Gian Paolo Beretta

TERMODINAMICA GENERALE

E' vietata la riproduzione, anche parziale o ad uso interno o didattico, non autorizzata dall'autore per iscritto di qualunque parte del presente volume.

Per qualunque richiesta o segnalazione, rivolgersi al seguente indirizzo:

© Prof. Ing. G.P. Beretta
Room 3-339
Massachusetts Institute of Technology
Massachusetts Avenue n.77
Cambridge 02139 MASS U.S.A.

Tel.: 617-253-7921
Telex: 921473 MIT CAM

Riferimento bibliografico:
G.P.Beretta, Termodinamica Generale, to be published (preliminary version distributed by PFE - CNR, via Nizza 128, Roma, January 1982).

PREFAZIONE

Nell'ultimo secolo di storia delle scienze naturali, le leggi della maccanica hanno subito letteralmente due rivoluzioni: quella quantistica e quella relativistica. Ad entrambe, le leggi della termodinamica sono sopravvissute, inalterate e rafforzate. La profondita' e generalita' delle leggi della termodinamica e l'importanza e difficolta' dei suoi enigmi hanno infiammato le menti di tutti i maggiori attori della fisica moderna, durante tutto il secolo passato, rendendo cosi' la termodinamica una fra le discipline scientifiche piu' "vive".

Fra gli enigmi della termodinamica uno e' rimasto irrisolto sin dalla sua nascita come disciplina scientifica intorno al 1824. Che ruolo occupa la termodinamica nei confronti della meccanica e della fisica in generale? Manca a tutt'oggi una risoluzione universalmente accettata di questo problema di base.

Molti scienziati e filosofi lo hanno affrontato e diverse scuole di pensiero si sono formate, con posizioni e convinzioni talvolta radicalmente contrastanti. Mentre l'importanza ed il successo delle leggi della termodinamica non vengono naturalmente mai messi in dubbio, il significato fisico di tali leggi ed il loro campo di validita' sono sempre stati al centro di accese controversie.

In questo volume ho adottato ed enfatizzato il punto di vista della scuola di pensiero che si e' sviluppata intorno agli studi pionieristici di Hatsopoulos e Gyftopoulos, entrambi docenti presso il Massachusetts Institute of Technology (MIT). Secondo questa

scuola di pensiero, le leggi della termodinamica hanno lo stesso carattere fondamentale delle leggi della meccanica, sono complementari a queste, non sono deducibili dalle leggi attualmente note della meccanica e valgono per tutti gli stati di ogni sistema fisico, indipendentemente da dimensioni, numero di particelle, complessita' o macroscopicita' del sistema stesso.

Partendo da questa convinzione, Hatsopoulos e Gyftopoulos hanno proposto una teoria unificata di meccanica e termodinamica che comprende in una singola struttura logica (termodinamica generale) meccanica, termodinamica degli stati di equilibrio e termodinamica degli stati di non-equilibrio. Questo volume e' basato principalmente su questo lavoro pionieristico.

Ho cercato di mantenere la stessa strategia di presentazione adottata nel corso di termodinamica generale sviluppato presso il dipartimento di ingegneria meccanica del MIT da Hatsopoulos e Gyftopoulos, con i quali collaboro soltanto da pochi anni. Questo schema di presentazione rappresenta il frutto di un'esperienza didattica ventennale con parecchie centinaia di studenti di tutte le nazionalita'.

Ho preferito tuttavia porre l'enfasi, specialmente nei primi tre capitoli, sul rigore logico della presentazione, servendomi esplicitamente di tutti gli strumenti tipici dell'approccio deduttivo: definizioni, postulati, lemma, teoremi e corollari. Ho cercato cosi' di produrre uno strumento didattico e di consultazione che permetta a studenti e studiosi di seguire lo sviluppo logico

delle deduzioni ed avvicinarsi cosi' alla radice dei concetti.

E' proprio la continua ricerca di una migliore comprensione della radice dei concetti termodinamici che ha tenuto "viva" questa disciplina, non soltanto dal punto di vista teorico, ma anche in quello delle sue applicazioni ingegneristiche.

Negli ultimi decenni, ad esempio, il vocabolario termodinamico degli ingegneri meccanici, nucleari, chimici ed energetici si e' arricchito di termini come: rendimento di secondo principio, analisi di disponibilita', analisi di seconda legge, energia disponibile, essergia, exergia, anergia, ecc. Sono termini nuovi per concetti la cui essenza e' da sempre contenuta nelle leggi della termodinamica. E' un altro segno della profondita' e ricchezza intrinseca di queste leggi. A piu' di 150 anni dalla loro nascita ufficiale esse continuano ancor oggi a generare nuove idee, sia nel campo teorico sia nel campo applicativo.

Sono particolarmente grato al professor Elias Gyftopoulos del MIT per le numerosissime ore passate insieme a discutere di termodinamica. Senza lo stimolo di queste discussioni e del carattere sempre provocatorio delle sue lezioni e dei suoi commenti forse non avrei intrapreso quest'opera.

Desidero inoltre ringraziare il professor Mario Silvestri del Politecnico di Milano per il sostegno datomi durante la preparazione del manoscritto.

Gian Paolo Beretta

Milano, 27 Maggio 1982

Dott. Ing. Gian Paolo Beretta
Via Albertario, 7

20125 MILANO

Alla:

PREFETTURA DI MILANO
Ufficio Pubblicazioni e Stampa

Con riferimento alle vigenti disposizioni deposito la presente mia pubblicazione:

TERMODINAMICA GENERALE

stampata presso:

Massachusetts Institute of Technology
Massachusetts Avenue n. 77 - Room 3-339

CAMBRIDGE 02139 MASS U.S.A.

della quale unisco n. 4 esemplari.

In fede

PREFETTURA DI MILANO UFFICIO STAMPA

18 NOV. 1983

INDICI PER CAPITOLO

CAPITOLO 1

DEFINIZIONI

Introduzione	1-1
Materia	1-1
Sistema e ambiente	1-3
Osservabili fisiche	1-3
Coordinate generalizzate e gradi di libertà	1-4
Sistemi separabili, composti ed indipendenti	1-5
Influenze esterne, vincoli e parametri esterni	1-6
Stato	1-7
Proprietà	1-8
Proprietà indipendenti	1-8
Variazioni del valore di una proprietà	1-10
Grandezze estensive, intensive e specifiche	1-12
Interazioni, processi, cicli e paracicli	1-14
Processi reversibili ed irreversibili	1-15
Membrane e pareti	1-16
Sistemi isolati, chiusi, aperti e selettivamente aperti	1-17
Grave di riferimento	1-18
Lavoro, non-lavoro e processi adiabatici	1-19
Pareti adiabatiche interne	1-21
Sistemi semplici	1-22
Tipi di stato	1-23

CAPITOLO 2

POSTULATI E TEOREMI GENERALI

Introduzione	2-1
Primo postulato	2-3
Definizione. Quantità di lavoro	2-4
Lemma 1. Unicità di valore della quantità di lavoro	2-4
Definizione. Energia	2-5
Lemma 2. Energia, proprietà estensiva	2-6
Teorema 1. Conservazione dell'energia	2-8
Definizione. Macchina del moto perpetuo di prima specie	2-8
Teorema 2. Impossibilità del moto perpetuo di prima specie	2-8
Definizione. Massa	2-9
Teorema 3. Conservazione della massa	2-10
Secondo postulato	2-11
Teorema 4. Principio di stato	2-12
Definizione. Stati normali e speciali di equilibrio stabile	2-14
Lemma 3.	2-16
Definizione. Macchina del moto perpetuo di seconda specie	2-17
Teorema 5. Impossibilità del moto perpetuo di seconda specie	2-17
Teorema 6. Disponibilità adiabatica	2-19
Corollario 1.	2-21
Lemma 4.	2-22
Definizione. Stato di riposo e stato di riferimento	2-23

Corollario 2.	2-25
Lemma 5.	2-26
Definizione. Serbatoi chiusi, aperti e selettivamente aperti	2-28
Definizione. Sistema in combinazione con un serbatoio	2-29
Teorema 7. Energia disponibile	2-32
Corollario 3.	2-34
Corollario 4.	2-35
Corollario 5.	2-36
Lemma 6.	2-37
Corollario 6.	2-38
Lemma 7.	2-39
Definizione. Entropia	2-40
Lemma 8. Entropia, proprietà estensiva	2-42
Corollario 7.	2-43
Teorema 8. Variazioni di entropia nei processi adiabatici	2-44
Corollario 8. Principio di non decrescita dell'entropia	2-45
Corollario 9. Principio della massima entropia	2-45
Corollario 10. Principio della minima energia	2-46
Teorema 9. Condizioni per l'equilibrio stabile	2-47
Teorema 10. Condizioni generalizzate per l'equilibrio stabile	2-49
Corollario 11. Relazione fondamentale	2-51
Definizione. Temperatura	2-52
Corollario 12. Temperatura del serbatoio	2-53
Teorema 11. Temperature positive e negative	2-55
Lemma 9. Convessità della relazione fondamentale	2-57
Commento sulla definizione di entropia	2-59

Terzo postulato 2-61

Teorema 12. Teorema di Nernst 2-62

Corollario 13. 2-63

Rappresentazione grafica. Diagramma E - S 2-64

Mancanza di una legge generale di evoluzione temporale 2-68

Sommario 2-70

CAPITOLO 3

STATI DI EQUILIBRIO STABILE

Introduzione	3-1
Definizione. Potenziale totale	3-2
Definizione. Forza generalizzata	3-3
Teorema 13. Equazione di Gibbs	3-6
Teorema 14. Condizioni di equilibrio mutuamente stabile	3-7
Corollario 14. Eguaglianza delle temperature	3-9
Corollario 15. Eguaglianza dei potenziali totali	3-10
Teorema 15. Variazioni di entropia	3-11
Corollario 16. Trasferimento di energia	3-13
Corollario 17. Trasferimento di materia	3-16
Teorema 16.	3-19
Definizione. Calore	3-23
Definizione. Processo quasi statico	3-25
Lemma 10. Calore e trasferimento di entropia	3-27
Lemma 11.	3-32
Corollario 18. Disequazione di Clausius	3-33
Corollario 19. Eguaglianza delle forze generalizzate	3-34
Corollario 20. Relazione fondamentale di un serbatoio	3-36
Esempio. Pistone con fermo	3-37
Lemma 12. Equazione di Eulero	3-42
Teorema 17. Equazione di Gibbs-Duhem	3-44
Definizione. Energia libera di Gibbs	3-45

Definizione. Energia libera di Helmholtz	3-47
Lemma 13. Variazioni dei parametri esterni	3-49
Definizione. Funzione di disponibilità Φ	3-50
Lemma 14.	3-52
Corollario 21.	3-54
Corollario 22.	3-55
Lemma 15. Variazioni della quantità di materia	3-56
Definizione. Funzione di disponibilità Ξ	3-57
Lemma 16.	3-58
Corollario 23.	3-59
Corollario 24.	3-60
Teorema 18.	3-61
Teorema 19. Condizione per l'equilibrio chimico	3-62
Definizione. Componenti e composizione	3-63
Definizione. Reazioni chimiche e nucleari	3-65
Teorema 20. Equazione di equilibrio chimico	3-69
Definizione. Stati omogenei ed eterogenei	3-71
Definizione. Fase	3-72
Teorema 21. Regola delle fasi di Gibbs	3-73
Corollario 25.	3-75
Teorema 22. Teorema di Le Châtelier e Braun	3-80
Lemma 17. Altri tipi di equilibrio	3-76
Sommario	3-85

CAPITOLO 4

SISTEMI SEMPLICI MONOCOMPONENTI

Introduzione 4-1

Definizione. Energia interna ed entalpia 4-3

Richiamo. Teoremi generali per un sistema semplice monocomponente 4-4

Calore e lavoro per un sistema semplice 4-8

Relazioni di Maxwell 4-12

Definizione. Calori specifici a volume e pressione costante 4-14

Definizione. Coefficente di comprimibilità isoterma e di dilatazione isobara 4-16

Relazione di Mayer 4-18

Derivate parziali ricorrenti 4-20

Altre definizioni e relazioni 4-27

Conseguenze del principio di Le Châtelier e Braun 4-29

Espressioni di ds, du, dh in funzione di p, v, T, K, α, c_p, c_v 4-31

Relazione di stato 4-32

Stati eterogenei con più fasi coesistenti 4-35

Stati bifase. Transizioni di fase del primo ordine 4-37

Transizioni di fase del secondo ordine 4-42

Valori di c_p, α, K per uno stato bifase 4-44

Punto critico 4-47

Stati trifase. Punto triplo 4-50

Espressioni di s,u,h,g in funzione di p,v,T 4-53

Conseguenze del Teorema di Nernst	4-58
Costante universale dei gas	4-60
Fattore di comprimibilità	4-62
Rappresentazione grafica. Diagrammi di stato	4-64
Gas ideale	4-76
Gas perfetto	4-80
Processo adiabatico reversibile di un gas perfetto	4-81
Radiazione di corpo nero	4-83
Fluido incomprimibile ideale	4-87
Fluido di Van der Waals	4-88
Effetto Poynting	4-96
Tensione superficiale	4-99
Applicazione. Gocce di liquido e bolle di vapore	4-104

CAPITOLO 5

SISTEMI SEMPLICI MULTICOMPONENTI

Introduzione	5-1
Grandezze parziali	5-1
Grandezze specifiche molari ed all'unità di massa	5-3
Frazione molare e frazione massica	5-6
Concentrazione e densità	5-8
Miscele e soluzioni	5-8
Sistema vuoto a pressione nulla	5-11
Potenziale chimico e propietà parziali della miscela	5-11
Potenziale chimico e fugacità	5-14
Pressione parziale	5-16
Volume proprio	5-18
Teorema di Gibbs-Dalton	5-21
Miscela ideale di Amagat-Leduc	5-24
Miscela ideale di Gibbs-Dalton	5-25
Entropia di miscelamento di gas ideali	5-29
Potenziale chimico e propietà parziali per le miscele ideali	5-31
Potenziale chimico ed attività per le miscele non ideali	5-34
Entalpia e volume di dissolvimento	5-37
Lavoro massimo di dissolvimento e minimo di separazione	5-39
Pressione osmotica	5-43
Miscela di gas ed un vapore condensabile	5-50
Innalzamento ebullioscopico ed abbassamento crioscopico	5-50

Legge di Raoult della pressione di vapore 5-56
Legge di Henry 5-58
Relazione di Duhem-Margules 5-61
Miscele binarie in stati bifase 5-63
Miscele binarie non ideali 5-67
Vaporizzazione e condensazione di miscele binarie 5-70
Applicazione. Aria umida 5-73

CAPITOLO 6

SISTEMI APERTI A FLUSSO DI MASSA

Introduzione	6-1
Definizione. Flusso di massa	6-2
Proprietà dell'elemento di fluido	6-3
Sistema semplice aperto a flusso di massa	6-5
Equazione di bilancio della massa	6-10
Equazione di bilancio dell'energia	6-12
Equazione di bilancio dell'entropia	6-14
Equazione di bilancio dell'energia disponibile	6-15
Efficienza termodinamica di un processo	6-18
Direzione del flusso	6-23
Applicazioni	6-24
Condotto inclinato	6-25
Ugello e diffusore	6-28
Miscelatore di due flussi	6-37
Scambiatore di calore	6-40
Reattore	6-44
Ebollitore	6-49
Turbina	6-52
Separatore di vapore	6-58
Condensatore	6-61
Pompa	6-64
Compressore	6-67

CAPITOLO 7

EQUILIBRIO CHIMICO

Introduzione 7-1

Richiami e definizioni 7-2

Frazione molare e grado di reazione 7-4

Proprieta' delle miscele reattive 7-9

Costante di equilibrio chimico 7-14

Equilibrio chimico con piu' reazioni 7-17

Composizione di equilibrio chimico 7-19

Variazione della composizione di equilibrio con pressione e temperatura 7-21

Equilibrio chimico completo 7-25

Reattore chimico a flusso di massa stazionario 7-28

Reattore adiabatico isobaro 7-32

CAPITOLO 8

CICLI TERMODINAMICI

Introduzione 8-1

Generalita' sui componenti di un impianto termico 8-2

Generalita' sugli schemi di impianto 8-4

Generalita' sulle inefficienze di impianto 8-6

Cicli termodinamici classici 8-10

APPENDICI

Appendice A. Dimensioni e unità di misura A-1

Appendice B. Proprietà degli Jacobiani B-1

Appendice C. Trasformazione di Legendre C-1

Appendice D. Forme quadratiche D-1

Appendice E. Metodo dei moltiplicatori di Lagrange E-1

INDICE ANALITICO AI-1

CAPITOLO 1

DEFINIZIONI

Introduzione

In questo capitolo sono presentate le definizioni dei termini e dei concetti di cui si farà grande uso nel seguito. Alla prima lettura le definizioni più importanti sono quelle di sistema, parametri esterni, stato, proprietà, processo, processo reversibile, lavoro, processo adiabatico e stato di equilibrio stabile. Tuttavia ogni definizione implica quasi tutte le definizioni precedenti e, nel seguito, il lettore dovrà familiarizzarsi con ciascuna di esse. Si noti che, in ogni teoria, le definizioni sono ingredienti fondamentali la cui assimilazione è presupposto necessario per la comprensione della teoria stessa.

Materia

Il concetto di materia è fra i più complessi e di difficile definizione della Fisica moderna e della Filosofia naturale. In questa sede il concetto andrà inteso come primitivo e nella sua accezione più generale.

Chi non abbia difficoltà con il concetto di spazio vuoto probabilmente intende come materia ciò che riempie tale spazio vuoto per formare gli oggetti fisici che ci circondano. Altri preferiscono pensare alla realtà fisica basata sulla esistenza di costituenti elementari, particelle o campi elementari, che rappre-

sentano i blocchi componenti di ogni oggetto fisico: elettroni, protoni, neutroni, fotoni, campo elettromagnetico e così via.

La teoria generale qui esposta non è ristretta ad alcuna di queste interpretazioni del concetto di materia. Ad esempio, spingendo al limite il punto di vista della Meccanica Quantistica, si potrebbe pensare alla materia come ad una proprietà dell'oggetto fisico generale, tale che ad ogni autovalore dell'operatore ad essa associato corrisponda una particella elementare osservabile. Al momento attuale, tuttavia, non esistono teorie unificate di tale generalità essendo il problema alle frontiere della Fisica teorica contemporanea.

Nel seguito, per semplicità, è sufficiente intendere come materia un qualsiasi insieme non vuoto di particelle o campi elementari. Usando termini che verranno definiti più avanti, la teoria qui presentata si applica ad insiemi di una come di 10^{40} particelle, siano esse a massa di riposo nulla o non-nulla.

Con l'espressione quantità e tipo di materia si intende il numero di particelle per ciascuna specie. Solo al Capitolo terzo sarà necessario specificare ulteriormente.

Sistema e ambiente

Per sistema, o sistema fisico, si intenderà una qualsiasi collezione di materia bene identificata rispetto a ciò che la circonda, ovvero al suo ambiente. Il sistema ed il suo ambiente sono gli oggetti studiati dalla Termodinamica. Si noti la generalità della definizione di sistema qui adottata, essa è infatti la stessa adottata in Fisica Generale.

