

Stati di equilibrio stabile

- 1) Concetti di base
- 2) Primo principio della termodinamica
- 3) Secondo principio della termodinamica
- 4) **STATI DI EQUILIBRIO STABILE**
- 5) *Diagramma energia-entropia*
- 6) *Lavoro, non-lavoro e calore*
- 7) *Macchine termiche*
- 8) *Sistemi semplici*
- 9) *Proprietà di sostanze pure all'ES*
- 10) *Sistemi aperti*
- 11) *Exergia e rendimento exergetico*
- 12) *Aria umida*

Massima entropia & Minima energia

Principio della massima entropia: fra tutti gli stati con dati valori di energia, quantità di costituenti e parametri, quello di equilibrio stabile ha la massima entropia (dimostrazione si basa sul principio di reversibilità e sulla definizione di SES)

Principio della minima energia: fra tutti gli stati con dati valori di entropia, quantità di costituenti e parametri esiste uno ed un solo SES, che è anche lo stato di minima energia

Principio di stato

Principio di stato: tra gli stati con gli stessi valori di energia, quantità di costituenti e parametri uno e uno solo è di equilibrio stabile (per il secondo principio della termodinamica). Perciò il valore di ogni proprietà del sistema in uno SES è univocamente determinato dai valori di energia, quantità di costituenti e parametri ($r+s+1$).

$$P = P(E, n_1, \dots, n_r, \beta_1, \dots, \beta_s)$$

Relazione fondamentale (in forma entropica): applicando il principio di stato alla proprietà entropia

$$S = S(E, n_1, \dots, n_r, \beta_1, \dots, \beta_s)$$

Relazione fondamentale in forma energetica: si ottiene invertendo la relazione fondamentale rispetto ad E

$$E = E(S, n_1, \dots, n_r, \beta_1, \dots, \beta_s)$$

Le due relazioni fondamentali sono *analitiche* rispetto a tutte le variabili

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Stati di equilibrio stabile v. 1.1

3

Derivate della relazione fondamentale

Ciascuna derivata prima della relazione fondamentale entropica $S=S(E, \mathbf{n}, \beta)$ o di quella energetica $E=E(S, \mathbf{n}, \beta)$ rappresenta una proprietà della famiglia degli SES di un sistema.

N.B. Nel seguito considereremo sistemi che hanno il volume come unico parametro, perciò $S=S(E, \mathbf{n}, V)$ e $E=E(S, \mathbf{n}, V)$. Per questi sistemi la relazione fondamentale ha $r+2$ variabili indipendenti.

La *temperatura (assoluta)* T è definita come

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{n,V} = \frac{1}{(\partial S / \partial E)_{n,V}}$$

Il *potenziale chimico dell'i-esimo costituente* μ_i è definito come

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,n,V} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{E,n,V}$$

La *pressione* p è definita come

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,n} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,n}$$

Notazione per le derivate parziali

Data la relazione $z=z(x,y)$ si introduce il simbolo

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

che contiene tutte le informazioni su quali siano le variabili indipendenti della funzione oggetto della derivata

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Stati di equilibrio stabile v. 1.1

4

Mutuo equilibrio stabile

Due sistemi si dicono in **mutuo equilibrio stabile (MES)** se i rispettivi stati sono tali che il sistema composto è in uno stato di equilibrio stabile.

Condizioni necessarie per il mutuo equilibrio

- C.n. per il mutuo equilibrio fra due sistemi che possono scambiare *entropia ed energia* è l'*uguaglianza delle temperature*.
- C.n. per il mutuo equilibrio fra due sistemi che possono scambiare *volume ed energia* è l'*uguaglianza delle pressioni*.
- C.n. per il mutuo equilibrio fra due sistemi che possono scambiare l'*i-esimo costituente* ed energia è l'*uguaglianza dei potenziali chimici dell'i-esimo costituente*.

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Stati di equilibrio stabile v. 1.1

5

Cenni di termometria

Temperatura e termometri

Misura della temperatura si basa

- sull'uguaglianza delle temperature per MES
- esistenza di sistemi (**termometri**) i cui SES sono biunivocamente associati ad una proprietà facilmente misurabile (prop. **termometrica**): lunghezza colonna di mercurio, differenza di potenziale ai capi di una termocoppia,...

Si pone un termometro B in contatto con il sistema A e si attende che i due sistemi si portino in mutuo equilibrio, $T^A = T^B$. **Termometria** prescrive le procedure atte a limitare e stimare la variazione di stato di A causata dall'interazione con B.

