

Sistemi semplici

- 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*

Sistemi semplici

Consideriamo λ sistemi identici \mathcal{A} , nello stesso SES. Chiamiamo A un sistema identico ai precedenti (stessi costituenti, confinati in una regione di spazio da forze esterne descritte solo dal parametro volume), in uno SES con E, V, \mathbf{n} pari a λ volte le corrispondenti proprietà di un sistema \mathcal{A} .
 Ciascun sistema \mathcal{A} ha la stessa relazione fondamentale di A (la relazione funzionale è la stessa).

Sistema \mathcal{A} : stato di equilibrio stabile con E, V, n_1, \dots, n_r

Sistema \mathcal{A} : stato di equilibrio stabile con $\frac{E}{\lambda}, \frac{V}{\lambda}, \frac{n_1}{\lambda}, \dots, \frac{n_r}{\lambda}$
Sistema \mathcal{A} : stato di equilibrio stabile con $\frac{E}{\lambda}, \frac{V}{\lambda}, \frac{n_1}{\lambda}, \dots, \frac{n_r}{\lambda}$
⋮
Sistema A : stato di equilibrio stabile con E, V, n_1, \dots, n_r

$$S^A = S(E, V, \mathbf{n})$$

$$S^A = S(E/\lambda, V/\lambda, \mathbf{n}/\lambda)$$

In generale $S^A \geq \lambda S^{\mathcal{A}}$

Sistemi semplici

Il sistema A si può ritenere ottenuto accostando i λ sistemi A e rimuovendo le pareti interne. I λ sistemi A costituiscono, pertanto, una partizione o suddivisione del sistema A . Se

$$S^A > \lambda S^A$$

la presenza di pareti interne altera il valore delle proprietà all'equilibrio stabile.

Questo effetto è significativo solo per sistemi suddivisi in parti contenenti poche molecole o atomi. Se il numero di molecole contenute in ogni parte è di alcune decine di unità

$$S^A \approx \lambda S^A$$

e gli effetti della suddivisione tendono a scomparire.

Chiameremo **sistema semplice** un sistema A per il quale si ha

$$S^A = \lambda S^A$$

per qualunque partizione.

Nei sistemi di interesse ingegneristico parti anche molto piccole contengono un grande numero di particelle, il modello di sistema semplice costituisce un'approssimazione molto accurata.

a.a. 12/13

SEI-FT - Sistemi semplici v. 1.1

3

Funzioni omogenee

Funzione omogenea: una funzione si dice omogenea di ordine k in tutte le variabili se

$$f(x, y, z) = \lambda^k f(x/\lambda, y/\lambda, z/\lambda) \quad \text{per ogni } \lambda \text{ reale}$$

Si può avere omogeneità rispetto solo ad alcune variabili.

Sistema semplice: è un sistema la cui relazione fondamentale è una funzione omogenea di primo grado in tutte le variabili

$$S(U, V, \mathbf{n}) = \lambda S(U/\lambda, V/\lambda, \mathbf{n}/\lambda) \quad \text{per ogni } \lambda \text{ reale}$$

Per i sistemi semplici adottiamo la convenzione di indicare l'energia con la lettera U anziché E e di chiamarla *energia interna*.

Per un sistema semplice vale anche

$$U(S, V, \mathbf{n}) = \lambda U(S/\lambda, V/\lambda, \mathbf{n}/\lambda) \quad \text{per ogni } \lambda \text{ reale}$$

a.a. 12/13

SEI-FT - Sistemi semplici v. 1.1

4

Proprietà estensive

Per le proprietà definite per gli SES dei sistemi semplici adottiamo le seguenti definizioni

- La proprietà P_e è **estensiva** se definita da una relazione omogenea di ordine uno rispetto alle variabili U, V, \mathbf{n}

$$P_e(U, V, \mathbf{n}) = \lambda P_e(U/\lambda, V/\lambda, \mathbf{n}/\lambda) \quad \text{per ogni } \lambda \text{ reale}$$

Sono estensive le seguenti proprietà:

$$S, U, V, n_1, \dots, n_r, n = \sum_{i=1}^r n_i, m_i = n_i M_i, m = \sum_{i=1}^r m_i, \dots$$

dove n è il numero totale di moli, M_i la *massa molecolare* del costituente i , m_i la massa dei costituenti di tipo i e m la massa del sistema.

a.a. 12/13

SEI-FT - Sistemi semplici v. 1.1

5

Proprietà intensive

Per le proprietà definite per gli SES dei sistemi semplici adottiamo le seguenti definizioni

- La proprietà P_i è **intensiva** se definita da una relazione omogenea di ordine zero rispetto alle variabili U, V, \mathbf{n}

$$P_i(U, V, \mathbf{n}) = P_i(U/\lambda, V/\lambda, \mathbf{n}/\lambda) \quad \text{per ogni } \lambda \text{ reale}$$

Sono intensive le seguenti proprietà:

$$T, p, \mu_1, \dots, \mu_r, \rho = \frac{m}{V}, \gamma_i = \frac{n_i}{n}, x_i = \frac{m_i}{m}$$

dove ρ è la *densità*, γ_i la *frazione molare* del costituente i e x_i la *frazione massica* del costituente i .