Esempi di sistema sono: un gas racchiuso in un contenitore rigido di volume definito, l'acqua ed il vapor d'acqua racchiusi in una cavità di ghiaccio, i neutroni nel nocciolo di un reattore nucleare, i fotoni nella cavità di un corpo nero, un gas ionizzato, o plasma, confinato da un campo magnetico, una singola particella in una buca di potenziale, una carica elettrica in un campo elettrostatico od elettromagnetico, il vapor d'acqua che scorre fra le palettature di una turbina, un impianto nucleare, un atomo di idrogeno e così via.

Osservabili fisiche

Ad ogni sistema sono associabili delle osservabili fisiche. Queste sono grandezze caratterizzanti il sistema e possono essere l'oggetto, diretto od indiretto, di una procedura di misurazione. Tipici esempi di osservabili fisiche noti dalla Meccanica sono: posizione nello spazio, velocità ed accelerazione, ad esempio di una particella classica puntiforme.

Coordinate generalizzate e gradi di libertà

Ad ogni osservabile fisica viene in genere associato un ente matematico astratto che la rappresenta. Nell'esempio precedente l'ente associato è, rispettivamente: il vettore posizione, il vettore velocità ed il vettore accelerazione.

Se il sistema fisico è ben definito allora esiste almeno un insieme di enti associati alle osservabili fisiche tale che il loro numero sia minimo e la descrizione del sistema sia ancora completa. Gli enti appartenenti ad un tale insieme sono detti coordinate generalizzate del sistema. Il passaggio dall'uno all'altro di tali insiemi è detto trasformazione di coordinate. Il numero di coordinate il cui valore è variabile indipendentemente da tutte le altre coordinate è detto numero di gradi di libertà del sistema. A seconda che il numero di gradi di libertà sia uguale od inferiore al numero di coordinate generalizzate, il sistema si dice rispettivamente olonomo od anolonomo.

Sistemi separabili, composti ed indipendenti

Un sistema si dice separabile se le coordinate generalizzate necessarie alla sua descrizione sono associate soltanto alla materia componente il sistema stesso e non alla materia componente il suo ambiente. Qualora ciò non comporti possibilità di dubbio il termine separabile sarà omesso per brevità.

Un sistema si dice composto se è possibile identificare due o più sottosistemi.

Un sistema separabile si dice indipendente se, e solo se, i risultati di procedure di misurazione per ciascuna osservabile fisica del sistema sono indipendenti dal risultato delle procedure di misurazione di tutte le osservabili fisiche del suo ambiente.

Influenze esterne, vincoli e parametri esterni

Le influenze dell'ambiente sul sistema sono espresse mediante relazioni (eguaglianze, diseguaglianze, condizioni...) fra i valori (ed i valori delle variazioni) delle coordinate generalizzate del sistema. Tali relazioni sono dette genericamente vincoli esterni. Se il sistema è separabile i vincoli esterni non dipendono dalle coordinate generalizzate dell'ambiente. Se i vincoli esterni, per un sistema separabile, non dipendono esplicitamente neppure dalle coordinate generalizzate del sistema stesso, essi sono allora detti parametri esterni.

Esempi di parametri esterni sono: il volume del contenitore che racchiude un sistema, i campi elettrici, magnetici o gravitazionali ai quali la materia componente il sistema è soggetta (solo se uniformi in tutto lo spazio geometrico occupato dal sistema).

Stato

Ad ogni istante nel tempo un sistema separabile si trova in una condizione, chiamata stato del sistema, nota la quale è noto tutto ciò che può essere detto riguardo al risultato di una qualsiasi procedura completa di misura. Sebbene nel senso comune (ovvero nell'esperienza classica) una procedura di misura consista nell'osservazione del risultato di un singolo esperimento, nel senso generale qui adottato, per procedura completa di misura si intende l'osservazione dei risultati di un grande numero di esperimenti identici eseguiti su altrettante copie del sistema tutte preparate identicamente. L'importanza di questa distinzione risulta chiara solo quando si discute di Termodinamica Quantistica, ciò che non avviene nel presente volume per il quale l'interpretazione comune (o classica) di procedura di misura è sufficiente, sebbene essa non sia necessaria.

Proprietà

Sia $\overline{P}$ una qualsiasi osservabile fisica del sistema, sia $\hat{P}$ l'ente matematico ad essa associato e sia P un funzionale reale di $\hat{P}$ il cui valore sia ottenibile mediante una procedura completa di misura della corrispondente proprietà. Se il valore di P è fissato dallo stato del sistema soltanto e non, ad esempio, dalla sua storia, allora $\overline{P}$ è detta proprietà del sistema ed il valore di P è detto valore della proprietà.

Lo stato fissa dunque il valore di tutte le proprietà e viceversa. La derivata temporale del funzionale P, indicata con $\dot{P} = dP/dt$, si dice rapidità di variazione della proprietà.

Proprietà indipendenti

Non tutte le proprietà di un sistema assumono valori che possono essere variati in maniera indipendente dai valori di tutte le altre. Due proprietà sono dette indipendenti se, per almeno una possibile variazione del valore di una, il valore dell'altra resta inalterato. Per ogni sistema esiste almeno un insieme, detto completo, di proprietà indipendenti necessarie e sufficienti alla specificazione dello stato del sistema. Il numero di proprietà indipendenti di un insieme completo dipende in generale dal tipo e quantità di materia, dal tipo di vincoli e dal tipo di stato.

Sia $x_1, x_2, \ldots, x_n$ un insieme completo di proprietà indipendenti per un ben definito sistema. Fissato il valore di ciascuna di esse è fissato lo stato del sistema e perciò il valore di tutte le sue proprietà P (per brevità e semplicità nella simbologia non si distingue più nel seguito fra proprietà, ente associato, funzionale associato e valore della proprietà. La distinzione, oltre ad essere di importanza concettuale, diviene importante nella teoria quantistica, non trattata in questo volume).

Che il valore di P dipenda dal valore delle proprietà indipendenti si esprime matematicamente dicendo che P è <u>funzione</u> delle proprietà x_i:

$$P = P(x_1, x_2, \ldots, x_n) \ .$$

Considerando le proprietà indipendenti come assi coordinati di uno spazio geometrico ad n dimensioni, si vede che un punto in tale spazio rappresenta lo stato del sistema (sempre a meno del valore dei parametri esterni e della quantità di materia di ciascun tipo). Infatti per ogni tal punto sono fissati i valori di tutte le proprietà del sistema.

Variazione del valore di una proprietà

Si consideri, per semplicità, un sistema con una sola proprietà indipendente x. La funzione di dipendenza della generica proprietà P dalla proprietà indipendente x è P = P(x). Si supporrà che tale funzione sia sviluppabile in serie di Taylor nell'intorno di ogni valore di x. La variazione ΔP conseguente ad una variazione di entità arbitraria Δx vale allora

$$\Delta P = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!}\left(\frac{d^k P}{dx^k}\right)(\Delta x)^k = \frac{1}{1!}\left(\frac{dP}{dx}\right)\Delta x + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2 P}{dx^2}\right)(\Delta x)^2 + \dots$$

Se l'entità della variazione della proprietà indipendente x è infinitesima, essa si indicherà con dx e la corrispondente variazione della proprietà P si indicherà con DP. I vari termini della espansione in serie rappresentano i contributi di tutti gli ordini nella variazione indipendente dx alla variazione dipendente DP. Il contributo del primo ordine alla variazione DP si indicherà con il simbolo dP, definito dunque da

$$dP \equiv \left(\frac{dP}{dx}\right) dx \quad .$$

In generale, per un sistema con n proprietà indipendenti, sarà

$$dP = \sum_{\ell=1}^{n} \left(\frac{\partial P}{\partial x_\ell}\right)_{x_{i\neq \ell}} dx_\ell = \left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_{x_{i\neq 1}} dx_1 + \left(\frac{\partial P}{\partial x_2}\right)_{x_{i\neq 2}} dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial P}{\partial x_n}\right)_{x_{i\neq n}} dx_n$$

e

$$DP = \sum_{\ell=1}^{n} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial^{\ell+k} P}{\partial x^{\ell} \partial x^{k}} \right)_{x_{\ell \neq i \neq k}} (dx)^{\ell} (dx)^{k}$$

dove l'indice i assume tutti i valori i=1,2,...,n. L'indice $x_{i \neq \ell}$ al simbolo di derivata parziale significa che la derivata va calcolata mantenendo fissati i valori di tutti gli x_i tranne, ovviamente, il valore di x_ℓ.

Conoscenza e familiarità con il significato di derivata parziale si riveleranno nel seguito strumenti indispensabili per il lettore.

Grandezze estensive, intensive e specifiche

Una grandezza, ad esempio una proprietà oppure un parametro esterno del sistema, si dice estensiva se il suo valore eguaglia la somma dei valori assunti dalla stessa grandezza per tutti i sottosistemi nei quali il sistema può essere suddiviso.

Una grandezza si dice estensiva per un sistema se il suo valore per il sistema composto dal sistema stesso e dal suo ambiente eguaglia la somma dei valori che la stessa grandezza assume separatamente per il sistema e l'ambiente. Questa definizione è chiaramente più restrittiva della precedente in quanto essa dipende non solo dalle caratteristiche della grandezza ma anche da quelle del sistema e del suo ambiente.

Una grandezza si dice intensiva se il suo valore in un punto di un sottosistema tende ad un limite indipendente dalla estensione del sottosistema, quando la dimensione del sottosistema contenente tale punto tende al valore minimo compatibile con la definizione di sistema. In generale una grandezza intensiva può assumere valori diversi da sottosistema a sottosistema.

Una grandezza si dice specifica se essa è definita come il rapporto fra due grandezze estensive.

Anticipando termini definiti nel seguito, seguono alcuni esempi. Grandezze estensive: energia (per sistemi separabili),

entropia (per sistemi indipendenti), quantità di materia, volume. Grandezze intensive: temperatura, pressione, campo elettrico, magnetico e gravitazionale. Grandezze specifiche: energia ed entropia per unità di volume oppure di quantità di materia, densità.

Si noti che queste categorie di grandezze non esauriscono tutte le possibilità. Ad esempio il quadrato del valore dell'energia è una proprietà che non è estensiva, ne intensiva, ne specifica.

Interazioni, processi, cicli e paracicli

L'influenza esercitata sul sistema dal suo ambiente, e viceversa, è detta interazione. Se l'interazione è esprimibile mediante i soli parametri esterni, allora è detta interazione parametrica.

Se un sistema inizialmente separabile subisce un cambiamento di stato ed alla fine è ancora separabile, allora si dice che il sistema ha subìto un processo. Durante un processo il sistema non è necessariamente separabile; se lo è, ad esempio se l'interazione che lo induce è parametrica, allora il processo è detto separabile. Si noti che un processo è definibile se e solo se il sistema è separabile prima e dopo il cambiamento di stato, poiché solo in questo caso è possibile definire lo stato iniziale e lo stato finale.

Un processo per il quale gli stati finale ed iniziale del sistema (lo stesso sistema) coincidano si dice processo ciclico o, semplicemente, ciclo.

Un processo, non necessariamente ciclico, per il quale i valori dei parametri esterni del sistema agli stati finale ed iniziale coincidano, si dice processo paraciclico o, semplicemente, paraciclo.

Processi reversibili ed irreversibili

La definizione termodinamica di reversibiltà è più generale di quella adottata dalla Meccanica ovvero del concetto di inversione del tempo.

Un processo si dice reversibile se il sistema ed il suo ambiente possono essere ristabiliti ai loro stati iniziali.

Dunque, per la reversibilità di un dato processo, è sufficiente che esista un processo (non necessariamente l'inverso del processo dato) capace di ripristinare gli stati iniziali di sistema ed ambiente.

Un processo che non soddisfi la definizione di reversibilità si dice processo irreversibile. Un esempio evidente di processo reversibile è un processo nel quale il sistema e l'ambiente compiono un ciclo.

La differenza fra reversibilità in Meccanica e reversibilità in Termodinamica appare evidente qualora si cosideri un processo separabile. In tal caso il processo è descritto dalla sequenza temporale degli stati assunti dal sistema e dall'ambiente. Questo processo è reversibile secondo la Meccanica se è possibile ristabilire gli stati iniziali di sistema ed ambiente ripercorrendo la sequenza di stati nel senso opposto. Lo stesso processo è invece reversibile secondo la Termodinamica se esiste un processo (di qualsivoglia natura) capace di ristabilire gli stati iniziali di sistema ed ambiente.

Membrane e pareti

Per identificare un sistema, od i suoi sottosistemi, si fa uso di superfici geometriche che presentano opportune caratteristiche fisiche. Una superficie non deformabile si dice parete (o anche membrana) rigida. Una parete rigida può essere fissa o mobile rispetto ad un sistema di riferimento. Una superficie che non può essere attraversata da particelle con massa a riposo non-nulla si dice parete (o anche membrana) impermeabile.

Una membrana si dice semipermeabile se soltanto alcuni tipi di particelle con massa a riposo non-nulla possono attraversarla. Il termine membrana è leggermente più forte del termine parete, nel senso che non appena sono permessi, attraverso la superficie, scambi di massa a riposo si usa il termine membrana, anche se essa è rigida.

Sistemi isolati, chiusi, aperti e selettivamente aperti

Un sistema soggetto soltanto ad interazioni parametriche nelle quali il valore dei parametri esterni non vari nel tempo, è detto sistema isolato. Un sistema isolato è quindi separabile per definizione e può subire soltanto processi separabili detti spontanei. Un processo per un sistema isolato è dunque descritto dalla sequenza di stati che intercorrono fra lo stato iniziale ed il finale. Un processo per un sistema non isolato, invece, è descritto dagli stati iniziale e finale e dall'interazione cui il sistema è soggetto. Infatti per un processo non separabile si deve ricordare che gli stati intermedi non sono in generale definibili.

Un sistema si dice chiuso od aperto a seconda che gli scambi di massa a riposo con il suo ambiente siano rispettivamente proibiti oppure permessi. Il termine massa a riposo si chiarirà nel seguito ed è comunque inteso nel senso che esso assume nella teoria della Relatività ristretta. Grossolanamente si pensi ai fotoni come all'unico tipo di particelle prive di massa a riposo.

Un sistema si dice selettivamente aperto se la sua superficie esterna permette scambi di massa a riposo soltanto per alcuni tipi di materia, essendo composta da membrane semipermeabili.

Grave di riferimento

Un sistema la cui unica coordinata generalizzata sia la quota su di un asse coordinato ed il cui unico parametro esterno sia il valore di un campo gravitazionale uniforme parallelo a tale asse coordinato, verrà detto grave semplice. Il grave semplice di riferimento viene scelto una volta per tutte fissando la sua composizione (quantità e tipo di materia, compatibilmente con il requisito di descrivibilità mediante una sola coordinata generalizzata) ed il valore del suo unico parametro esterno. Il grave di riferimento è un esempio particolarmente semplice di sistema separabile.

Lavoro, non-lavoro e processi adiabatici

L'interazione fra due sistemi è detta interazione di tipo lavoro se, e solo se, i suoi effetti su ciascuno dei due sistemi possono venire riprodotti mediante interazioni aventi come unico effetto esterno la variazione di quota di gravi di riferimento. Se l'interazione non può essere identificata come lavoro allora essa è detta di tipo non-lavoro.

Un processo si dice adiabatico se le interazioni che lo inducono sono soltanto di tipo lavoro. Altrimenti il processo è detto non-adiabatico.

Un processo separabile adiabatico è tale che il cambiamento di stato del sistema può essere ottenuto mediante interazioni il cui unico effetto esterno sia la variazione di quota del grave di riferimento. Se la variazione di quota è nulla, il sistema è isolato ed il processo è adiabatico di lavoro nullo. E' importante notare che un processo adiabatico di lavoro nullo non implica necessariamente l'eguaglianza degli stati iniziale e finale, bensì implica soltanto che il processo può essere riprodotto mediante interazioni il cui unico effetto esterno sia una variazione nulla della quota del grave, ovvero mediante interazioni che non producano alcun effetto netto esterno al sistema.

La definizione di lavoro in Termodinamica è più generale di quella adottata dalla Meccanica dove per interazione di tipo lavoro si intende lo spostamento di un punto del sistema causato dalla componente, nella direzione dello spostamento, del-

la forza che l'ambiente esercita sul punto. Che la definizione in Meccanica fosse insufficiente agli scopi più ampi della Termodinamica è già chiaro a Carnot nel 1824 quando in una nota a piè di pagina usa il termine potenza motrice per intendere, nella presente terminologia, la capacità di una macchina di produrre lavoro, spiegando che il potenza motrice è la capacità di produrre "effetti che possono essere collegati alla elevazione di un grave per una certa quota". Anche Gibbs, nella comunicazione del 1873, usa la variazione di quota di un grave per intendere gli effetti di una interazione di tipo lavoro. E' perciò anche per ragioni storiche che si adotta la sopraenunciata definizione. Altrettanto soddisfacente sarebbe, ad esempio, riferirsi a spostamenti di una carica elettrica in campo elettrostatico uniforme.

Esempi di interazione di tipo lavoro, oltre agli esempi tipici della definizione in Meccanica, sono: l'interazione elettromagnetica fra i circuiti primario e secondario di un trasformatore o fra statore e rotore di un motore elettrico ideale; lo scambio di radiazione elettromagnetica monocromatica, l'agitazione di materia racchiusa in un contenitore mediante elica rotante azionata ad esempio da un albero rotante, e così via.

Nella pratica risulterà molto importante saper classificare una data interazione come lavoro oppure non-lavoro. Si

vedrà più avanti che esiste un importante tipo speciale di non-lavoro, l'interazione di tipo calore, tale che nessuna porzione dell'interazione sia classificabile come lavoro. Tuttavia non sarà necessario definire questo particolare tipo di interazione fino al Capitolo 3.

E' utile infine ripetere che ad ogni processo adiabatico che porti il sistema A dallo stato iniziale A_1 allo stato finale A_2, è possibile far corrispondere una variazione di quota del grave di riferimento capace di produrre lo stesso cambiamento di stato. Si dimostrerà nel seguito che una conseguenza del primo postulato della Termodinamica è che il valore della corrispondente variazione di quota del grave di riferimento è unico, una volta fissati gli stati A_1 e A_2. Ciò permetterà di stabilire l'esistenza di una importante proprietà dei sistemi, detta energia.

Pareti adiabatiche interne

Un sistema composto i cui sottosistemi componenti sono chiusi ed interagiscono fra loro soltanto mediante interazioni di tipo lavoro, si dice suddiviso da pareti adiabatiche interne.

Sistemi semplici

Un sistema separabile indipendente con un solo parametro esterno variabile arbitrariamente (ad esempio, il volume V) è detto sistema semplice. Un sistema generico, per essere considerato come un sistema semplice con il volume V come unico parametro esterno, non dovrà essere influenzato da effetti di capillarità, dalla distorsione delle fasi solide, da campi elettrici, magnetici o gravitazionali, nè dovranno esistere pareti adiabatiche interne. Nella pratica sarà sufficiente che tali effetti siano di entità trascurabile, perchè sia possibile approssimare il sistema a sistema semplice.

Tipi di stato

Lo stato di un sistema si dice non-stazionario se il valore di almeno una proprietà varia nel tempo. Lo stato si dice stazionario se i valori di tutte le proprietà sono invarianti nel tempo ovvero se lo stato non varia nel tempo.

Lo stato stazionario di un sistema isolato è detto stato di equilibrio. Si noti che un sistema mantenuto nello stesso stato da una interazione con l'ambiente è in uno stato stazionario ma non di equilibrio. Tutti gli stati che non sono di equilibrio sono detti stati di non-equilibrio.

L'equilibrio può essere stabile o non-stabile. Uno stato di equilibrio non-stabile può a sua volta essere instabile, metastabile o neutro.