Temperatura (assoluta)

- Dimensioni: nel S.I. è una grandezza fondamentale
- Unità di misura (S.I.): kelvin, K

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Stati di equilibrio stabile v. 1.1

6

Cenni di termometria

Temperatura relativa Celsius

Introdotta nel 1742 da Celsius basandosi su

$$\Delta L \propto \Delta T$$

per termometri a mercurio.

Procedura di misura: scelti come riferimento un sistema e due suoi stati facilmente riproducibili (punti fissi), si assegna a ciascuno stato un valore (t_o e t_e) e si misura la lunghezza della colonna di mercurio corrispondente (L_o e L_e).

Posto il termometro a contatto con il sistema di cui si vuole misurare la temperatura, raggiunto il MES si misura la lunghezza della colonna di mercurio, L

$$t = t_o + \frac{L - L_o}{L_e - L_o} (t_e - t_o)$$

- Sistema: H₂O.
- Stati: miscela di acqua e ghiaccio a pressione atmosferica, $t_o = 0$ °C
miscela di acqua e vapore a pressione atmosferica, $t_e = 100$ °C
- Unità di misura: grado celsius, °C

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Stati di equilibrio stabile v. 1.1

7

Cenni di termometria

Relazioni tra temperatura e temperature relative

$$T_o = 273,15 \text{ K}, \quad T_e = 373,15 \text{ K}$$

$$t = 1 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{K}} (T - T_o) = 1 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{K}} (T - 273,15 \text{ K})$$

$$T = 1 \frac{\text{K}}{^{\circ}\text{C}} (t + 273,15 \text{ } ^{\circ}\text{C})$$

$$\frac{\Delta T}{\text{K}} = \frac{\Delta t}{^{\circ}\text{C}}$$

Temperatura Fahrenheit. Unità di misura: grado fahrenheit, °F

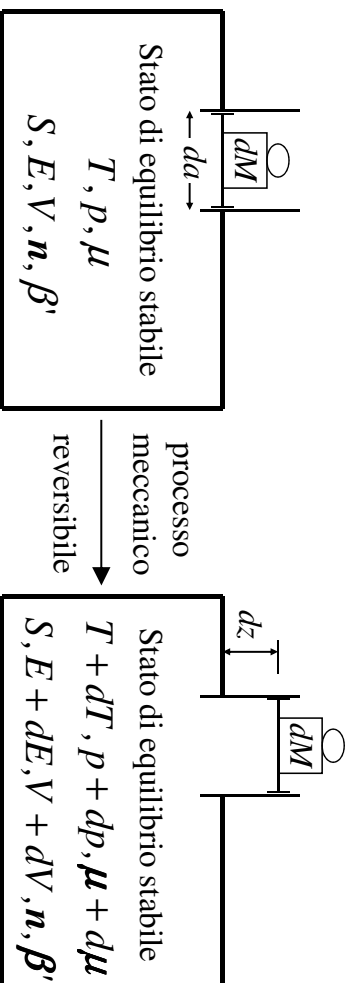
$$t^{\text{Fahrenheit}} = 32 \text{ } ^{\circ}\text{F} + \frac{9 \text{ } ^{\circ}\text{F}}{5 \text{ K}} (T - 273,15 \text{ K})$$

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Stati di equilibrio stabile v. 1.1

8

Pressione



$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, n}$$

La pressione p è pari alla forza per unità di area esercitata dal sistema sulle pareti che ne confinano i costituenti nel volume V .

- Dimensioni: $[\text{pressione}] = \frac{[\text{energia}]}{[\text{volume}]} = \frac{[\text{forza}]}{[\text{area}]}$
- Unità di misura (S.I.): $1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m s}^2}$

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Stati di equilibrio stabile v. 1.1

9

Serbatoio

- Serbatoio (termico):** è un sistema R con un comportamento che approssima le tre condizioni limite seguenti:
- passa solo attraverso SES;
 - resta sempre in equilibrio mutuo con una copia di se stesso che non subisca variazioni di stato;
 - due serbatoi inizialmente in equilibrio mutuo possono scambiarsi reversibilmente energia, quantità di costituenti e volume senza alcun effetto su qualunque altro sistema.

La temperatura (e la pressione e i potenziali chimici dei costituenti) di un serbatoio sono costanti.

Esempi di serbatoio.

- *Acqua al punto triplo*
- Sistemi di dimensioni tali che le interazioni con altri sistemi non provocano variazioni sensibili della loro temperatura (e pressione e potenziali chimici) \Rightarrow l'*ambiente*

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Stati di equilibrio stabile v. 1.1

10