$$2 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$3 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$4 \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \overset{a}{=} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \overset{3}{=} \frac{C_V}{T} dT + \gamma P dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\beta}{\kappa} dV$$

a $dU = TdS - PdV$

b $dH = TdS + VdP$

c $dA = -SdT - PdV$

d $dG = -SdT + VdP$

Oss:

$$\gamma^{ig} = \frac{1}{T}$$

$$dS^{ig} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

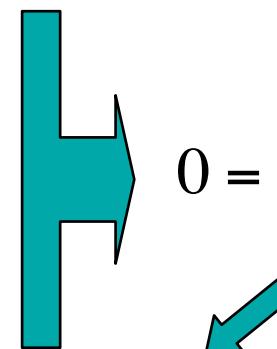
Relazioni fra calori specifici ed entropia

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \gamma P dV$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \beta V dP$$

$$dT = \frac{T}{C_p - C_v} \beta V dP + \frac{T}{C_p - C_v} \gamma P dV$$

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



$$0 = \frac{C_p - C_v}{T} dT - \beta V dP - \gamma P dV$$



$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{T}{C_p - C_v} \gamma P$$

$$C_p - C_v = \beta \gamma T V P = \frac{\beta^2 T V}{\kappa}$$

Oss 1 : β può essere negativo, ma $\kappa > 0$ e quindi $C_p - C_v > 0$

Oss 2 : $\beta^{ig} = \frac{1}{T}$ $\gamma^{ig} = \frac{1}{T}$ $C_p^{ig} - C_v^{ig} = R$ Rel. di Mayer

Oss 3: liquidi e solidi a basse pressioni $\beta \approx 0$ $C_p \approx C_v = C$