Uno stato di equilibrio si dice non-stabile se è possibile alterarlo senza lasciare effetti netti nello stato dell'ambiente ovvero se è possibile alterare lo stato del sistema mentre l'ambiente compie un ciclo.

Lo stato di equilibrio stabile è tale da venire sempre ripristinato ogni volta che l'ambiente compie un ciclo. Dunque questo stato non può essere alterato senza lasciare un effetto netto nello stato dell'ambiente. Questo tipo di stato è l'oggetto di studio della Termodinamica Classica degli stati di equilibrio (stabile).

Uno stato di equilibrio si dice instabile se è possibile alterarlo mediante un ciclo di entità nulla od infinitesima del-

l'ambiente. Uno stato di equilibrio si dice metastabile se è possibile alterarlo mediante un ciclo dell'ambiente, ma ciò sia possibile soltanto se il ciclo è di entità finita.

Infine, due sistemi separabili, A e B, si dicono in equilibrio mutuamente stabile se, e solo se, il sistema composto AB è in uno stato di equilibrio stabile. Si noti che affinchè A e B siano in equilibrio mutuamente stabile è necessario, ma non sufficiente, che sia A sia B siano in stati di equilibrio stabile. Questo concetto risulterà di fondamentale importanza nelle applicazioni.

CAPITOLO 2

POSTULATI E TEOREMI GENERALI

Introduzione

Si è visto che un sistema separabile è definito dai valori della quantità di materia di ciascun tipo e dei parametri esterni. Si indicherà con n_i la quantità dell'i-esimo tipo di materia componente il sistema e con β_j il j-esimo parametro esterno. Il sistema separabile con r diversi tipi di materia e con influenze esterne descritte da s diversi parametri esterni sarà dunque completamente specificato assegnando i valori degli enti matematici associati

$$\underline{n} \equiv n_1, n_2, \ldots, n_r$$

$$\underline{\beta} \equiv \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_s$$

dove si è introdotta la notazione vettoriale che risulterà spesso conveniente.

Lo stato del sistema diviene ora l'oggetto di studio. Come si è visto, una volta definito il sistema, lo stato fissa tutte le proprietà ed, equivalentemente, un insieme completo di proprietà indipendenti fissa lo stato.

L'essenza della Termodinamica Classica è contenuta nei tre postulati enunciati nel presente capitolo. Da essi seguono infatti, nella forma di teoremi, tutte le leggi fondamentali e le conseguenze costituenti i cardini della teoria.

Quando nel seguito si userà il termine stato permesso di un sistema, si intenderà uno stato la cui esistenza non violi i po-

stulati e le conseguenze da essi derivabili.

Sebbene in questo volume non si tratti di Termodinamica Quantistica, le definizioni ed i postulati che si trovano in esso sono compatibili con tale teoria più generale, per ottenere la quale è solo necessario aggiungere ai presenti i postulati tipici di ogni teoria quantistica. Ciò dovrebbe spiegare la complicazione, apparentemente irrilevante nel contesto classico, di talune nostre definizioni.

Si guardi dunque ai seguenti postulati come a delle leggi fisiche generali, valide per qualunque sistema fisico, piccolo o grande, classico o quantistico.

Primo postulato

In ogni processo adiabatico la corrispondente variazione di quota del grave di riferimento dipende soltanto dagli stati iniziale e finale del sistema e non dai dettagli del processo.

Le conseguenze di questo postulato sono numerose e di carattere fondamentale. Alcune di queste non necessitano del secondo postulato e verranno enunciate immediatamente nel seguito.

Definizione. Quantità di lavoro

Un processo adiabatico che porti il sistema A dallo stato iniziale A_1 allo stato finale A_2 è parzialmente descritto dalla corrispondente variazione di quota del grave di riferimento. Si indicherà tale variazione con il simbolo

$$W^a_{12} \equiv mg(z_2 - z_1)$$

dove ^{a} sta per (processo) adiabatico, $_{12}$ sta per "dallo stato A_1 allo stato A_2" e si conviene di assegnare valori positivi a W^a_{12} in corrispondenza di aumenti di quota del grave di riferimento. Alla grandezza così definita si dà il nome di quantità di lavoro scambiata durante il processo. Il sistema produce o riceve lavoro a seconda che il valore di W^a_{12} sia positivo oppure negativo.

Lemma 1. Unicità di valore della quantità di lavoro

Il valore della quantità di lavoro W^a_{12} scambiata dal sistema A durante il processo A_1A_2 è unico.

Dimostrazione. Il primo postulato assicura infatti che il valore di W^a_{12} dipende soltanto dagli stati A_1 e A_2 e non dai dettagli del processo.

Definizione. Energia

Si chiama energia e si indica con il simbolo E quell'osservabile fisica la cui variazione durante un processo adiabatico eguaglia, ma con segno opposto, la quantità di lavoro scambiata. Che una tale osservabile fisica sia definibile è assicurato dalla diretta misurabilità della quantità di lavoro scambiata durante un generico processo adiabatico. Per il processo adiabatico A_1A_2 del sistema A, la definizione si esprime mediante la relazione

$$E_2 - E_1 = - W^a_{12} \quad .$$

Il significato etimologico del termine di origine greca energia è: capacità di produrre lavoro. Si vedrà nel seguito che una tale interpretazione letterale non è corretta per stati che non siano puri.

Lemma 2. Energia, proprietà estensiva

L'osservabile fisica energia è una proprietà estensiva per ogni sistema separabile.

Dimostrazione. Il primo postulato assicura che il valore della differenza di energia fra gli stati A_1 e A_2, misurabile mediante un processo adiabatico fra i due stati, dipende soltanto dagli stati A_1 e A_2 e non dai dettagli del processo adiabatico di misura che li collega. Si conclude che l'osservabile soddisfa la definizione di proprietà.

Dal Lemma 1 segue che la proprietà energia è estensiva per un sistema separabile.
Infatti si cosideri il sistema C composto dai sottosistemi A e B dove B è l'ambiente di A. Si consideri inoltre il processo adiabatico C_1C_2 che consiste nei processi adiabatici A_1A_2 e B_1B_2 per i due sottosistemi. Essendo la variazione della quota del grave di riferimento una grandezza additiva, il Lemma 1 assicura che $W_{12}^{aC} = W_{12}^{aA} + W_{12}^{aB}$ e ciò è verificato se $E^C = E^A + E^B$, essendo E una proprietà. Così il valore dell'energia del sistema composto C eguaglia la somma dei valori dell'energia del sistema A e del suo ambiente B.

Commento. Avere riconosciuto il ruolo di proprietà all'osservabile fisica energia significa essersi svincolati dal particolare tipo di processo (adiabatico) cui la sua definizione si riferisce. La variazione di energia associata ad un processo

non-adiabatico eguaglia dunque, in valore numerico, il lavoro scambiato durante un qualsiasi processo adiabatico che colleghi gli stessi stati iniziale e finale.

L'energia è stata definita soltanto parzialmente, infatti il valore della differenza $E_1 - E_2$ non specifica il valore di E_1 o di E_2. E' possibile, perciò, assegnare un valore arbitrario E_g in corrispondenza di un qualche <u>stato di riferimento</u> A_g del sistema, così da fissare il valore dell'energia di tutti gli altri stati. Se il sistema è composto, come il sistema C usato nella dimostrazione che precede, il valore dell'energia E_g^C al suo stato di riferimento non risulta più arbitrario, valendo la relazione $E_g^C = E_g^A + E_g^B$.

Teorema 1. Conservazione dell'energia

Il valore dell'energia di un sistema che subisca un processo adiabatico di lavoro nullo rimane inalterato.

Dimostrazione. Per un tale processo risulta $W^a_{12} = 0$ e dunque $E_2 = E_1$.

Commento. Si noti che durante un tale processo gli stati iniziale e finale non coincidono necessariamente. Un esempio di processo adiabatico di lavoro nullo è un qualsiasi processo subìto da un sistema isolato. Risulta quindi che l'energia di un sistema isolato si conserva, ma ciò non implica che lo stato del sistema isolato non possa variare, ad esempio come conseguenza di qualche processo spontaneo.

Definizione. Macchina del moto perpetuo di prima specie

Un sistema qualsiasi che subisca un processo ciclico ed abbia come unico effetto esterno la variazione non-nulla della quota del grave di riferimento, è detto macchina del moto perpetuo di prima specie. Un tale sistema può infatti elevare indefinitamente il grave mantenendo immutato il propio stato.

Teorema 2. Impossibilità del moto perpetuo di prima specie

Dimostrazione. Il processo subìto da una macchina del moto perpetuo di prima specie soddisfa la definizione di processo adiabatico.

Essendo inoltre un ciclo,gli stati iniziale e finale coincidono e perciò i valori di tutte le propietà non variano. Dunque l'energia, essendo una proprietà, non varia e perciò la variazione di quota del grave deve essere nulla. Si conclude che il moto perpetuo di prima specie viola il primo postulato e va considerato come impossibile.

Definizione. Massa

Si cosideri la relazione della teoria della Relatività dovuta a Einstein (1905)

$$E = mc^2$$

dove c rappresenta la velocità di propagazione della luce nel vuoto ed ha valore costante e noto. La relazione di Einstein definisce la proprietà m, detta massa del sistema. Si noti che questa definizione, in accordo con la teoria della Relatività, implica che ad ogni variazione dell'energia di un sistema corrisponde una variazione della sua massa pari a

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} .$$

Teorema 3. Conservazione della massa

La massa di un sistema che subisce un processo adiabatico di lavoro nullo rimane inalterata.

Dimostrazione. E' conseguenza immediata del Teorema 2 e della costanza della velocità della luce nel vuoto.

Commento. Ad ogni variazione dell'energia corrisponde una variazione proporzionale della massa, la costante di proporzionalità essendo $1/c^2$. Nella maggior parte delle applicazioni comuni la variazione di massa dovuta a scambi di energia è molto piccola rispetto alla massa a riposo del sistema ed è quindi conveniente trascurarla. Se ciò è verificato, è allora una conveniente approssimazione quella di procedere come se la massa fosse una costante per il sistema (chiuso), indipendentemente dalle variazioni dell'energia.

Secondo postulato

Per ogni sistema separabile indipendente, in corrispondenza di valori fissati della quantità di materia, dei parametri esterni e dell'energia, esiste un unico stato di equilibrio stabile.

Questo postulato contiene l'essenza delle svariate formulazioni con le quali la seconda legge della Termodinamica appare nei più importanti trattati da Carnot ad oggi.

Si ricordi che la Meccanica prevede l'esistenza di un solo stato di equilibrio stabile: lo stato di minima energia. Il secondo postulato implica invece l'esistenza di uno stato di equilibrio stabile per ciascun valore dell'energia del sistema (fissata la quantità di materia ed i parametri esterni). Accettando la Termodinamica come teoria generale, risulta che gli stati che un sistema fisico può assumere in Meccanica (detti anche stati puri) rappresentano soltanto un particolare tipo di stato. Ciò equivale ad affermare che l'insieme degli stati puri non è sufficiente a descrivere la varietà ben più ricca di stati che un sistema fisico può assumere.

Teorema 4. Principio di stato

Il valore di una qualsiasi proprietà Π del sistema in uno stato di equilibrio stabile è determinato univocamente dal valore dell'energia E, della quantità n_i di ciascuno degli r tipi di materia e dai valori degli s parametri esterni β_j. Matematicamente si dice che Π è una funzione ad un sol valore di E, $\underline{n}$, $\underline{\beta}$, ovvero

$$\Pi = \Pi(E, n_1, n_2, \ldots, n_r, \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_s) \quad .$$

Dimostrazione. Il principio di stato segue direttamente dalle definizioni di stato e proprietà e dal secondo postulato. Infatti, fissati i valori di E, $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$, il secondo postulato assicura l'unicità dello stato di equilibrio stabile e dunque l'unicità dei valori assunti in tale stato da una qualsiasi propietà Π.

Commento. Importa notare che non è stata fatta alcuna ipotesi riguardante la dimensione del sistema oppure la quantità di materia che lo compone. Il principio di stato vale per un sistema composto da una singola particella come per un sistema composto da molte particelle. Inoltre non si è accennato al ruolo di un eventuale osservatore del sistema. Nulla è perciò necessario dire, a riguardo del principio di stato, sullo stato di conoscenza che l'osservatore possiede riguardo allo stato del sistema. Il principio di stato è un teorema generale della Termodinamica e non ha dunque il carattere, spesso attribuitogli, di approssimazione, della quale chi deve studiare un sistema macroscopico (non

sarà neppure necessario, in questo volume, definire tale termine !) si deve accontentare.

Conviene sottolineare che il principio di stato vale soltanto per gli stati di equilibrio stabile. Solo per tali stati, infatti, i valori di E, $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$ fissano i valori di tutte le proprietà ovvero fissano lo stato. In stati di altro tipo, invece, tali valori non sono sufficienti a fissare lo stato.

Definizione. Stati normali e speciali di equilibrio stabile

Si dice sistema normale un sistema tale che per tutti i suoi stati permessi soddisfi le seguenti condizioni:

1) possa ricevere lavoro in un processo adiabatico paraciclico che mantenga invariata la quantità di materia;

2) possegga almeno una proprietà P la cui rapidità di variazione $\dot{P}$ possa assumere valore non-nullo in seguito all'introduzione di una quantità finita di lavoro nel sistema.

Un sistema che non soddisfi tale definizione è detto sistema speciale.

La maggior parte dei sistemi che si incontrano nella pratica sono sistemi normali. Esempi di sistema speciale sono: particelle con spin in un campo magnetico, sistemi-modello con numero finito di livelli discreti di energia usati ad esempio per descrivere l'interazione fra radiazione e materia in un laser, od in genere sistemi per i quali la proprietà energia possa assumere soltanto valori compresi fra un massimo ed un minimo finiti.

Gli stati di equilibrio stabile nei quali un sistema, normale o speciale, soddisfi le condizioni 1 e 2, sono detti stati normali di equilibrio stabile.

Una tipica proprietà P che soddisfa la condizione 2 è la posizione relativa di due parti del sistema. Infatti è possibile utilizzare l'introduzione di lavoro nel sistema in modo da porre in movimento relativo le due parti. Non sempre, tuttavia, la

posizione nello spazio è una proprietà del sistema.

Gli stati di equilibrio stabile nei quali un sistema speciale non soddisfi le condizioni 1 e 2 sono detti stati speciali di equilibrio stabile.

Lemma 3

Un sistema in uno stato normale di equilibrio stabile può sempre essere portato in uno stato di non-equilibrio mediante un processo adiabatico in cui il sistema riceva una quantità finita di lavoro.

Dimostrazione. Il Lemma è una coseguenza diretta delle definizioni di stato normale di equilibrio stabile e di stato di non-equilibrio. Infatti è possibile introdurre lavoro nel sistema e produrre uno stato in cui il valore di almeno una proprietà vari nel tempo, che quindi soddisfa la definizione di stato di non-equilibrio.

Definizione. Macchina del moto perpetuo di seconda specie

Un qualsiasi sistema (o diavoletto di Maxwell) che subisca un processo ciclico interagendo con un unico sistema in uno stato normale di equilibrio stabile ed abbia come unico effetto esterno l'elevazione di quota di un grave, è detto macchina del moto perpetuo di seconda specie. Un tale sistema, interagendo ad esempio con un serbatoio, può infatti elevare indefinitamente il grave.

Teorema 5. Impossibilità del moto perpetuo di seconda specie

Dimostrazione. Si supponga, per assurdo, la possibilità del moto perpetuo di seconda specie. La macchina appena definita può allora funzionare e produrre, come unico effetto, l'elevazione di un grave, mantenendo quindi il sistema in uno stato normale di equilibrio stabile. Il grave può essere poi abbassato alla quota iniziale ed il lavoro corrispondente può essere introdotto nel sistema che, per il Lemma 3, può assumere uno stato di non-equilibrio. Ciò contrasta con la definizione di stato di equilibrio stabile (infatti un tale stato non può essere alterato in un processo, come il presente, in cui l'ambiente compia un ciclo). Il Teorema è dunque dimostrato.

Commento. Il Teorema è una conseguenza delle definizioni di stato di equilibrio stabile e, tramite il Lemma 3, di stato di non-equilibrio e stato normale di equilibrio stabile. Non consegue dunque

dal secondo postulato la cui importanza, tuttavia, sta nell'assicurare l'esistenza ed unicità degli stati di equilibrio stabile per ogni valore assegnato dell'energia.
Un enunciato equivalente del Teorema, che verrà spesso utilizzato nel seguito, è il seguente: un sistema in uno stato normale di equilibrio stabile A_s non può produrre lavoro in un processo adiabatico paraciclico, tuttavia ne può ricevere. Se A_1 è un qualsiasi stato permesso del sistema, risulta quindi

$$W^a_{s1} \leqslant 0 \quad .$$

Un enunciato analogo vale per gli stati speciali di equilibrio stabile per i quali il segno di $\leqslant$ viene sostituito dal segno di $\geqslant$, ovvero un sistema in uno stato speciale di equilibrio stabile A_s non può ricevere lavoro in un processo adiabatico paraciclico, tuttavia ne può produrre. Data la rarità dei sistemi speciali, questo enunciato non verrà quasi mai utilizzato nel presente volume.

Teorema 6. Disponibilità adiabatica

a) La massima quantità di energia estraibile, mediante un processo adiabatico paraciclico, da un sistema separabile indipendente A che si trovi nello stato A_1, è uguale al lavoro $(W^a_{1s})_{rev}$ compiuto in un processo adiabatico paraciclico reversibile che porti il sistema in uno stato normale di equilibrio stabile A_s.

b) La quantità di lavoro $(W^a_{1s})_{rev}$ è indipendente dai dettagli del processo sopra specificato. Inoltre lo stato normale di equilibrio stabile A_s ottenuto mediante tale processo è unico, una volta fissato lo stato A_1.

c) La quantità $(W^a_{1s})_{rev}$ è una proprietà del sistema nello stato A_1. E' detta disponibilità adiabatica (o anche energia disponibile adiabaticamente) e si indica con il simbolo Ψ_1, dove

$$\Psi_1 \equiv (W^a_{1s})_{rev} \quad .$$

Dimostrazione. Parte a). Sia W^a_{12} il lavoro compiuto dal sistema in un processo adiabatico paraciclico fra gli stati permessi (qualsiasi) A_1 e A_2. La parte a) del Teorema asserisce che W^a_{12} non può eccedere $(W^a_{1s})_{rev}$. Si consideri il processo adiabatico paraciclico A_sA_2 composto dal processo adiabatico paraciclico reversibile A_sA_1 e dal processo adiabatico paraciclico A_1A_2. Nel primo il lavoro scambiato è $(W^a_{s1})_{rev} = -(W^a_{1s})_{rev}$,

essendo il processo reversibile, mentre nel secondo il lavoro è W^a_{12}. Ma il Teorema 5 assicura che

$$W^a_{s2} = (W^a_{s1})_{rev} + W^a_{12} \leq 0$$

ovvero $W^a_{12} \leq (W^a_{1s})_{rev}$, che è la tesi.
Si lascia come utile esercizio per il lettore di dimostrare che il segno di eguaglianza, ovvero $W^a_{12} = (W^a_{1s})_{rev}$, vale se e solo se lo stato A_2 coincide con lo stato A_s ed il processo è reversibile.
Parte b). Si indichi con A_t uno stato normale di equilibrio stabile e si consideri il processo adiabatico paraciclico $A_tA_1A_s$.
Il Teorema 5 assicura che

$$(W^a_{ts})_{rev} = (W^a_{t1})_{rev} + (W^a_{1s})_{rev} \leq 0 \quad .$$

Per il processo adiabatico paraciclico reversibile $A_sA_1A_t$ il Teorema 5 assicura, analogamente, che

$$(W^a_{st})_{rev} = (W^a_{s1})_{rev} + (W^a_{1t})_{rev} \leq 0 \quad .$$

Ma, essendo i due processi reversibili, risulta $(W^a_{ts})_{rev} = -(W^a_{st})_{rev}$ e, dunque, $(W^a_{st})_{rev} = 0$. Si ottiene finalmente la relazione

$$(W^a_{1s})_{rev} = (W^a_{1t})_{rev}$$

di eguaglianza della variazione di energia dallo stato A_1 agli stati normali di equilibrio stabile A_s e A_t.

