

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) *Aria umida*
- (?) *Exergia e rendimento exergetico*

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

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

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

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.

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

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

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.

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**).

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*.

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

$$\{\gamma_1, \dots, \gamma_r, v, u, s, T, p, \mu_1, \dots, \mu_r, \rho, \dots\}$$

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).

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

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

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

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

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

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

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

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

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?

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

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

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...

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