Inoltre, sono proprietà intensive tutti i rapporti fra due proprietà estensive o fra due combinazioni lineari di proprietà estensive (**proprietà specifiche**).

a.a. 12/13

SEI-FT - Sistemi semplici v. 1.1

6

Proprietà intensive

Proprietà specifiche di uso frequente sono i rapporti fra una proprietà estensiva (es. entropia, energia, volume,...) e la massa m , la quantità di costituente totale n o il volume V .

$$s = \frac{S}{n}, \quad u = \frac{U}{n}, \quad v = \frac{V}{n}, \dots$$

$$s^* = \frac{S}{m}, \quad u^* = \frac{U}{m}, \quad v^* = \frac{V}{m}, \dots$$

dove l'asterisco serve a distinguere le proprietà specifiche *massiche* da quelle *molari*, in caso di necessità: essi sono spesso omessi se il contesto e/o la condizione di omogeneità dimensionale delle relazioni rendono evidente che si tratta delle quantità massiche.

s è l'*entropia specifica* (molare o massica), u l'*energia interna specifica*, v il *volume specifico*.

a.a. 12/13

SEI-FT - Sistemi semplici v. 1.1

7

Stato intensivo

La relazione fondamentale per i sistemi semplici può essere scritta nella forma

$$U = U(S, V, \mathbf{n}) = nu(s, v, \mathbf{y})$$

ciò significa che è sufficiente conoscere la relazione fondamentale per una quantità di cost. tot. unitaria.

La relazione

$$u = u(s, v, \gamma_1, \dots, \gamma_r)$$

ha $r+1$ variabili indipendenti, poiché

$$\sum_{i=1}^r \gamma_i = 1$$

Stato intensivo: per gli s.e.s. di un sistema semplice, chiamiamo stato intensivo l'insieme dei valori di tutte le proprietà intensive

$$\{y_1, \dots, \gamma_r, v, u, s, T, p, \mu_1, \dots, \mu_r, \rho, \dots\}$$

ciascuna delle quali è funzione di un insieme di $r+1$ delle altre, purché indep.

È facile dimostrare che lo stato, cioè l'insieme dei valori di tutte le proprietà, è noto se oltre allo stato intensivo è noto il valore di almeno una proprietà estensiva (ad es. la massa m).

a.a. 12/13

SEI-FT - Sistemi semplici v. 1.1

8

Relazione di Eulero

Per gli S.E.S. di un sistema semplice vale la seguente **relazione**, detta **di Eulero**,

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^r \mu_i n_i$$

Ricordando che differenziando la relazione fondamentale si ottiene

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (\text{anche detta } \mathbf{relazione di Gibbs})$$

differenziando la relazione di Eulero e sottraendo la relazione di Gibbs si ottiene

$$0 = SdT - Vdp + \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i \quad (\text{anche detta } \mathbf{relazione di Gibbs-Duhem})$$

Essa mostra che in una trasformazione fra S.E.S. "adiacenti" di un sistema semplice, non è possibile variare indipendentemente T , p e μ

a.a. 12/13

SEI-FT - Sistemi semplici v. 1.1

9

Relazione di Eulero

Dim. (cenni): indicata con λ una variabile reale e differenziando rispetto a λ l'uguaglianza

$$\lambda U(S, V, \mathbf{n}) = U(\lambda S, \lambda V, \lambda \mathbf{n})$$

si ottiene

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} [\lambda U(S, V, \mathbf{n})] = \frac{\partial}{\partial \lambda} [U(\lambda S, \lambda V, \lambda \mathbf{n})]$$

Applicando la formula di derivazione di funzioni composte

$$U(S, V, \mathbf{n}) =$$

$$= \frac{\partial U}{\partial x_1}(x_1, \lambda V, \lambda \mathbf{n}) \bigg|_{x_1=\lambda S} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U}{\partial x_2}(x_2, \lambda \mathbf{n}) \bigg|_{x_2=\lambda V} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \dots$$

$$U(S, V, \mathbf{n}) = T(\lambda S, \lambda V, \lambda \mathbf{n})S - p(\lambda S, \lambda V, \lambda \mathbf{n})V + \dots$$

Poiché T, p, \dots sono omogenee di ordine zero, si ottiene, infine,

$$U(S, V, \mathbf{n}) = T(S, V, \mathbf{n})S - p(S, V, \mathbf{n})V + \mu_1(S, V, \mathbf{n})n_1 + \dots$$

a.a. 12/13

SEI-FT - Sistemi semplici v. 1.1

10

Fasi

Si consideri un sistema semplice suddiviso in tanti sottosistemi (al limite infinitesimi) tutti in equilibrio mutuo tra loro: i vari sottosistemi devono avere gli stessi valori di T, p, μ , ma possono avere stati intensivi diversi