Dunque gli stati A_s e A_t hanno gli stessi valori dell'energia e dei parametri esterni e devono quindi coincidere per l'unicita' degli stati di equilibrio stabile imposto dal secondo postulato. Cio' dimostra che uno
ed un solo stato normale di equilibrio stabile può essere raggiunto a partire dallo stato A_1 mediante un processo adiabatico paraciclico reversibile. Resta da mostrare che la quantità di lavoro prodotto in tale processo non è dipendente dai dettagli del processo reversibile. Ma ciò segue direttamente dal primo postulato poichè si è appena mostrato che per questo processo adiabatico reversibile gli stati iniziale e finale sono fissati.

Parte c). La massima quantità di lavoro $(W^a_{1s})_{rev}$ estraibile mediante un qualsiasi processo adiabatico paraciclico a partire dallo stato A_1 del sistema A dipende solo dallo stato A_1. Si è dimostrato infatti che essa assume valore massimo se il processo è reversibile ed in tal caso lo stato finale A_s è fissato univocamente dallo stato iniziale A_1. Dunque tale osservabile fisica soddisfa la definizione di proprietà, infatti il suo valore dipende unicamente dallo stato del sistema.

Corollario 1

Un sistema in uno stato normale di equilibrio stabile possiede disponibilità adiabatica nulla. Ciò segue immediatamente dai Teoremi 5 e 6.

Lemma 4

Dati due stati A_1 e A_2 di un sistema A, si considerino gli stati normali di equilibrio stabile A_{s1} e A_{s2} associati ad A_1 e A_2 mediante il Teorema 6. Sia E_{s1} l'energia di A_{s1} e E_{s2} l'energia di A_{s2}.

E' possibile interconnettere gli stati A_1 e A_2, nella direzione $A_1 \rightarrow A_2$, mediante un processo adiabatico paraciclico per A, se e solo se $E_{s1} < E_{s2}$.

Tale processo e' reversibile se e solo se $E_{s1} = E_{s2}$.

Dimostrazione: I processi adiabatici A_1A_{s1} e A_2A_{s2} sono sempre possibili, reversibili e corrispondono all'estrazione della disponobilita' adiabatica degli stati A_1 e A_2, in accordo con il Teorema 6.

Se il processo adiabatico A_1A_2 e' possibile, allora il processo adibatico $A_{s1}A_1A_2A_{s2}$ e' possibile. Per tale processo il lavoro svolto e'

$$W^a_{s1s2} = E_{s1} - E_{s2}$$

Dal Teorema 5, poiche' A_{s1} e' uno stato normale di equilibrio stabile, W^a_{s1s2} non puo' essere positivo. Dunque, se A_1A_2 e' possibile, E_{s1} non puo' essere maggiore di E_{s2}. Perche' A_1A_2 sia anche reversibile, occorre che anche A_2A_1 sia possibile e cio', chiaramente, richiede che $E_{s1} = E_{s2}$.

Definizione. Stato di riposo e stato di riferimento

Si è visto che la definizione di energia lascia libera la scelta del valore E_g dell'energia del sistema in uno stato di riferimento. Secondo la teoria della Relatività e la Fisica delle particelle, ogni particella elementare, libera nello spazio e ferma rispetto ad un sistema di riferimento inerziale, possiede una energia a riposo E_R cui viene associata, mediante la relazione di Einstein, una massa a riposo m_R con $E_R = m_R c^2$.

Si dirà stato di riposo del sistema A, formato da un certo numero di particelle, quello stato nel quale il sistema può cosiderarsi come un sistema composto i cui sottosistemi componenti siano formati dalle singole particelle a riposo. L'energia del sistema in tale stato si indica perciò con E_R.

In assenza di reazioni chimiche e nucleari, capaci di alterare la composizione e la massa a riposo del sistema, risulta conveniente assegnare valore nullo ad E_R, dato che il suo vero valore resta comunque invariato per il sistema. Assunto $E_R = 0$, lo stato in cui l'energia assume il valore minimo assoluto, per valori assegnati dei parametri esterni, non è necessariamente quello con energia nulla (ovvero con $E = E_R$). Infatti, in accordo con la Meccanica Quantistica, alcuni sistemi posseggono stati di minima energia finita E_g ($E - E_R = E_g \geqslant 0$), il cui valore è funzione dei parametri esterni.

Si chiamerà stato di riferimento A_g (per il sistema A), quello

stato normale di equilibrio stabile A_g corrispondente al valore minimo E_g dell'energia per i valori fissati dei parametri esterni. L'esistenza di tale stato di equilibrio stabile è assicurata dal secondo postulato, il quale implica inoltre che non esistono altri stati con energia minore di E_g.

Corollario 2

La disponibilità adiabatica di un sistema A nello stato A_1 è sempre minore della differenza fra l'energia dello stato A_1 e l'energia dello stato di riferimento A_g, ovvero

$$\Psi_1 \leq E_1 - E_g$$

dove il segno di eguaglianza vale se e solo se gli stati A_g e A_1 possono essere interconnessi mediante un processo adiabatico paraciclico reversibile.

Infatti, per definizione dello stato di riferimento A_g, risulta $E_2 \geqslant E_g$, qualunque sia lo stato A_2. Si scelga, al posto di A_2, lo stato A_s definito dal Teorema 6. Risulta $E_s \geqslant E_g$, con il segno di eguaglianza solo se $A_s = A_g$. Dunque, in un processo adiabatico paraciclico A_gA_s, si ha

$$W^a_{gs} = E_g - E_s \leqslant 0 \quad .$$

Ora si consideri il processo adiabatico paraciclico $A_gA_1A_s$ composto dal sottoprocesso A_gA_1 e dal sottoprocesso reversibile A_1A_s. Il lavoro svolto è dato da

$$W^a_{gs} = W^a_{g1} + (W^a_{1s})_{rev} \leqslant 0 \ .$$

Ricordando le definizioni di energia e di disponibilità adiabatica, questa diseguaglianza diviene nient'altro che la tesi:

$$E_g - E_1 + \Psi_1 \leqslant 0$$

Lemma 5

La massima (minima) quantità di lavoro che un sistema A può produrre (deve ricevere) in un processo adiabatico nel quale il valore dei parametri esterni vari da β a β' e lo stato iniziale A_s sia uno stato normale di equilibrio stabile rispetto ai valori β, è uguale al lavoro $(W^a_{ss'})_{rev}$ compiuto (ricevuto) in un processo adiabatico reversibile che porti il sistema in uno stato normale di equilibrio stabile $A_{s'}$ rispetto ai nuovi valori β' dei parametri esterni.

La quantità di lavoro $(W^a_{ss'})_{rev}$ è indipendente dai dettagli del processo specificato. Inoltre lo stato finale $A_{s'}$ così ottenuto è unico, una volta fissato lo stato iniziale A_s e la variazione imposta dei parametri esterni.

Dimostrazione. Si supponga dapprima che lo stato A_s sia permesso rispetto ai nuovi valori $\underline{\beta}'$ dei parametri esterni, ma non sia necessariamente di equilibrio stabile rispetto ad essi. In tal caso la tesi segue immediatamente dal Teorema 6 e si ha

$$W^a_{ss'} \leq (W^a_{ss'})_{rev} = \Psi'_s$$

dove Ψ'_s è la disponibilità adiabatica dello stato A_s rispetto ai valori $\underline{\beta}'$.

Nel caso invece che i nuovi valori $\underline{\beta}'$ siano più restrittivi dei valori iniziali $\underline{\beta}$, allora lo stato A_s non è permesso rispetto ai $\underline{\beta}'$ e ci si deve riferire ai $\underline{\beta}$. Si consideri lo stato A_1, permesso rispetto ai $\underline{\beta}'$ (e dunque anche rispetto ai $\underline{\beta}$) e tale che il processo adiabatico A_1A_s sia possibile. Per il Teorema 6, il lavoro massimo estraibile in tale processo è $(W^a_{1s})_{rev}$ e quindi il lavoro minimo necessario per compiere il processo inverso A_sA_1 è $(W^a_{s1})_{rev}$. Ora, se A_1 possiede disponibilità adiabatica rispetto ai $\underline{\beta}'$, allora tale lavoro non è il minimo lavoro per passare dai $\underline{\beta}$ ai $\underline{\beta}'$. Affinchè il lavoro sia minimo occorre infatti che $\Psi'_1 = 0$ e quindi, per il Corollario 1, lo stato $A_1 = A_{s'}$ di equilibrio stabile rispetto ai $\underline{\beta}'$ soddisfa tale requisito. Infine il secondo postulato ed il Teorema 6 assicurano l'unicità di un tale stato ed il Lemma è dimostrato. Dunque

$$-W^a_{ss'} \geq (W^a_{s's})_{rev} = \Psi_{s'}$$

dove $\Psi_{s'}$ è la disponibilità adiabatica dello stato $A_{s'}$ rispetto ai valori $\underline{\beta}$.

Definizione. Serbatoi chiusi, aperti e selettivamente aperti

I serbatoi sono sistemi separabili di utilità particolare in Termodinamica. Ogni serbatoio (normale) soddisfa le seguenti condizioni:

1) esso passa soltanto attraverso stati normali di equilibrio stabile;
2) nel corso di interazioni finite rimane sempre in equilibrio mutuamente stabile con un duplicato di se stesso che non subisca tali interazioni.

Un serbatoio si dice chiuso oppure aperto a seconda che gli scambi di massa a riposo con il suo ambiente siano rispettivamente proibiti o permessi. Un serbatoio si dice selettivamente aperto se non tutti i tipi di particelle con massa a riposo non-nulla possono passare attraverso la sua superficie esterna, ad esempio per l'esistenza di membrane semipermeabili.

Un esempio di serbatoio chiuso è una miscela, racchiusa in un contenitore rigido, composta da quantità finite di ghiaccio, acqua e vapor d'acqua in equilibrio mutuamente stabile.

Si dirà serbatoio speciale un sistema che soddisfi le condizioni 1 e 3 e passi soltanto attraverso stati speciali di equilibrio stabile.

Definizione. Sistema in combinazione con un serbatoio

Un sistema A privo di pareti adiabatiche interne ed un serbatoio R possono essere posti in interazione secondo varie modalità. Si dice dispositivo e si indica con il simbolo X un insieme di sistemi che interagiscono con A, R e l'ambiente del sistema composto ARX in modo tale che:

1) X subisca solo processi ciclici e
2) l'interazione di X con l'ambiente di ARX sia di tipo lavoro.

Le condizioni necessarie e sufficienti per poter dire che il sistema A è in combinazione con il serbatoio R, sono le seguenti:

1) A ed R possono interagire fra loro direttamente oppure tramite il dispositivo X, e
2) il sistema composto ARX è chiuso e può subire soltanto processi adiabatici.

Corollari delle precedenti condizioni sono:

1) A ed R possono interagire direttamente con l'ambiente di ARX solo mediante interazioni di tipo lavoro;
2) l'interazione di A con X e di X con R non è necessariamente di tipo lavoro;
3) se A è chiuso allora R è chiuso, se A è aperto allora R è aperto e, ancora, se A è selettivamente aperto allora R è selettivamente aperto.

Ulteriori condizioni riguardano i valori dei parametri esterni di A, R e AR. Si distinguono tre casi principali:

1) sia A sia R subiscono processi paraciclici;

2) R subisce processi paraciclici;

3) AR subisce processi paraciclici.

I tre tipi di combinazione corrispondenti sono detti, rispettivamente:

1) combinazione paraciclica per A ed R;

2) combinazione paraciclica per R;

3) combinazione paraciclica per AR.

A seconda che A sia chiuso o aperto si sono dunque distinte sei particolari modalità di interazione di un sistema con un serbatoio, modalità che verranno ripetutamente considerate nel seguito. La Figura 2.1 rappresenta genericamente un sistema A in combinazione con il serbatoio R. Linee doppie rappresentano interazioni di tipo generico mentre linee semplici indicano interazione di tipo lavoro.

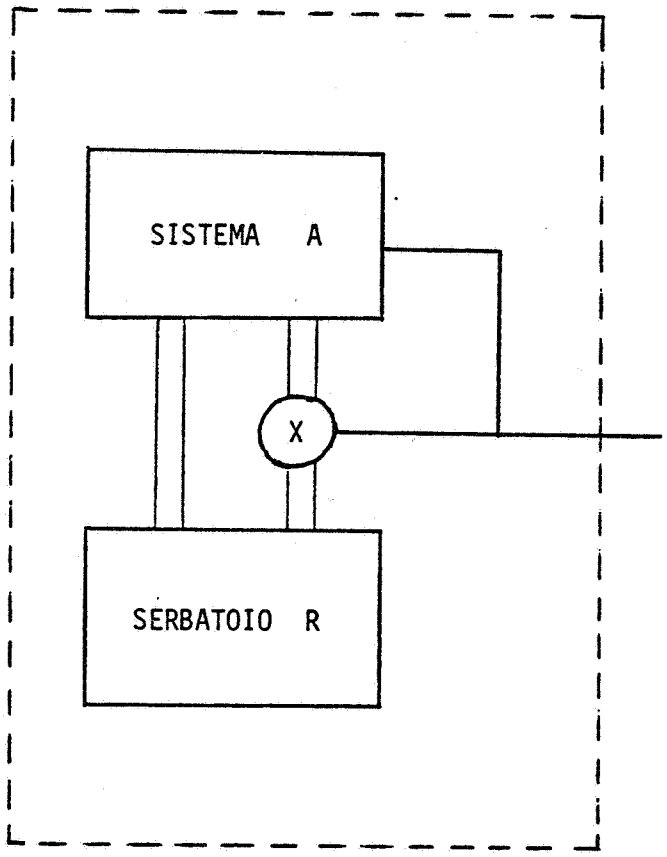


Figura 2.1 - Sistema A in combinazione con un serbatoio R.

Teorema 7. Energia disponibile

a) La massima quantità di energia estraibile da un sistema chiuso A in combinazione paraciclica per A ed R con un serbatoio R, è uguale al lavoro $(W^R_{1r})_{rev}$ compiuto in un processo adiabatico reversibile per AR che porti il sistema A dallo stato iniziale A_1 allo stato A_r di equilibrio mutuamente stabile con il serbatoio R.

b) La quantità di lavoro $(W^R_{1r})_{rev}$ è indipendente dai dettagli del processo sopra specificato. Inoltre lo stato finale A_r è unico, una volta fissato il serbatoio, ed è lo stesso per tutti i serbatoi in equilibrio mutuamente stabile.

c) La quantità $(W^R_{1r})_{rev}$ è una proprietà estensiva del sistema A nello stato A_1 in combinazione con il serbatoio R. Tale proprietà è detta energia disponibile e si indica con il simbolo Ω dove

$$\Omega_1 \equiv (W^R_{1r})_{rev} \quad .$$

Dimostrazione. Il Teorema segue immediatamente dal Teorema 6 applicato al sistema composto AR e dalle definizioni di serbatoio e di sistema in combinazione con un serbatoio. Che il lavoro $(W^R_{1r})_{rev}$ sia indipendente dai dettagli del processo reversibile, si può mostare come segue. Dapprima si mostra che lo stato finale A_r è univocamente fissato dal serbatoio (si lascia questo come esercizio, essendo simile a quanto visto per il Teorema 6). Poi si ipotizza che esistano due processi $(A_1A_r)'$ e $(A_1A_r)''$, entrambi reversibili, tali che risulti, ad esempio, $(W^R_{1r})'_{rev} > (W^R_{1r})''_{rev}$. Tale ipotesi è assurda,

in quanto viola il Teorema 5. Infatti, si consideri il processo reversibile $A_1A_rA_1$ composto dal processo $(A_1A_r)'$ e dal processo $(A_rA_1)''$. Il lavoro svolto in tale processo è $(W^R_{1r})'_{rev} - (W^R_{1r})''_{rev} > 0$, per l'ipotesi fatta. In tale processo, il sistema A viola il Teorema 5, in quanto subisce un ciclo, interagisce con il serbatoio R (che per definizione si trova in uno stato di equilibrio stabile) e produce come unico effetto una quantità netta di lavoro. Che la proprietà Ω sia estensiva per un sistema separabile indipendente, si vede assumendo, per assurdo, che essa non lo sia per un sistema composto AB in combinazione con un serbatoio R. In tal caso è possibile realizzare un ciclo capace di estrarre lavoro dal sistema composto AB e ristabilire poi lo stato iniziale immettendo lo stesso lavoro separatamente nei due sistemi. Se lo stato intermedio è di equilibrio mutamente stabile per AB con R (e dunque di equilibrio mutuamente stabile con R anche per A e B separatamente), allora il lavoro estratto nella prima parte del ciclo è Ω_{AB} mentre quello introdotto nella seconda parte è $\Omega_A + \Omega_B$. Se $\Omega_{AB} > \Omega_A + \Omega_B$ il Teorema 5 (dove il sistema unico è il serbatoio R) risulta violato. Se $\Omega_{AB} < \Omega_A + \Omega_B$ basta invertire il ciclo per violare ancora il Teorema 5. Si conclude che non può essere altro che $\Omega_{AB} = \Omega_A + \Omega_B$.

<u>Commento</u>. In generale l'energia disponibile Ω_1 e la disponibilità adiabatica Ψ_1 di un sistema A nello stato A_1 in combinazione con R non hanno lo stesso valore. Ad esempio, se lo

stato A_1 è di equilibrio stabile, Ψ_1 è nulla ma Ω_1 non lo è necessariamente. Inoltre, mentre Ψ è sempre minore o uguale al valore dell'energia del sistema (relativa allo stato di riferimento in cui l'energia assume il valore minimo assoluto), Ω può anche essere maggiore dell'energia , senza poter mai eccedere, ovviamente, la somma delle energie del sistema e del serbatoio.

Corollario 3

L'energia disponibile di un sistema A, in combinazione paraciclica per A ed R con un serbatoio R, assume valore minimo ed eguale a zero nello stato A_0 di equilibrio mutamente stabile di A con R. Ciò segue immediatamente dai Teoremi 5 e 7.

Corollario 4

L'energia disponibile di un sistema A, in combinazione paraciclica per A ed R con un serbatoio R, nello stato A_1, è sempre maggiore od uguale alla disponibilità adiabatica del sistema A nello stesso stato A_1, ovvero risulta

$$\Omega_1 \geqslant \Psi_1$$

per ogni stato permesso A_1 del sistema A.

Infatti, si considerino gli stati A_s ed A_r definiti rispettivamente dai Teoremi 6 e 7. Lo stato A_s è di equilibrio stabile per il sistema A, lo stato A_r è di equilibrio mutuamente stabile per il sistema A in combinazione con R. Dunque il sistema AR è in equilibrio stabile se il sistema A è nello stato A_r e, dal Teorema 5, segue che $W^R_{r2} \leqslant 0$, qualunque sia lo stato A_2, quindi anche per $A_2 = A_s$. Si consideri allora il processo reversibile $A_rA_1A_s$ composto dal processo reversibile A_rA_1 di A in combinazione con R e dal processo adiabatico reversibile A_1A_s del sistema A. Il lavoro svolto mediante questo particolare processo è dato da

$$(W^R_{rs})_{rev} = (W^R_{r1})_{rev} + (W^a_{1s})_{rev} \leqslant 0 \quad .$$

Ricordando le definizioni di energia disponibile e di disponibilità adiabatica dello stato A_1, questa diseguaglianza diviene

$$- \Omega_1 + \Psi_1 \leqslant 0 \quad ,$$

che è la tesi. Si noti che il segno di eguaglianza vale se e solo se gli stati A_1 e A_r possono essere interconnessi mediante un processo adiabatico paraciclico reversibile per il sistema A.

Corollario 5

Il massimo lavoro che un sistema A, in combinazione paraciclica per A ed R con un serbatoio R, può produrre in un processo nel quale A passi dallo stato A_1 allo stato A_2, è dato da

$$(W_{12}^R)_{rev} = \Omega_1 - \Omega_2 = (W_{1r}^R)_{rev} - (W_{2r}^R)_{rev}$$

ovvero

$$W_{12}^R \leqslant \Omega_1 - \Omega_2 = (W_{12}^R)_{rev} \quad .$$

Si consideri dapprima il processo reversibile $A_1A_rA_2$ del sistema A in combinazione con R. Il lavoro svolto è $(W_{12}^R)_{rev} = (W_{1r}^R)_{rev} - (W_{2r}^R)_{rev}$ ed è quindi uguale a $\Omega_1 - \Omega_2$. Poi si consideri il processo $A_1A_2A_1$ composto dal sottoprocesso A_1A_2 e dal sottoprocesso reversibile A_2A_1. Il lavoro svolto è $W_{12}^R + (W_{21}^R)_{rev} \leqslant 0$. La diseguaglianza segue direttamente dal Teorema 5, poichè A compie un ciclo, interagisce con il sistema R in equilibrio stabile e dunque non può avere come unico effetto l'elevazione di quota di un grave. E' interessante notare che il segno di eguaglianza vale se e solo se il processo A_1A_2 è reversibile. Questa conclusione ha enorme importanza pratica. Infatti stabilisce che se il processo non è reversibile allora la quantità di lavoro estratto sarà sempre inferiore alla quantità di lavoro fisicamente estraibile dal sistema. Ciò indica quanto l'irreversibilità si paghi nella forma di perdita irrimediabile di lavoro potenzialmente ottenibile.

Lemma 6

La massima (minima) quantità di lavoro che un sistema chiuso A, in combinazione paraciclica per R con un sistema R, può produrre (deve ricevere) in un processo nel quale il valore dei parametri esterni di A vari da β a β' e lo stato iniziale A_r sia di equilibrio mutuamente stabile con R rispetto ai valori β, è uguale al lavoro $(W^R_{rr'})_{rev}$ compiuto (ricevuto) in un processo che porti il sistema A nello stato di equilibrio mutuamente stabile con R rispetto ai nuovi valori β' dei parametri esterni.

La quantità di lavoro $(W^R_{rr'})_{rev}$ è indipendente dai dettagli del processo specificato. Inoltre lo stato finale A'_s così ottenuto è unico, una volta fissata la variazione dei parametri esterni.

Si dimostra allo stesso modo del Lemma 5. Nel caso lo stato A_r sia permesso rispetto ai valori β' dei parametri esterni, risulta

$$W^R_{rr'} \leq (W^R_{rr'})_{rev} = \Omega'_r \quad .$$

Nel caso opposto, analogamente a quanto visto per il Lemma 5, risulta

$$- W^R_{rr'} \geq (W^R_{r'r})_{rev} = \Omega_{r'} \quad .$$

Corollario 6

Il massimo lavoro estraibile da un sistema chiuso A, in combinazione paraciclica per R con il serbatoio R, in un processo nel quale il sistema A passi dallo stato iniziale A_1 (con parametri esterni β) allo stato finale A_2 (con parametri esterni β') è dato da

$$(W^R_{12})_{rev} = \Omega_1 - \Omega_2 = (W^R_{1r})_{rev} - (W^R_{2r})_{rev} =$$

$$= \Omega'_1 - \Omega'_2 = (W^R_{1r'})_{rev} - (W^R_{2r'})_{rev}$$

ovvero

$$W^R_{12} \leq \Omega_1 - \Omega_2 = \Omega'_1 - \Omega'_2 = (W^R_{12})_{rev} \quad .$$

Si consideri il processo reversibile $A_1A_sA_{s'}A_2$ del sistema A in combinazione con R. Il lavoro svolto è dato da

$$(W^R_{12})_{rev} = (W^R_{1s})_{rev} + (W^R_{ss'})_{rev} + (W^R_{s'2})_{rev} \quad .$$

Il primo termine è per definizione Ω_1, mentre l'ultimo termine è $-\Omega'_2$. La somma dei primi due termini è Ω'_1, mentre la somma degli ultimi due termini è $-\Omega_2$. Dunque, $(W^R_{12})_{rev}$ può essere scritto come $\Omega_1 - \Omega_2$ oppure come $\Omega'_1 - \Omega'_2$. Questo Corollario generalizza il Teorema 7 ai processi non paraciclici per il sistema A in combinazione con R.

Lemma 7

In un processo adiabatico nel quale il sistema A passi dallo stato iniziale A_1 allo stato finale A_2, risulta

$$W^a_{12} = (E_1 - E_2)^a \leq \Omega_1 - \Omega_2 = (W^R_{12})_{rev}$$

dove Ω è l'energia disponibile del sistema A rispetto ad un qualsiasi serbatoio R ed il segno di uguaglianza vale se, e solo se, il processo è reversibile.

Dimostrazione. Un processo adiabatico per A è un caso particolare di processo per A in combinazione con R durante il quale si ha $W^R_{12} = W^a_{12}$. Per definizione di energia risulta $W^a_{12} = E_1 - E_2$ così che la tesi segue immediatamente dal Corollario 6 ed è indipendente dalla scelta del serbatoio. Si noti che l'eguaglianza è verificata per un serbatoio arbitrario se e solo se gli stati A_1 e A_2 possono essere interconnessi mediante un processo adiabatico reversibile per il sistema A. Il simbolo $(E_1 - E_2)^a$ sta appunto a sottolineare che questo corollario vale soltanto per stati A_1 e A_2 che possono essere interconnessi, nelle direzioni $A_1 \rightarrow A_2$, mediante un processo adiabatico (cfr. Lemma 4).

Definizione. Entropia

Si definisce entropia e si indica con il simbolo S l'osservabile fisica definita dalla relazione

$$S = c_R \left[(E - E_g) - (\Omega - \Omega_g)\right]$$

dove

E = energia del sistema A;

E_g = energia del sistema A nello stato di riferimento A_g;

Ω = energia disponibile del sistema chiuso A in combinazione paraciclica per R con un serbatoio R scelto una volta per tutte;

Ω_g = energia disponibile del sistema chiuso A nello stato di riferimento A_g in combinazione paraciclica per R con R;

c_R = costante positiva dipendente unicamente dalla scelta del serbatoio R (verrà identificata con l'inverso della temperatura del serbatoio).

Il termine entropia fu coniato da Clausius nel 1865 ed ha origine dal greco "trasformazione".

La definizione di Clausius, adottata nella maggior parte dei testi convenzionali di Termodinamica, è completamente diversa dalla presente ed è limitata agli stati di equilibrio stabile. La presente definizione di entropia vale invece per tutti i possibili stati che il sistema può assumere, siano essi stazionari, di equilibrio, di equilibrio stabile o di non-equilibrio. L'entropia S

così definita presenta, negli stati di equilibrio stabile, le stesse caratteristiche dell'entropia di Clausius, come si vedrà nel seguito. Ciò giustifica in parte l'adozione dello stesso nome.

La differenza del valore dell'entropia fra gli stati A_1 e A_2 del sistema A, è data da

$$S_2 - S_1 = c_R \left[(E_2 - E_1) - (\Omega_2 - \Omega_1)\right] \quad .$$

Alternativamente ciò si può indicare con

$$\Delta S = c_R \, (\Delta E - \Delta\Omega) \quad ,$$

quando si adotti la definizione di ΔP già adottata in precedenza.

Si dicono <u>stati puri</u> di un sistema quegli stati con valore nullo dell'entropia. Per essi risulta

$$E - E_g = \Omega - \Omega_g \quad .$$

Si è già detto che la Meccanica, Classica o Quantistica, si occupa soltanto degli stati puri dei sistemi fisici.

Lemma 8. Entropia, proprietà estensiva

L'osservabile fisica entropia è una proprietà estensiva per ogni sistema separabile indipendente.

Dimostrazione. Il Lemma 2 ed il Teorema 7 assicurano che l'energia E è una proprietà estensiva del sistema separabile A e che l'energia disponibile Ω è una proprietà estensiva del sistema separabile indipendente A in combinazione con il serbatoio R. Segue immediatamente dalla definizione che l'entropia S è una proprietà estensiva del sistema separabile indipendente A in combinazione con il serbatoio R scelto nella definizione di S. Avendo scelto il serbatoio una volta per tutte, segue che S è una proprietà estensiva del sistema A soltanto. E' anche possibile dimostrare che, sebbene la definizione di entropia implichi esplicitamente il fatto che A sia in combinazione con un serbatoio, la proprietà S è indipendente dalla scelta del serbatoio che appare nella sua definizione.* L'unica dimostrazione nota all'autore richiede nozioni di Termodinamica Quantistica non necessarie alla lettura del presente testo e viene perciò omessa.

Commento. La proprietà entropia assume un ruolo fondamentale in Termodinamica. La sua interpretazione è,ed è stata fin dal momento della sua introduzione, un problema aperto e controverso. Ciononostante il suo ruolo nella scoperta delle proprietà quantistiche della materia è stato determinante. Il suo studio costituisce ancor oggi un capitolo aperto e fertilissimo della Fisica

* Si veda commento a p. 2-59

teorica moderna.

Tuttavia, nel presente contesto, l'interpretazione della proprietà S è evidente e assolutamente priva di incertezze: l'entropia misura la quantità di energia, del sistema A in combinazione paraciclica per R con R, che non è disponibile alla produzione di lavoro.

Corollario 7

L'entropia S può assumere soltanto valori positivi o nulli. Si supponga, per assurdo, l'esistenza di uno stato A_1 con entropia negativa. Dalla definizione risulta allora $(E_g - E_1) > (\Omega_g - \Omega_1)$. Il Lemma 7 afferma che, in tal caso, non esiste processo adiabatico che connetta lo stato iniziale A_g con lo stato A_1. Ma ciò contrasta con la definizione dello stato di riferimento A_g e con il secondo postulato che assicura l'esistenza di un tale stato. Infatti risulta, per definizione di A_g, che $E_g < E_1$. Dunque lo stato A_1 deve essere ottenibile dallo stato A_g per introduzione di lavoro in un processo adiabatico, essendo A_g uno stato normale di equilibrio stabile. La tesi è così dimostrata e giustifica la scelta dello stato A_g come stato di riferimento e delle costanti E_g e Ω_g nella definizione di entropia.

Teorema 8. Variazioni di entropia nei processi adiabatici

In un processo adiabatico A_1A_2 del sistema A la variazione di entropia $(\Delta S)^a$ risulta nulla se il processo è reversibile mentre risulta positiva se il processo è irreversibile. Ovvero

$$(\Delta S)^a_{rev} = 0 \quad ,$$

$$(\Delta S)^a_{irr} > 0 \quad .$$

Dimostrazione. Il teorema segue immediatamente dal Lemma 6 e dalla definizione di entropia. Infatti $(\Delta S)^a = c_R \left[(\Delta E)^a - (\Delta \Omega)^a\right]$ e, per il processo adiabatico A_1A_2, il Lemma 7 assicura che $(\Delta E)^a \geqslant (\Delta \Omega)^a$ dove il segno di uguaglianza vale se e solo se il processo è reversibile.

Corollario 8. Principio di non decrescita dell'entropia

Il valore dell'entropia di un sistema che subisca un processo adiabatico di lavoro nullo non può decrescere.

Ciò segue immediatamente dal precedente Teorema 8. Un esempio di processo adiabatico di lavoro nullo è un qualsiasi processo subito da un sistema isolato. Risulta quindi che l'entropia di un sistema isolato non può decrescere. Qualora l'Universo fosse un sistema isolato, la sua entropia non potrebbe decrescere e sarebbe anzi in continuo aumento poichè i processi irreversibili abbondano in natura.

Corollario 9. Principio della massima entropia

Fra tutti gli stati permessi, con valori fissati dell'energia, della quantità di materia $\underline{n}$ e dei parametri esterni $\underline{\beta}$, l'entropia assume il suo valore massimo soltanto allo stato di equilibrio stabile.

Infatti, se allo stato di equilibrio stabile l'entropia S non assumesse il valore massimo, allora, per il Teorema 8, un processo adiabatico di lavoro nullo potrebbe aumentare il valore dell'entropia pur mantenendo invariati i valori di E, $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$.

Lo stato verrebbe così alterato in un processo in cui l'ambiente subisce un ciclo, in contrasto con la definizione di equilibrio stabile.

Corollario 10. Principio della minima energia

Fra tutti gli stati permessi, con valori fissati dell'entropia S, della quantità di materia n e dei parametri esterni β, l'energia E assume il suo valore minimo soltanto allo stato normale di equilibrio stabile.
In tale stato la disponibilità adiabatica Ψ si annulla, come visto al Corollario 1. Se in tale stato il valore di E, per valori fissati di S, n e β, non fosse minimo, esisterebbe allora un processo adiabatico reversibile capace di diminuire l'energia E al suo valore minimo. Ma tale processo viola il Teorema 5 e dunque la tesi è dimostrata.

Se il sistema è speciale allora, per valori fissati di S, n e β, esistono due stati di equilibrio stabile: quello normale di minima energia e quello speciale di massima energia. Se lo stato speciale di equilibrio stabile non fosse di massima energia, allora esisterebbe un processo adiabatico capace di aumentare E al suo valore massimo. Ma l'esistenza di un tale processo contraddice la definizione di stato speciale di equilibrio stabile.

Si noti infine che per gli stati puri (S = 0) di un sistema normale, questo Corollario si riduce al principio noto dalla Meccanica per il quale l'unico stato di equilibrio stabile è quello di minima energia. Il Corollario rappresenta in effetti la generalizzazione di tale principio agli stati non necessariamente puri considerati in Termodinamica.

Teorema 9. Condizioni per l'equilibrio stabile

Condizione necessaria e sufficiente perchè un sistema A, privo di pareti adiabatiche interne, si trovi in uno stato di equilibrio stabile A_s è che, per ogni possibile cambiamento di stato da A_s ad un qualsiasi altro stato permesso con gli stessi valori dell'energia E, della quantità di materia $\underline{n}$ e dei parametri esterni $\underline{\beta}$, risulti

$$(\Delta S)_{E,\underline{n},\underline{\beta}} < 0$$

e, dunque,

$$(dS)_{E,\underline{n},\underline{\beta}} \leqslant 0 \quad .$$

Dimostrazione. Condizione necessaria. Che $dS \leqslant 0$ segue dal Corollario 9, poichè esso assicura che, all'equilibrio stabile, S assume il valore massimo. Che $\Delta S < 0$ segue dal secondo postulato che assicura l'unicità dello stato di equibrio stabile. Se infatti esistesse una variazione per la quale $\Delta S = 0$, a pari E, $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$, allora esisterebbero due stati distinti di equilibrio stabile con tali valori, ciò che contraddice il secondo postulato.
Condizione sufficiente. Si supponga che, per un qualsiasi cambiamento dello stato A_1, risulti $dS \leqslant 0$ e $\Delta S < 0$ ma lo stato A_1 non sia di equilibrio stabile. Per il secondo postulato e per

il Corollario 9, l'entropia di uno stato non di equilibrio stabile deve essere minore del valore massimo (a pari E, $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$). Esiste allora un processo adiabatico di lavoro nullo che conduca lo stato A_1 allo stato di equilibrio stabile e per un tale processo il Teorema 8 assicura che $\Delta S \geqslant 0$. Ma ciò contraddice l'ipotesi e ne consegue dunque la tesi.

Teorema 10. Condizioni generalizzate per l'equilibrio stabile

Condizione necessaria e sufficiente perchè un sistema A, suddiviso in più sottosistemi separabili da pareti adiabatiche interne, si trovi in uno stato di equilibrio stabile A_s, è che, per ogni possibile cambiamento di stato da A_s ad un qualsiasi altro stato permesso con gli stessi valori dell'energia E, della quantità di materia $\underline{n}$ e dei parametri esterni $\underline{\beta}$, risulti

$$(dS^j)_{E,\underline{n},\underline{\beta}} < 0 \quad \text{e} \quad (\Delta S^j)_{E,\underline{n},\underline{\beta}} < 0$$

per almeno un sottosistema j oppure risulti

$$(dS^j)_{E,\underline{n},\underline{\beta}} = 0 \quad \text{e} \quad (\Delta S^j)_{E,\underline{n},\underline{\beta}} < 0$$

per tutti i sottosistemi j.

Dimostrazione. Si noti che se j può assumere soltanto il valore j = 1, allora il presente enunciato coincide con quello del Teorema 9. Nella dimostrazione non si ripeterà che i valori di $E, \underline{n}$ e $\underline{\beta}$ sono ritenuti fissati.

Condizione necessaria. Si supponga A in equilibrio stabile ma la condizione non verificata. Esisterà allora una possibile variazione tale che $dS^1 > 0$ e $dS^j \geqslant 0$ per ogni $j > 1$ (si noti l'arbritarietà del valore 1 scelto). Per l'additività dell'entropia, una tale variazione farebbe aumentare l'entropia di A in contrasto con il Corollario 9.

<u>Condizione sufficiente</u>. Si supponga verificata la condizione ma lo stato di A non sia di equilibrio stabile. Per il secondo postulato ed il Corollario 9, l'entropia di un tale stato deve essere minore del valore massimo (a pari E, $\underline{n}$ e β). Esisterà allora un processo adiabatico, per il quale risulti $\Delta S^j \geqslant 0$ per almeno un sottosistema j, che conduca il sistema allo stato di equilibrio stabile, in accordo con il Teorema 8. Ciò contraddice l'ipotesi di validità della condizione e ne consegue la tesi.

Corollario 11. Relazione fondamentale

Per un sistema in uno stato di equilibrio stabile il valore della proprietà estensiva entropia è una funzione ad un sol valore di E, $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$, ovvero

$$S = S(E, n_1, n_2, \ldots, n_r, \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_s) \quad ,$$

relazione che viene detta fondamentale.

Ciò segue direttamente dal Teorema 4 e dal Lemma 7. Mentre per i sistemi normali la relazione fondamentale può essere risolta per l'energia e la relazione risultante è ad un sol valore

$$E = E(S, n_1, n_2, \ldots, n_r, \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_s) \quad ,$$

ciò non è vero per i sistemi speciali per i quali esistono due soluzioni della relazione fondamentale, una per gli stati normali di equilibrio stabile ed una per gli stati speciali di equilibrio stabile.