- se, qualunque sia la suddivisione, tutte le parti sono nello stesso stato intensivo, lo stato viene detto **stato omogeneo**
- se è possibile suddividere il sistema in modo che almeno due parti siano in uno stato intensivo differente, lo stato viene detto **stato eterogeneo**
- se il sistema è in uno stato eterogeneo si può sempre trovare una suddivisione tale che ogni parte sia in uno stato omogeneo; l'insieme delle parti caratterizzate dallo stesso stato intensivo viene chiamato **fase**
- I termini fase e stato di aggregazione non sono sinonimi

a.a. 12/13

SEI-FT - Sistemi semplici v. 1.1

11

Fasi

Una fase di un sistema semplice è a sua volta un sistema semplice

Sistema A : stato di equilibrio stabile con

$$E = E^{(1)} + E^{(2)} + \dots + E^{(q)}$$

$$V = V^{(1)} + V^{(2)} + \dots + V^{(q)}$$

$$n_1 = n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \dots + n_1^{(q)}$$

$$\vdots$$

$$n_r = n_r^{(1)} + n_r^{(2)} + \dots + n_r^{(q)}$$

Fase (1): stato omogeneo con	$E^{(1)}, V^{(1)}, n_1^{(1)}, \dots, n_r^{(1)}$
Fase (2): stato omogeneo con	$E^{(2)}, V^{(2)}, n_1^{(2)}, \dots, n_r^{(2)}$
	\vdots
Fase (q): stato omogeneo con	$E^{(q)}, V^{(q)}, n_1^{(q)}, \dots, n_r^{(q)}$

- Dato un sistema semplice, qual è il massimo numero di fasi che possono coesistere in equilibrio?
- In un processo che inizi in uno SES con q fasi e termini in un altro SES con le stesse q fasi, quante proprietà nei due insiemi sottostanti possono variare indipendentemente?

$$\left\{ T, p, Y^{(1)}, Y^{(2)}, \dots, Y^{(q)} \right\}$$

$$\left\{ T, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r \right\}$$

a.a. 12/13

SEI-FT - Sistemi semplici v. 1.1

12

Regola delle fasi

Regola delle fasi di Gibbs: delle $2 + r \cdot q$ variabili

$$\{T, p, \mathbf{y}^{(1)}, \mathbf{y}^{(2)}, \dots, \mathbf{y}^{(q)}\}$$

(che determinano gli stati intensivi di tutte le fasi) solo un sottoinsieme di $r+2-q$ sono indipendenti (cioè possono essere variate indipendentemente quando il sistema semplice deve passare da uno SES iniziale con q fasi ad un altro SES adiacente con le stesse q fasi). Il numero $F = r+2-q$ è detto **varianza**.

Infatti valgono le q condizioni

$$\sum_{i=1}^r y_i^{(j)} = 1 \quad \text{per } j = 1, \dots, q$$

Inoltre le q diverse fasi in equilibrio mutuo devono avere gli stessi potenziali chimici e per ogni fase è possibile scrivere $\mu_i = \mu_i(T, p, \mathbf{y})$, perciò valgono le seguenti $r(q-1)$ relazioni

$$\mu_i^{(1)}(T, p, \mathbf{y}^{(1)}) = \mu_i^{(2)}(T, p, \mathbf{y}^{(2)}) = \dots = \mu_i^{(q)}(T, p, \mathbf{y}^{(q)}) \quad i = 1, 2, \dots, r$$

N.B. Questo vale nel caso che nel sistema non si abbiano reazioni chimiche...

a.a. 12/13

SEI-FT - Sistemi semplici v. 1.1

13

Regola delle fasi: sostanza pura

Esempio:

Per una sostanza pura (sistema semplice monocostruente) $r = 1 \Rightarrow F = 3 - q$

Le variabili sono $2+q$ $T, p, y_1^{(1)}, y_1^{(2)}, \dots, y_1^{(q)}$

Valgono le q condizioni $y_1^{(j)} = 1$ per $j = 1, \dots, q \Rightarrow 2$ variabili T, p

Inoltre valgono le $q-1$ relazioni $\mu_1^{(1)}(T, p) = \mu_1^{(2)}(T, p) = \dots = \mu_1^{(q)}(T, p)$

- Stato monofase (omogeneo): $q = 1 \Rightarrow F = 2$
 T e p possono essere variati indipendentemente e vale $\mu = \mu(T, p)$
- Stato bifase: $q = 2 \Rightarrow F = 1$
si può variare solo una tra T o p , l'altra viene determinata dalla relazione $p = p_{\text{sat}}(T)$ ottenuta da $\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p)$
- Stato trifase: $q = 3 \Rightarrow F = 0$
non è possibile variare né T , né p , e vale $\mu = \mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p) = \mu^{(3)}(T, p)$ la terza T, p, μ è isolata (**punto triplo**), cioè non esistono valori adiacenti di T, p, μ , in cui le stesse tre fasi possono coesistere
- Non esistono stati con più di tre fasi contemporaneamente

a.a. 12/13

SEI-FT - Sistemi semplici v. 1.1

14