Commento. Nel seguito si assumerà, per semplicità, che la relazione fondamentale sia una funzione continua dotata di derivate continue in E, $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$. Tuttavia ciò non consegue dai postulati né è necessariamente verificato nella realtà. Non si può infatti escludere l'esistenza di effetti quantistici che rendano discontinua tale relazione (ad esempio a valori molto bassi della temperatura) L'assunzione di continuità non è dunque necessaria ma soltanto si verifica nella realtà per i sistemi e gli stati più comuni nelle applicazioni pratiche.

Definizione. Temperatura

Si dice temperatura di un sistema in uno stato di equilibrio stabile la proprietà intensiva definita dalla relazione

$$T \equiv \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}}} \quad .$$

Importa notare che la temperatura di un sistema è definita soltanto per gli stati di equilibrio stabile. Infatti solo per tali stati vale il principio di stato e la relazione fondamentale. Solo per tali stati il valore di T risulta univocamente determinato, come richiede la definizione di proprietà Il significato fisico della temperatura sarà discusso nel prossimo Capitolo.

Non si ripeterà nel seguito, in occasione di definizioni analoghe, che le derivate parziali della relazione fondamentale sono definite soltanto se questa presenta opportune caratteristiche locali di continuità che qui, per semplicità, si sono assunte.

Corollario 12. Temperatura del serbatoio

La costante c_R che appare nella definizione di entropia eguaglia numericamente l'inverso della temperatura T_r di un sistema A in equilibrio mutamente stabile con il serbatoio R. Si consideri il sistema A in combinazione paraciclica per A ed R con il serbatoio R. Il Corollario 4 assicura che l'energia disponibile di A rispetto ad R assume il valore minimo, per valori fissati di $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$, nello stato A_r di equilibrio mutuamente stabile con R. La condizione di minimo è sufficiente ad assicurare che, in seguito al cambiamento di stato da A_r ad un qualsiasi stato permesso, l'energia disponibile Ω non può diminuire. Per una variazione infinitesima la condizione è dunque

$$(d\Omega)_{\underline{n},\underline{\beta}} \geqslant 0$$

(si noti l'analogia con il Teorema 5 applicato al sistema composto AR). Si supponga di variare l'energia E del sistema A di una quantità infinitesima dE mediante un processo, adiabatico per AR, nel quale A, inizialmente in A_r, passi soltanto attraverso stati di equilibrio stabile. La variazione $d\Omega$ che ne consegue è sempre esprimibile facendo uso della definizione di entropia

$$d\Omega = dE - \frac{1}{c_R} dS$$

e, nel caso particolare della suddetta variazione, si può fare uso del Corollario 11 per esprimere dS nell'intorno dello stato A_r

$$(dS)_{\underline{n},\underline{\beta}} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}} (dE)_{\underline{n},\underline{\beta}} = \frac{1}{T_r} (dE)_{\underline{n},\underline{\beta}}$$

dove si è usata la definizione di temperatura.
Finalmente la condizione di minimo diviene

$$(d\Omega)_{\underline{n},\underline{\beta}} = \left(1 - \frac{1}{c_R}\frac{1}{T_r}\right)(dE)_{\underline{n},\underline{\beta}} \geqslant 0 \quad .$$

Poichè per il processo in esame la variazione dE può assumere segno arbitrario, la condizione si riduce a

$$c_R = \frac{1}{T_r}$$

ed il Corollario è così dimostrato. Dalle condizioni per l'equilibrio mutuamente stabile di diversi sistemi, che verranno discusse nel seguito, risulta inoltre che la temperatura T_r del sistema A in equilibrio mutuamente stabile con R eguaglia la temperatura T_R del serbatoio R.

Teorema 11. Temperature positive e negative

Tutti gli stati normali di equilibrio stabile hanno temperatura positiva o nulla. Tutti gli stati speciali di equilibrio stabile hanno temperatura negativa o nulla.

Dimostrazione. Si consideri il processo nel quale un sistema A, con valori fissati di $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$, passi da uno stato iniziale di equilibrio stabile A_s con energia E, attraverso stati soltanto di equilibrio stabile, allo stato $A_{s'}$ con energia $E + dE$ e poi, mediante un processo adiabatico reversibile, allo stato A_1 con la stessa energia E dello stato iniziale A_s. Durante il processo $A_sA_{s'}$ la variazione di entropia è calcolabile mediante la relazione fondamentale

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}} dE \quad .$$

Il processo $A_{s'}A_1$ è adiabatico e reversibile, dunque, per il Teorema 8, l'entropia non varia. Tuttavia il processo $A_{s'}A_1$ non è sempre possibile, infatti se $A_{s'}$ è uno stato normale di equilibrio stabile esso è possibile solo se $dE<0$, mentre se $A_{s'}$ è uno stato speciale di equilibrio stabile il processo è possibile solo se $dE>0$. Ciò segue dalle definizioni degli stati normali e speciali di equilibrio stabile.

Il processo $A_sA_{s'}A_1$ costituisce, con le restrizioni appena viste, una possibile variazione dello stato di equilibrio sta-

bile A_s che mantiene inalterati i valori di E, $\underline{n}$, $\underline{\beta}$. Per il Teorema 9 dovrà essere $dS \leqslant 0$, ovvero

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}} dE \leqslant 0 \quad .$$

Ricordando la definizione di temperatura si ha la seguente distinzione. <u>Stati normali</u>: $dE < 0$ e quindi $T \geqslant 0$. <u>Stati speciali</u>: $dE > 0$ e quindi $T \leqslant 0$. L'esistenza di stati speciali di equilibrio stabile è stata verificata recentemente da Ramsey (1956).

Lemma 9. Convessità della relazione fondamentale

Fissati i valori di $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$, la relazione fondamentale $S = S(E)$ è una funzione convessa, ovvero, per tutti gli stati di equilibrio stabile (normali e speciali), risulta

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}} \leq 0 \quad .$$

Dimostrazione. Ci si limiterà a dimostrare questo Lemma per gli stati normali di equilibrio stabile. La dimostrazione per gli stati speciali è sulle stesse linee di quella data, quando si usi un serbatoio speciale in luogo del serbatoio (normale) che viene usato nel seguito.

Si consideri un sistema A in combinazione con un serbatoio R. Sia A in equilibrio mutuamente stabile con R. Dunque il sistema composto AR è in equilibrio stabile. Per il Corollario 4 l'energia disponibile Ω di A rispetto ad R è al suo valore minimo. Per una qualsiasi variazione permessa e finita dello stato di A (a pari $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$) dovrà risultare

$$(\Delta\Omega)_{\underline{n},\underline{\beta}} > 0 \quad .$$

Si scelga una variazione di stato tale che A passi solo attraverso stati di equilibrio stabile (per poter usare la relazione fondamentale) e l'energia di A vari di un valore piccolo ma finito DE (positivo o negativo). Per definizione di entropia, la varia-

zione $\Delta\Omega$ vale

$$\Delta\Omega = \Delta E - \frac{1}{c_R}\Delta S \quad .$$

Per il Corollario 12 e la definizione di temperatura risulta

$$c_R = \frac{1}{T_r} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}} \quad .$$

Esprimendo ΔS mediante espansione in serie di Taylor troncata al secondo termine nell'intorno dello stato con temperatura T_r, risulta

$$(\Delta\Omega)_{\underline{n},\underline{\beta}} = \left[1 - \frac{1}{c_R}\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}}\right]\Delta E - \frac{1}{2!c_R}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}} (\Delta E)^2 + \ldots$$

Il primo termine è nullo. Dalla condizione $\Delta\Omega > 0$, ed essendo c_R positivo, segue immediatamente la tesi.

Commento sulla Definizione di Entropia.

Il Teorema 6 asserisce che la disponibilita' adiabatica Ψ e' una proprieta' di stato di ogni sistema. L'estrazione della disponibilita' adiabatica mediante un processo paraciclico di un sistema in uno stato A_1 si ottiene se il processo e' reversibile e lo stato finale e' normale di equilibrio stabile (A_S). Lo stato di equilibrio stabile A_S e quindi anche la sua temperatura T_S e' fissato univocamente dallo stato A_1 del sistema.

Sarebbe stato dunque equivalente e, per certi versi, concettualmente preferibile, definire la proprieta' S soltanto in termini delle proprieta' di stato energia E e disponibilita' adiabatica Ψ, prima della definizione di sistema in combinazione con un serbatoio. La proprieta' S si sarebbe in tal caso definita mediante la relazione differenziale

$$dS = \frac{1}{T_S} (dE - d\Psi)$$

dove T_S sarebbe poi stata identificata con la temperatura dello stato normale di equilibrio stabile A_S associato mediante il Teorema 6 ad ogni stato del sistema A. Sarebbe dunque risulato subito evidente che S e' una proprieta' di stato del sistema A soltanto e non dipende, come sembrerebbe ovvio sospettare analizzando la definizione che e' stata invece data, dal serbatoio R con il quale il sistema A e' posto in combinazione,

$$dS = \frac{1}{T_R} (dE - d\Omega)$$

Il vantaggio di questa definizione e' che essa puo' essere integrata esplicitamente, essendo T_R una costante, mentre la definizione alternativa non puo' essere integrata esplicitamente in quanto T_S, oltre a non essere costante, e' legata (univocamente) ad E e Ψ mediante relazioni implicite di tipo trascendente pertanto non risolvibili esplicitamente.

Terzo postulato

Il valore della temperatura è nullo se, e solo se, lo stato (di equilibrio stabile) è uno stato puro.

Si ricordi che, per la definizione di entropia, uno stato è puro se, e solo se, la sua entropia è nulla. Lo stato di riferimento, definito come lo stato normale di equilibrio stabile corrispondente al valore minimo dell'energia per valori assegnati dei parametri esterni e della quantità di materia, è un esempio di stato puro di equilibrio stabile.

Questo postulato, insieme con la definizione di entropia, contiene l'essenza delle svariate formulazioni con le quali la terza legge della Termodinamica è apparsa dagli scritti di Nernst(1906) e Planck(1910) ad oggi.

Teorema 12. Teorema di Nernst

Per ogni processo reversibile che connetta stati (di equilibrio stabile) a temperatura nulla mediante la variazione della quantità di materia o dei parametri esterni (e, conseguentemente, dell'energia), la variazione di entropia è nulla.

Dimostrazione. Il terzo postulato assicura che tutti gli stati (di equilibrio stabile) a temperatura nulla hanno entropia nulla indipendentemente dai valori dell'energia, dei parametri esterni e della quantità di materia.

Commento. Il Teorema di Nernst assicura l'esistenza di un modo per confrontare i valori dell'entropia di sistemi diversi. Infatti esso stabilisce che non esiste differenza fra il valore dell'entropia di un sistema ed il valore per un altro sistema (diversi E, $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$), qualora i due sistemi si trovino in uno stato a temperatura nulla. L'applicazione principale del Teorema sta nel permettere di considerare sistemi composti da diversi tipi di materia, interagenti fra loro mediante reazioni (chimiche,ad esempio). Infatti in tale caso è essenziale poter confrontare i valori assuluti delle proprietà dei diversi componenti.

Conseguenze matematiche del Teorema sono le relazioni

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta_j}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}',T=0} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{\underline{n}',\underline{\beta},T=0} = 0 \quad .$$

Corollario 13

Nell'intorno di uno stato puro di equilibrio stabile non esistono altri stati puri di equilibrio stabile.

Infatti per un tale stato risulta $T = 0$. La relazione fondamentale esprime l'entropia S di tutti gli stati di equilibrio stabile. Nell'intorno di uno stato puro, per la definizione di temperatura ed il terzo postulato, risulta

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}} = \pm \infty \quad .$$

Il secondo postulato richiede che due stati di equilibrio stabile non abbiano la stessa energia. Dunque occorre variare di dE l'energia per raggiungere un nuovo stato di equilibrio stabile. In corrispondenza risulterà

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}} dE \quad .$$

Si vede così che dS non può essere nullo e dunque il nuovo stato non può essere puro.

Rappresentazione grafica. Diagramma E - S

Lo stato di un sistema è fissato dai valori delle sue n proprietà indipendenti, a valori fissati della quantità di materia e dei parametri esterni. Lo stato può quindi essere rappresentato da un punto in uno spazio a n dimensioni. Si è visto che, mentre sistemi diversi hanno in genere diverse proprietà, energia E ed entropia S sono proprietà comuni ad ogni sistema fisico.

Risulta quindi molto utile cosiderare la proiezione dello spazio ad n dimensioni sul piano delle due proprietà E ed S. Tale piano è definito per ogni sistema e su di esso si possono rappresentare quasi tutti i risultati generali finora visti.

Si considerino fissati i valori dei parametri esterni $\underline{\beta}$ e della quantità di materia $\underline{n}$. In Figura 2.2 è rappresentata la regione del piano E - S corrispondente agli stati permessi del generico sistema fisico. I punti esterni alla regione $E_1E_gA_s$, rappresentano stati non permessi. I punti interni rappresentano ciascuno un grande numero di stati permessi. Invece ad ogni punto sulla curva E_gA_s, corrisponde uno, ed un solo, stato: quello di equilibrio stabile fissato dal valore dell'energia corrispondente. La curva E_gA_s, ,concava se vista come $S = S(E)$, rappresenta tutti e solo gli stati di equilibrio stabile. La linea E_1E_g rappresenta tutti e solo gli stati puri. Una retta tangente alla curva E_gA_s, nel punto A_r ha coefficente angolare uguale alla temperatura T_r dello stato A_r. Allo stato di riferimento (con energia E_g) la temperatura è nulla.

La lunghezza del segmento E_1E_s eguaglia la disponibilità adiabatica dello stato A_1. La lunghezza del segmento E_1E_3 eguaglia l'energia disponibile del sistema nello stato A_1 in combinazione con il serbatoio R con temperatura $T_R = T_r$. Lo stato A_r è lo stato di equilibrio mutuamente stabile fra A ed R, infatti l'energia disponibile è nulla. L'energia disponibile dello stato A_2 eguaglia la lunghezza del segmento E_2E_4. Fissato il valore dell'energia E_1, lo stato di equilibrio stabile è lo stato di massima entropia $A_{s'}$.

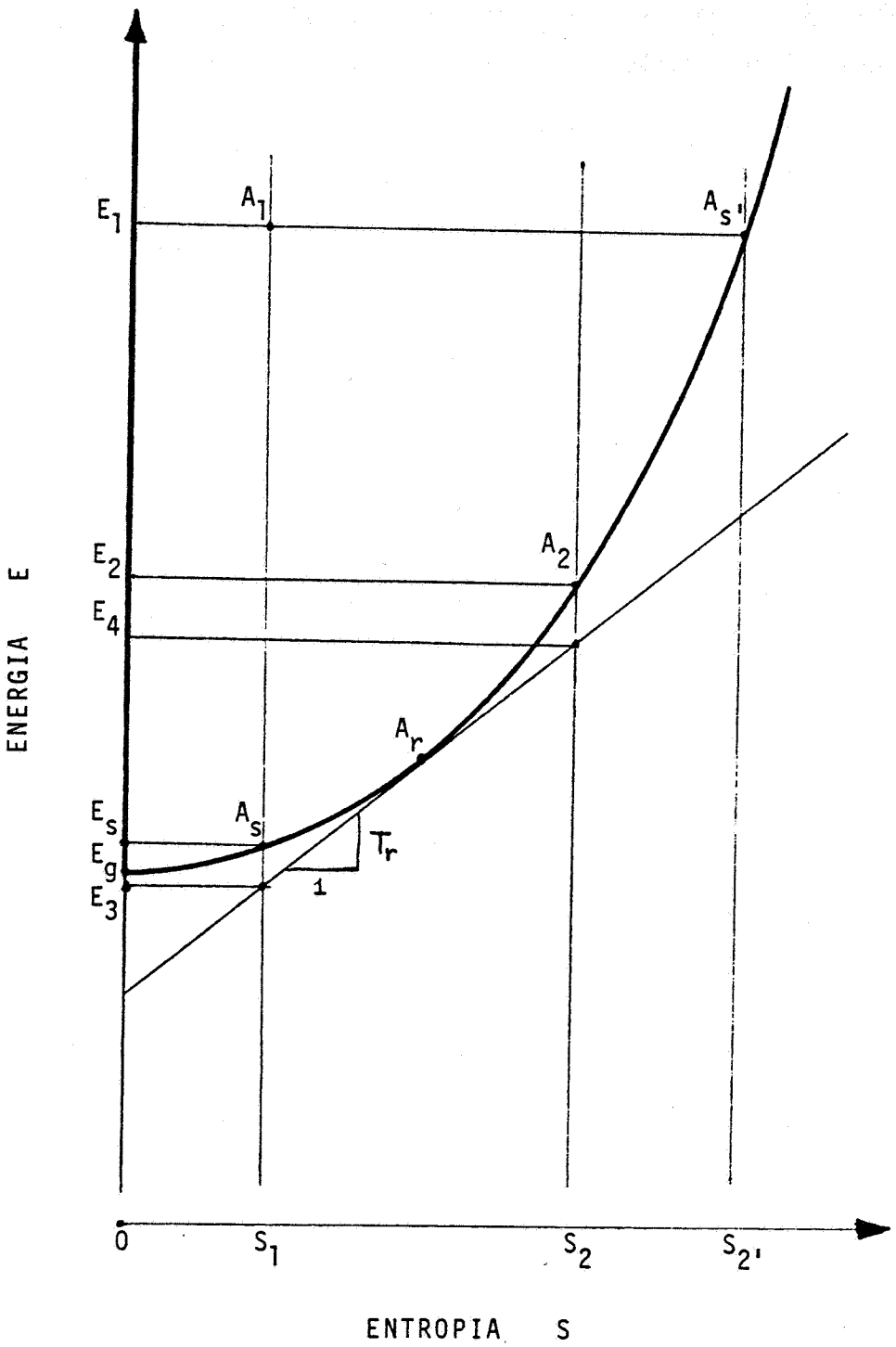
Il diagramma E - S venne usato già da Gibbs (1873) per descrivere le proprietà della relazione fondamentale. E' importantissimo notare che anche i punti interni alla regione $E_1E_gA_{s'}$ rappresentano stati permessi per il sistema, anche se non di equilibrio stabile. Il fatto importante sta nell'aver definito la proprietà entropia per ogni stato permesso e non soltanto per gli stati di equilibrio stabile.

Il diagramma E - S risulta molto utile per visualizzare i teoremi generali, per ricostruirne gli enunciati e per impostare le dimostrazioni dei teoremi. Importa sottolineare che il diagramma non introduce alcuna informazione che non sia già stata espressa nel presente capitolo o, meglio, che non sia derivabile dai tre postulati enunciati.

Il diagramma è di grande aiuto per la comprensione dei teoremi generali ed il lettore è invitato a verificare, mediante l'uso di tali teoremi, le affermazioni fatte nella presente se-

zione per descrivere le caratteristiche principali del diagramma stesso.

E' interessante notare infine che, sul diagramma E - S, il semiasse E_gE_1 rappresenta il dominio della Meccanica mentre la curva E_gA_s, rappresenta il dominio della Termodinamica degli stati di equilibrio stabile, meglio nota come Termodinamica Classica. Dunque queste due teorie sono soltanto i due casi estremi della teoria generale presentata.


E1
A1
As'
E2
A2
E4
Ar
Es
As
Eg
Tr
1
E3
0
S1
S2
S2'
ENERGIA E
ENTROPIA S

Mancanza di una legge generale di evoluzione temporale

La variabile tempo non è ancora apparsa nella trattazione. Infatti non è ancora conosciuta una legge generale del moto capace di descrivere l'evoluzione temporale dello stato di un sistema fisico qualunque. La legge di evoluzione della Meccanica, valida per l'evoluzione degli stati puri e conosciuta sotto vari aspetti (equazioni di Hamilton, equazione di Liouville, equazione di Schrödinger, equazione di von Neumann) può essere estesa agli stati con entropia non nulla. Tuttavia non solo tale equazione non può descrivere i processi irreversibili, ma essa non è neppure sufficiente a descrivere tutti i processi reversibili conosciuti.

Esistono tentativi di generalizzazione (equazione di Boltzmann, master equation di Pauli, teoria dei processi stazionari irreversibili lineari di Onsager) la cui generalità è, alla luce della presente teoria, almeno dubbia.

Si dirà, in conclusione, che in luogo di questo paragrafo dovrebbe enunciarsi un quarto postulato che renda la Termodinamica una vera teoria dinamica generale. Ma tale postulato non è ancora conosciuto. Si sa, ad esempio, che questo ipotetico postulato non dovrà contraddire i precedenti tre né le loro conseguenze. Ma questa traccia è l'unico importante punto di partenza.

E' anzi probabile che, noto questo nuovo postulato, da esso sia deducibile come Teorema il presente secondo postulato.

Tuttavia le difficoltà, oltre che di carattere matematico, sono anche e soprattutto di carattere concettuale poichè si richiede di reinterpretare e criticare molti dei concetti fondamentali della Fisica classica e quantistica, primo fra tutti il concetto di stato di un sistema fisico.

E' infine interessante notare che il secondo postulato non preclude nè, d'altra parte, richiede l'esistenza di processi irreversibili. Nel caso di un universo reversibile il secondo postulato implicherebbe ancora l'esistenza degli stati di equilibrio stabile e, tranne che per alcune diseguaglianze che diverrebbero uguaglianze, i vari Teoremi visti non perderebbero di significato.

L'evidenza sperimentale mostra che sistemi isolati inizialmente in stati non stabili raggiungono spontaneamente lo stato stabile senza scambi di energia con l'ambiente. Tali processi possono essere spiegati postulando l'esistenza di processi irreversibili oppure postulando l'esistenza di processi reversibili nei quali occorrano scambi di entropia senza scambi di energia. In quest'ultimo caso l'aumento di entropia del sistema dovrebbe essere compensato da una diminuzione dell'entropia dell'ambiente. Un'altra possibilità è quella di supporre che, nell'ambiente, esistano parti irreversibili che producono l'entropia che viene poi trasferita reversibilmente al sistema. Ciascuna di queste possibilità non è spiegabile in termini della presente equazione del moto, richiede ulteriore chiarificazione, non è esclusa dal secondo postulato nè lo vuoterebbe del suo profondo significato fisico.

Sommario

Solo il confronto delle conseguenze dei tre postulati con la realtà può rafforzarne la validità. Questo per la natura stessa di un postulato, che viene assunto come non dimostrabile e che va accettato fino a che non si trovi anche una sola prova della sua infondatezza.

Alcune delle conseguenze principali dei tre postulati verranno qui riassunte a grandi linee. Energia ed entropia sono proprietà di ogni sistema fisico. Per un sistema isolato l'energia si conserva e l'entropia non può decrescere. L'energia di un sistema non è tutta disponibile per produrre lavoro. La frazione massima di energia che si può trasformare in lavoro in un processo adiabatico, è una proprietà del sistema detta disponibilità adiabatica. Se il sistema è in combinazione con un serbatoio, la massima energia trasformabile in lavoro mediante un processo adiabatico per la combinazione (sistema e serbatoio), è una proprietà della combinazione detta energia disponibile la cui variazione vale

$$\Delta\Omega = \Delta E - T_R \Delta S \quad .$$

L'entropia è infatti proporzionale all'energia non disponibile del sistema rispetto ad un qualsiasi serbatoio.

Nel seguito si applicheranno i principi generali esposti in questo Capitolo a situazioni particolari di interesse pratico più diretto. Per effetto delle ulteriori specificazioni

che si renderanno necessarie alla descrizione di sistemi e situazioni particolari, dai teoremi generali scenderanno definizioni e teoremi più specifici e, perciò, più direttamente applicabili.

Dal prossimo Capitolo si entra nel cuore della Termodinamica degli stati di equilibrio stabile, teoria ampiamente nota ed importante sia dal punto di vista pratico sia da quello teorico. In quanto segue si è cercato di sottolineare gli aspetti concettuali che la teoria generale presentata permette di illuminare. Per questo motivo si crede che anche il lettore esperto di Termodinamica Classica possa trovare nel seguito spunti di interesse, sia dal punto di vista concettuale e didattico sia dal punto di vista delle applicazioni pratiche.

CAPITOLO 3

STATI DI EQUILIBRIO STABILE

Introduzione

Visti i teoremi generali, si scende ora sempre più nel particolare per giungere presto alle applicazioni tipiche della Termodinamica Classica. Si studiano , nel presente Capitolo e nei successivi, gli stati di equilibrio stabile. Infatti solo per tali stati si possono definire proprietà di uso comune come la temperatura ed il potenziale totale di un componente.

Solo per gli stati di equilibrio stabile vale la relazione fondamentale che lega i valori dell'entropia S ai valori dell'energia E, di $\underline{n}$ e di β . Per questa ragione gli stati di equilibrio stabile sono di gran lunga più facilmente trattabili degli stati più generali. Tuttavia, come si vedrà nei prossimi Capitoli, occorre studiare i sistemi semplici monocomponenti prima di avere la possibilità di usare dati sperimentali.

In questo Capitolo si studiano le condizioni necessarie per il trasferimento di energia e di materia fra diversi sistemi.

Definizione. Potenziale totale

Si dice potenziale totale dell'i-esimo componente , di un sistema in uno stato di equilibrio stabile, la proprietà intensiva definita dalla relazione

$$\mu_i = -T\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{E,\underline{n}',\underline{\beta}} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,\underline{n}',\underline{\beta}}$$

dove $\underline{n}' = n_1, n_2, \ldots, n_{i-1}, n_{i+1}, \ldots, n_r$.

Il potenziale totale è definito per ciascun tipo di materia componente il sistema. Si noti che, al pari della temperatura T , il potenziale totale è definito soltanto per gli stati di equilibrio stabile.

L'eguaglianza che appare nella relazione di definizione è dimostrabile mediante l'uso degli Jacobiani (si veda l'Appendice B). Risulta infatti

$$\mu_i = -\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)^{-1}_{\underline{n},\underline{\beta}}\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{E,\underline{n}',\underline{\beta}} = -\frac{d(E,\underline{n},\underline{\beta})}{d(S,\underline{n},\underline{\beta})}\cdot\frac{d(S,E,\underline{n}',\underline{\beta})}{d(n_i,E,\underline{n}',\underline{\beta})} =$$

$$= -\frac{d(E,n_i,\underline{n}',\underline{\beta})}{d(S,n_i,\underline{n}',\underline{\beta})}\cdot\frac{d(E,S,\underline{n}',\underline{\beta})}{d(E,n_i,\underline{n}',\underline{\beta})} = \frac{d(E,S,\underline{n}',\underline{\beta})}{d(n_i,S,\underline{n}',\underline{\beta})} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,\underline{n}',\underline{\beta}}$$

dove si sono usate la definizione di temperatura e le propietà degli Jacobiani. Il significato fisico del potenziale totale sarà discusso nel seguito.

Definizione. Forza generalizzata

Si dice forza generalizzata coniugata al j-esimo parametro esterno di un sistema in uno stato di equilibrio stabile, la proprietà definita dalla relazione

$$F_j \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial \beta_j}\right)_{E,\underline{n},\underline{\beta}'} = \left(\frac{\partial E}{\partial \beta_j}\right)_{S,\underline{n},\underline{\beta}'}$$

dove $\underline{\beta}' = \beta_1, \beta_2, \cdots, \beta_{j-1}, \beta_{j+1}, \cdots, \beta_s$.

Se il parametro esterno ha carattere estensivo, come il volume V, la forza generalizzata coniugata è una proprietà intensiva. Se il parametro esterno ha carattere intensivo, come i potenziali γ e ψ dei campi gravitazionale ed elettrostatico, la forza generalizzata coniugata ha carattere estensivo.

Al pari della temperatura T e del potenziale totale μ_i, la forza generalizzata coniugata al parametro esterno β_j è definita soltanto per gli stati di equilibrio stabile e soltanto se il parametro β_j è effettivamente un parametro esterno del sistema. Seguono alcuni esempi di forze generalizzate.

La forza generalizzata coniugata al parametro esterno volume V (con il segno cambiato) è detta pressione del sistema

$$p \equiv -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,\underline{n},\underline{\beta}'} .$$

La forza generalizzata coniugata al parametro esterno potenziale γ di un campo gravitazionale uniforme (il vettore intensità del cam-

po sia $\underline{g} = -\underline{\nabla}\gamma$) è detta <u>massa gravitazionale</u> del sistema

$$m = \left(\frac{\partial E}{\partial \gamma}\right)_{S,\underline{n},\underline{\beta}'}$$

dove si è usato lo stesso simbolo m della massa (inerziale) del sistema, in accordo con la teoria della Relatività che ne prevede l'uguaglianza.

La forza generalizzata coniugata al parametro esterno potenziale ψ di un campo elettrostatico uniforme (il vettore intensità del campo sia $\underline{\mathcal{E}} = -\underline{\nabla}\psi$) è detta <u>carica elettrica</u> del sistema

$$q_e = \left(\frac{\partial E}{\partial \psi}\right)_{S,\underline{n},\underline{\beta}'} .$$

La forza generalizzata coniugata al parametro esterno vettore velocità $\underline{v}$ del centro di massa del sistema rispetto ad un sistema di riferimento inerziale è detta <u>quantità di moto</u> del sistema

$$\underline{P} = \left(\frac{\partial E}{\partial \underline{v}}\right)_{S,\underline{n},\underline{\beta}'} ,$$

in accordo con la Meccanica classica si pone $\underline{P} = m\underline{v}$, ricordando che ciò segue dal principio della relatività di Galileo.

La forza generalizzata coniugata al parametro esterno estensivo vettore polarizzazione totale $\underline{\mathcal{P}}$ di un sistema uniformemente polarizzato elettricamente (se V è un parametro esterno del sistema allora $\underline{\mathcal{P}}/V$ è il vettore polarizzazione specifica) è detta <u>vettore</u>

<u>campo elettrico</u> $\underline{\mathcal{E}}$

$$\underline{\mathcal{E}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \underline{\mathcal{P}}}\right)_{S,\underline{n},\underline{\beta}'} .$$

La forza generalizzata coniugata al parametro esterno estensivo vettore magnetizzazione totale $\underline{J}$ di un sistema uniformemente magnetizzato (se V è un parametro esterno del sistema allora $\underline{J}/V$ è il vettore magnetizzazione specifica) è detta <u>vettore campo magnetico</u> $\underline{H}$

$$\underline{H} = \left(\frac{\partial E}{\partial \underline{J}}\right)_{S,\underline{n},\underline{\beta}'} .$$

La forza generalizzata coniugata al parametro esterno area A di un sistema bidimensionale o <u>superficie</u> è detta <u>tensione superficiale</u> σ

$$\sigma = \left(\frac{\partial E}{\partial A}\right)_{S,\underline{n},\underline{\beta}'} .$$

La forza generalizzata coniugata al parametro esterno estensivo tensore di deformazione totale $\underline{\underline{D}}$ di un sistema uniformemente deformato (se V è un parametro esterno del sistema allora $\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{D}}/V$ è il tensore delle deformazioni) è detto <u>tensore degli sforzi</u> $\underline{\underline{\sigma}}$

$$\underline{\underline{\sigma}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \underline{\underline{D}}}\right)_{S,\underline{n},\underline{\beta}'} .$$

Teorema 13. Equazione di Gibbs

Per due stati adiacenti di equilibrio stabile con valori n_i e $n_i + dn_i$ della quantità di materia, β_j e $\beta_j + d\beta_j$ dei parametri esterni, E ed $E + dE$ dell'energia ed S e $S + dS$ dell'entropia, i valori di dn_i, $d\beta_j$, dE e dS non possono essere scelti arbitrariamente.

Deve infatti valere la relazione

$$dS = \frac{1}{T} dE - \sum_{i=1}^{r} \frac{\mu_i}{T} dn_i - \sum_{j=1}^{s} \frac{F_j}{T} d\beta_j ,$$

che può essere in genere risolta per rendere l'equazione di Gibbs

$$dE = T\,dS + \sum_{i=1}^{r} \mu_i\, dn_i + \sum_{j=1}^{s} F_j\, d\beta_j .$$

Dimostrazione. Segue immediatamente dal Corollario 11.

Infatti la relazione fondamentale $S = S(E, \underline{n}, \underline{\beta})$ vale per tutti gli stati di equilibrio stabile e, per stati adiacenti, la differenza di entropia dS si può esprimere mediante tale relazione

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}} dE + \sum_{i=1}^{r} \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{E,\underline{n}',\underline{\beta}} dn_i + \sum_{j=1}^{s} \left(\frac{\partial S}{\partial \beta_j}\right)_{E,\underline{n},\underline{\beta}'} d\beta_j .$$

Basta ora riconoscere le definizioni di temperatura, potenziale totale e forza generalizzata per ottenere la tesi.

Teorema 14. Condizioni di equilibrio mutuamente stabile

Condizione necessaria perchè due sistemi A e B ,non separati da pareti adiabatiche, siano in equilibrio mutuamente stabile è che risulti

$$\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right)dE_A - \sum_{i=1}^{r}\left(\frac{\mu_{iA}}{T_A} - \frac{\mu_{iB}}{T_B}\right)dn_{iA} - \sum_{j=1}^{s}\left(\frac{F_{jA}}{T_A} - \frac{F_{jB}}{T_B}\right)d\beta_{jA} \leqslant 0$$

per valori arbitrari, purchè compatibili con la definizione dei sistemi A e B , delle variazioni dE_A , dn_{iA} e $d\beta_{jA}$, dove la seconda sommatoria è estesa soltanto ai parametri esterni estensivi comuni ai due sistemi.

Dimostrazione. Se A e B sono in equilibrio mutuamente stabile allora i sistemi A , B ed il sistema composto C = AB sono in equilibrio stabile. Dunque la relazione fondamentale vale per A e B ed il Teorema 9 vale per C .

Per applicare il Teorema 9 occorre considerare una variazione di stato permessa, lungo la quale sia possibile usare la relazione fondamentale per A e B e tale che i valori di E_C , $\underline{n}_C$ e β_C restino invariati. Una variazione con le suddette caratteristiche è quella in cui A e B raggiungano, attraverso una sequenza di stati di equilibrio stabile, uno stato adiacente, in modo tale che risulti :

$$dE_C = dE_A + dE_B = 0 \quad ,$$

$$dn_{iC} = dn_{iA} + dn_{iB} = 0 \qquad \text{per ogni } i \quad ,$$

$$d\beta_{jC} = d\beta_{jA} + d\beta_{jB} = 0 \qquad \text{per ogni} \quad j \leq s' \quad ,$$

$$d\beta_{jA} = d\beta_{jB} = 0 \qquad \text{per ogni} \quad j > s' \quad ,$$

ove si sia supposto di aver ordinato con j da 1 a s' i parametri esterni comuni ai due sistemi e con j da $s'+1$ a s i parametri esterni intensivi o quelli estensivi non comuni ai due sistemi.

Il Teorema 9 assicura che la corrispondente variazione di entropia deve essere

$$dS_C = dS_A + dS_B \leq 0 \quad .$$

Calcolando dS_A e dS_B mediante il Teorema 13 ed utilizzando le relazioni qui sopra, che specificano il tipo di variazione, la tesi segue immediatamente.

I valori di dE_A , dn_{iA} e $d\beta_{jA}$ dovranno inoltre essere compatibili con la definizione dei sistemi A e B .
Se, ad esempio, il valore della quantità di materia del tipo ℓ è fissato, si dovrà porre $dn_{\ell A} = 0$.

Corollario 14. Equaglianza delle temperature

Condizione necessaria perchè due sistemi A e B, non separati da pareti adiabatiche, con valori fissati della quantità di materia $\underline{n}_A$ e $\underline{n}_B$ e dei parametri esterni $\underline{\beta}_A$ e $\underline{\beta}_B$, siano in equilibrio mutuamente stabile è che risulti

$$T_A = T_B \quad .$$

Dimostrazione. Segue immediatamente dal Teorema 14 ove si ponga $dn_{iA} = 0$ e $d\beta_{jA} = 0$. Infatti, non essendo fissati i valori delle energie E_A e E_B dei due sistemi, dE_A può assumere valori di segno arbitrario e la condizione $T_A = T_B$ è necessaria e sufficiente a verificare il Teorema 14 per i sistemi A e B definiti dall'enunciato di questo Corollario.

Commento. La temperatura è una proprietà intensiva del sistema. Essa è perciò definita per ciascuno dei sottosistemi separabili nei quali il sistema è suddivisibile. Nella ipotesi, tipica della Fluidodinamica e della Teoria dei mezzi continui, nella quale ogni sistema è considerato continuo, il più piccolo di tali sottosistemi è il punto geometrico e così la temperatura è definita punto per punto.

Il Corollario ora dimostrato richiede, per l'equilibrio stabile di un sistema e dunque per l'equilibrio mutuamente stabile dei suoi sottosistemi, che la temperatura sia uguale per ciascuno dei sottosistemi. Nell'ipotesi di sistema continuo questa conclusione si riduce alla condizione di uniformità spaziale della temperatura.

Corollario 15. Equaglianza dei potenziali totali

Condizione necessaria e sufficiente perchè due sistemi A e B, non separati da pareti adiabatiche, con valori fissati dei parametri esterni $\underline{\beta}_A$ e $\underline{\beta}_B$ e della quantità di materia $\underline{n}'_A$ e $\underline{n}'_B$ ad eccezione del tipo ℓ-esimo di materia, siano in equilibrio mutuamente stabile, è che risulti

$$T_A = T_B$$

e

$$\mu_{\ell A} = \mu_{\ell B} \quad ,$$

se $n_{\ell A}$ e $n_{\ell B}$ sono entrambi non-nulli, oppure

$$\mu_{\ell A} \geqslant \mu_{\ell B} \quad ,$$

se $n_{\ell A} = 0$, ovvero il tipo ℓ-esimo di materia non è presente nel sistema A.

Dimostrazione. Segue immediatamente dal Teorema 14 ove si ponga $d\beta_{jA} = 0$ e $dn_{iA} = 0$ per ogni $i \neq \ell$.
Infatti, non essendo fissati i valori delle energie E_A e E_B e delle quantità $n_{\ell A}$ e $n_{\ell B}$ del tipo ℓ-esimo di materia, dE_A può assumere valori di segno arbitrario ed indipendente dai valori di dn_A. Anche dn_A può assumere valori di segno arbitrario se in entrambi i sistemi A e B è presente una quantità finita di materia di tipo ℓ, mentre può assumere soltanto valori di segno positivo (negativo) se nel sistema A (B) non è presente materia di tipo ℓ. Così la condizione $T_A = T_B$ e la condizione $\mu_{\ell A} = \mu_{\ell B}$ oppure $\mu_{\ell A} \geqslant \mu_{\ell B}$ ($\mu_{\ell A} \leqslant \mu_{\ell B}$) sono necessarie e sufficienti a verificare il Teorema 14 per i sistemi A e B definiti nell'enunciato di questo Corollario.

Teorema 15. Variazioni di entropia

Sia dato un sistema, inizialmente in equilibrio stabile, con valori fissati di $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$. In corrispondenza di una variazione arbitraria di energia ΔE, la variazione di entropia ΔS è limitata dalla relazione

$$\Delta S \leqslant \frac{1}{T_0} \Delta E$$

dove T_0 è la temperatura dello stato iniziale A_0. Per $\Delta E = dE$ infinitesimo, il segno di uguaglianza vale soltanto se lo stato del sistema dopo la variazione è ancora di equilibrio stabile.

Dimostrazione. Per il Corollario 9, l'entropia dello stato iniziale di equilibrio stabile A_0 assume il valore S_{0s} massimo relativamente ai valori E_0, $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$. Imposta la variazione di energia ΔE, il sistema assume il nuovo valore $E_1 = E_0 + \Delta E$ cui corrisponde lo stato di equilibrio stabile con entropia S_{1s}. Per il Corollario 11, risulta

$$S_{1s} - S_{0s} = \frac{1}{T_0} \Delta E + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}} (\Delta E)^2 + \ldots$$

e, per il Lemma 8, si ha

$$S_{1s} - S_{0s} \leqslant \frac{1}{T_0} \Delta E$$

dove il segno di $\leq$ diviene $=$ nel caso il valore di ΔE sia infinitesimo o nullo.

Il nuovo stato A_1 può avere entropia compresa fra zero ed il valore massimo S_{1s}, ovvero $0 \leq S_1 \leq S_{1s}$.
Definendo $\Delta S = S_1 - S_0$ si ha

$$- S_0 \leq \Delta S \leq S_{1s} - S_{0s} \leq \frac{1}{T_0} \Delta E \quad ,$$

ciò che è la tesi. Si noti che lo stato A_1 non è necessariamente di equilibrio stabile, non essendo specificato con quali modalità l'energia e l'entropia vengono variate.
Nel caso $\Delta E = 0$ risulta $- S_0 \leq \Delta S \leq 0$ e, perchè ΔS assuma un valore finito, occorre evidentemente che il sistema non sia isolato (Corollario 8).

Corollario 16. Trasferimento di energia

Siano dati due sistemi A e B in stati di equilibrio stabile con temperature T_A e T_B. I valori di $\underline{n}_A$, $\underline{n}_B$, $\underline{\beta}_A$ e $\underline{\beta}_B$ siano fissati ed il sistema composto AB sia isolato. Condizione necessaria perchè un trasferimento di energia dal sistema A al sistema B sia permesso è che risulti

$$\frac{1}{T_A} \leq \frac{1}{T_B} \quad .$$

Per stati normali di equilibrio stabile (temperature positive) la condizione diviene

$$T_B \leq T_A \quad .$$

Dimostrazione. Essendo A e B in equilibrio stabile, si può applicare il Teorema 15 alla variazione di energia ΔE_A e ΔE_B dei due sistemi. Risulterà

$$\Delta S_A \leq \frac{1}{T_A} \Delta E_A \qquad \text{e} \qquad \Delta S_B \leq \frac{1}{T_B} \Delta E_B \quad .$$

Essendo il sistema composto AB isolato, sarà $\Delta E_A + \Delta E_B = 0$. Definendo $\Delta S_{AB} = \Delta S_A + \Delta S_B$, risulta

$$\Delta S_{AB} \leq \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) \Delta E_A \quad .$$

Ma il Corollario 8 , applicato al sistema composto AB , richiede che sia $\Delta S_{AB} \geqslant 0$ così che finalmente si ha

$$\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) \Delta E_A \geqslant 0 \quad .$$

Da questa relazione segue che per avere $\Delta E_A < 0$ occorre che sia verificata la condizione

$$\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \leqslant 0 \quad .$$

Viceversa, tale condizione non è sufficiente a garantire che il trasferimento di energia avvenga, poichè anche il valore $\Delta E_A = 0$ soddisfa la condizione. Tuttavia questo stesso Corollario, qualora si scambi A con B , garantisce che, se un trasferimento avviene, esso è da A a B .

Commento. Si riconosce, finalmente, il significato fisico della proprietà temperatura. Il suo inverso $1/T$ rappresenta la predisposizione del sistema ad acquistare energia. Se, ad esempio, risulta $1/T_A \leqslant 1/T_B$, la predisposizione del sistema B prevale su quella del sistema A e così soltanto B può ricevere energia da A . Per i sistemi normali, di gran lunga i più comuni, si può dire che la temperatura rappresenti la predisposizione del sistema a cedere energia (ciò vale soltanto se tutti i sistemi sono normali).

Nel linguaggio comune la temperatura è legata al concetto intuitivo di freddo e di caldo. Tali concetti sono relativi ad un sistema che venga preso, di volta in volta, come riferimento (esempio tipico, il corpo umano).
Allora il sistema è freddo o caldo a seconda che la sua predisposizione ad acquistare energia sia maggiore o minore di quella del sistema preso come riferimento.

Corollario 17. Trasferimento di materia

Siano dati due sistemi A e B in stati di equilibrio stabile con temperature uguali $T_A = T_B = T$. I valori di $\underline{n}_A$, $\underline{n}_B$, $\underline{\beta}_A$ e $\underline{\beta}_B$ siano tutti fissati ad eccezione della quantità di materia del tipo ℓ-esimo, infine il sistema composto AB sia chiuso ed isolato. Condizione necessaria perchè un trasferimento di materia del tipo ℓ-esimo dal sistema A al sistema B sia permesso è che risulti

$$\frac{\mu_{\ell A}}{T} \geqslant \frac{\mu_{\ell B}}{T} \quad .$$

Per stati normali di equilibrio stabile ($T \geqslant 0$) la condizione diviene

$$\mu_{\ell A} \geqslant \mu_{\ell B} \quad .$$

Dimostrazione. In maniera analoga a quanto visto per il Teorema 15 è possibile dimostrare che in corrispondenza di una variazione dn_ℓ della quantità di materia di tipo ℓ, per un sistema con valori fissati di $\underline{n}'$ e $\underline{\beta}$, risulta

$$\Delta S \leqslant \frac{1}{T}\, dE - \frac{\mu_\ell}{T}\, dn_\ell \quad .$$

Applicando questo risultato ai sistemi A e B definiti nell'e-

nunciato di questo Corollario si ha

$$\Delta S_{AB} \leqslant \left(\frac{\mu_{\ell B}}{T} - \frac{\mu_{\ell A}}{T}\right) dn_{\ell A} \quad ,$$

avendo posto $dE_A + dE_B = 0$ e $dn_{\ell A} + dn_{\ell B} = 0$, poichè il sistema AB è chiuso e isolato. Finalmente il Corollario 8 richiede che sia $\Delta S_{AB} \geqslant 0$ e dunque per avere $dn_{\ell A} < 0$ occorre che sia verificata la condizione

$$\left(\frac{\mu_{\ell B}}{T} - \frac{\mu_{\ell A}}{T}\right) \leqslant 0$$

da cui segue la tesi.

Commento. Si riconosce, in questo modo, il significato fisico della proprietà potenziale totale di un tipo di materia componente il sistema. Il valore di μ/T rappresenta la predisposizione del sistema a cedere materia di quel tipo.

Una interazione fra i sistemi A e B del tipo descritto nell'enunciato di questo Corollario, è realizzabile mediante l'uso di una membrana semipermeabile che permetta lo scambio, fra i due sistemi, del solo componente ℓ.

I sistemi A e B , posti in interazione mediante una tale membrana, esemplificano i sistemi selettivamente aperti già definiti. Le membrane semipermeabili esistono in natura. Ne sono esempio stupefacente le membrane cellulari che, attraverso modificazioni

della propria struttura e selettività, regolano gli scambi di materia e, dunque, il metabolismo delle cellule viventi.

Teorema 16

Siano dati due sistemi A e B , in stati normali di equilibrio stabile con temperature T_A e T_B , interagenti fra loro mediante un dispositivo X . I valori di $\underline{n}_A$, $\underline{n}_B$, β_A e β_B siano fissati. Il massimo lavoro estraibile dai due sistemi A e B , in un processo adiabatico per AB , è ottenibile mediante un processo reversibile nel quale A e B , passando soltanto attraverso stati di equilibrio stabile, raggiungono lo stato finale di equilibrio mutuamente stabile.

Dimostrazione. Si tratta di trovare un processo che permette di estrarre la disponibilità adiabatica del sistema composto AB .
Si consideri un processo adiabatico per AB , con A e B inizialmente in stati di equilibrio stabile con temperature T_A e T_B , per il quale processo le variazioni di energia siano dE_A e dE_B ed il lavoro estratto sia δW (il simbolo δ indica che W non é una proprietà del sistema). Per il Teorema 1 risulta

$$dE_A + dE_B = -\delta W \quad .$$

Per il Teorema 15 si ha

$$dS_A \leq \frac{1}{T_A} dE_A \qquad \text{e} \qquad dS_B \leq \frac{1}{T_B} dE_B \quad ,$$

con il segno di uguaglianza solo se A e B passano attraverso stati di equilibrio stabile. Per il Teorema 8 si ha

$$dS_{irr} \equiv dS_A + dS_B \geqslant 0 \quad ,$$

con il segno di uguaglianza solo se il processo è reversibile (si è indicato con dS_{irr} la variazione di entropia dovuta alla irreversibilità del processo). Combinando le relazioni precedenti si ottiene

$$0 \leqslant dS_{irr} \leqslant \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right) dE_B - \frac{1}{T_A}\delta W$$

dove il primo segno di uguaglianza vale solo se il processo è reversibile, il secondo solo se A e B passano attraverso stati di equilibrio stabile. Risolvendo per δW e ricordando che $T \geqslant 0$ per stati normali di equilibrio stabile, risulta

$$\delta W \leqslant \left(\frac{T_A - T_B}{T_B}\right) dE_B - dS_{irr} \leqslant \left(\frac{T_A - T_B}{T_B}\right) dE_B \quad .$$

Dunque il valore massimo di δW si ottiene quando valgono entrambi i segni di uguaglianza. La relazione vale sia per valori positivi (ciò che interessa l'enunciato del Teorema) sia per valori negativi di δW .

Inoltre, analoghe relazioni si possono ottenere nei casi in cui almeno uno dei sistemi si trovi in uno stato speciale ($T \leqslant 0$) di equilibrio stabile.

Per completare la dimostrazione occorre far vedere che l'estrazione di lavoro δW fa tendere i due sistemi allo stato di equilibrio mutuamente stabile dal quale, per il Corollario 1 , non è più possibile estrarre lavoro adiabaticamente. Poichè i sistemi passano attraverso stati di equilibrio stabile, dalla relazione fondamentale segue che, in corrispondenza della variazione dE , la variazione di temperatura dT vale

$$dT = - T^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}} dE \quad ,$$

infatti, per valori fissati di $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$,

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = d\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}} dE \quad .$$

Supponendo $T_A \geqslant T_B$, in corrispondenza di $\delta W \geqslant 0$ e per il processo che rende massimo δW , si ha $dE_B \geqslant 0$ e dunque $dE_A \leqslant 0$. Così, ricordando il Lemma 9 , segue che $dT_A \leqslant 0$ e $dT_B \geqslant 0$ ed effettivamente i valori della temperatura di A e di B tendono ad avvicinarsi.

<u>Commento</u>. Si noti che la presenza del dispositivo X non è servita alla dimostrazione, tuttavia essa è necessaria per permettere che le condizioni imposte nell'enunciato possano realizzarsi. E' anche molto importante osservare che l'<u>interazione</u> di A con X e di B con X <u>non può essere di tipo lavoro</u> poichè ciò violerebbe il Teo-

rema 5 . Dunque il processo reversibile subíto dai sistemi A e B è di tipo non-adiabatico e nessuna frazione di tale processo può essere identificato come lavoro, sebbene il sistema composto AB subisca un processo adiabatico.

Infine si noti che il teorema impone una condizione sufficiente, ma non necessaria, per estrarre la disponibilita' adiabatica del sistema composto AB. Non e' infatti necessario che i sottosistemi A e B passino soltanto attraverso stati di equilibrio stabile.

Tuttavia questo particolare processo reversibile e' importante per il fatto che la possibilita' di generazione di entropia per irreversibilita' internamente ai due sottosistemi e' esclusa.

Durante il processo, infatti, entrambi assumono la massima entropia corrispondente al valore istantaneo assunto dall'energia.

Definizione . Calore

L'interazione fra due sistemi A e B , con valori fissati di $\underline{n}_A$, $\underline{n}_B$, β_A e β_B, è detta interazione di tipo calore se, e solo se, le seguenti condizioni sono verificate:
1) A e B passano soltanto attraverso stati di equilibrio stabile; 2) le temperature T_A e T_B differiscono per un valore infinitesimo rispetto al valore dell'una o dell'altra; 3) il processo per il sistema composto AB è adiabatico di lavoro nullo od infinitesimo; 4) il processo per i sistemi A e B è reversibile.

In accordo con il Corollario 16 , durante un'interazione di tipo calore può avvenire un trasferimento di energia che viene detto trasferimento o scambio di calore. Per quantità di calore si intenderà la quantità di energia trasferita in tale processo. Se l'energia trasferita da un sistema mediante un'interazione di tipo calore è dE , la quantità di calore scambiata è definita da

$$\delta Q \equiv dE$$

dove il simbolo δ indica che il calore Q non è una proprietà del sistema. Il calore non è contenuto nel sistema. Nella presente definizione, il calore è un particolare caso di interazione di tipo non-lavoro e la quantità di calore eguaglia la quantità di energia scambiata durante una tale interazione.

Si tenga infine presente che la condizione 2) è stata volutamente posta in forma non rigorosa per rendere più intuitivo il concetto di interazione di tipo calore qui introdotto. A rigore la condizione 2) va sostituita con la seguente condizione : 2') le temperature T_A e T_B sono eguali. Questa condizione può sembrare sorprendemente contrastante con la ben nota teoria di Fourier del trasferimento di calore, un aspetto della quale consiste nell'affermazione che "il calore non può fluire" se non vi è una differenza di temperatura. La definizione qui adottata è la più rigorosa oggi conosciuta. Tuttavia, anche per la mancanza di una legge generale di evoluzione temporale, la comprensione delle interazioni di tipo non-lavoro, capaci di trasferire non solo energia ma anche entropia, è ancora estremamente limitata.

Definizione. Processo quasistatico

Un processo separabile di un sistema A tale che il sistema passi soltanto attraverso stati di equilibrio stabile è anche detto processo quasistatico. Per via della mancanza di una equazione generale di evoluzione, al termine quasistatico, che è scelto qui solo per ragioni storiche, non va attribuito alcun significato di carattere dinamico che non sia strettamente contenuto nella definizione data.

I processi quasistatici possono essere reversibili od irreversibili e possono essere indotti da diversi tipi di interazione. Tuttavia, l'unico tipo di interazione che può indurre un processo quasistatico reversibile mantenendo fissati i valori dei parametri esterni e della quantità di materia, è l'interazione di tipo calore.

E' pratica comune, per una certa classe di applicazioni, quella di assumere che il sistema in esame A passi sempre e soltanto attraverso stati di equilibrio stabile (si pensi ad esempio ai serbatoi). I processi che un tale sistema subisce sono quindi tutti quasistatici. Dall'equazione di Gibbs, per un qualunque processo di un tale sistema A durante il quale i valori dei parametri esterni e della quantità di materia sono mantenuti costanti, segue la relazione

$$dS = \frac{dE}{T} \quad .$$

Se l'interazione che induce un tale processo fosse di tipo calore con $\delta Q = dE$, allora risulterebbe

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad .$$

Poichè le due espressioni sono numericamente equivalenti, qualora si consideri il solo sistema A e non il suo ambiente, è pratica <u>impropria</u> ma comune quella di dire che $dE = \delta Q$ è la quantità di calore scambiata durante il processo quasistatico, anche se l'interazione non è di tipo calore. E' proprio questa identificazione impropria che causa spesso confusione riguardo al significato fisico del termine calore ed al tipo di interazione ad esso associato.

Lemma 10. Calore e trasferimento di entropia

La quantità di energia (o quantità di calore) $\delta Q \equiv dE$ scambiata durante un'interazione di tipo calore, è legata alla quantità di entropia scambiata dS dalla relazione

$$\delta Q = T\,dS \quad .$$

Inoltre, a meno di infinitesimi di ordine superiore a δQ, nessuna frazione di tale interazione può essere identificata come lavoro.

Dimostrazione. Segue dalle quattro condizioni che definiscono la interazione di tipo calore e dai Teoremi 15 e 16 . Infatti, per la condizione 1) ed il Teorema 15 , si ha che $dE_A = T_A dS_A$ e $dE_B = T_B dS_B$. Per il Teorema 16 , applicato ai sistemi A e B che soddisfino la condizione 3) , la massima quantità di lavoro estraibile in tale processo è

$$\delta W = \frac{T_A - T_B}{T_B}\, dE_B \quad ,$$

quantità estraibile mediante l'uso di un dispositivo X . Ma la condizione 2) impone che $(T_A - T_B) / T_B$ sia infinitesimo e così, essendo $dE_A + dE_B = -\delta W$, si ha che $\delta Q \equiv dE_B = -dE_A$ a meno di infinitesimi di ordine superiore a δQ e la tesi segue immediatamente. Si noti che la condizione 4) , posta nella definizione di calore per porla in maggiore evidenza, è, in realtà, conseguenza della prime tre. Infatti, come per il Teorema 16 , risulta

$$dS_A + dS_B = \frac{T_A - T_B}{T_A T_B} \delta Q - \frac{1}{T_A} \delta W$$

ma, per quanto visto sopra, il secondo termine è nullo a meno di infinitesimi di ordine superiore a dS_A o dS_B e ciò è sufficiente a garantire che il processo adiabatico del sistema AB sia reversibile. E' dunque reversibile anche il processo dei singoli sistemi A e B .

Commento. E' da notare che il termine calore viene usato, nella presente teoria, per indicare una particolarissima modalità di interazione di tipo non-lavoro completamente distinta dal lavoro. Se la definizione di calore non fosse così restrittiva, l'importante relazione $\delta Q = TdS$ non sarebbe necessariamente valida.

La condizione 2) appare la più restrittiva, tanto da far sembrare azzardata l'identificazione del termine calore con il processo sopra descritto. Infatti è normale, nel linguaggio comune, parlare di calore scambiato fra due sistemi a diversa temperatura (con differenza finita e non infinitesima), quando si sa che una tale interazione è irreversibile. Si cercherà di chiarire la situazione con ragionamenti che fanno appello all'intuizione e perciò non rigorosi. Due corpi a temperatura diversa sono posti a contatto. Nella zona di contatto si instaurerà una "temperatura" di valore intermedio fra quella dei due corpi. Il valore della "temperatura"

nella regione di contatto varierà in maniera continua fra il valore per un corpo e quello per l'altro, per formare un profilo di "temperatura". Si noti che, a rigore, la temperatura in tali regioni non è definibile, poichè il sistema non si trova in stati neppure localmente di equilibrio stabile ma, al più, dopo un periodo transitorio, il sistema può trovarsi in stati localmente stazionari. Per "temperatura" si può intendere, ad esempio, la temperatura che il sistema avrebbe qualora si trovasse in uno stato di equilibrio stabile con gli stessi valori locali di E (o S), $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$. Si vede perciò che al profilo di "temperatura" che si instaura, corrisponde un modello mentale del processo fisico nel quale la regione di contatto dei due corpi è schematizzata come una "pila" di regioni laminari sottili, ciascuna in equilibrio stabile ad una temperatura che eguaglia la "temperatura" locale. Ciascuna regione laminare è in contatto con due regioni adiacenti, una con temperatura infinitesimamente superiore ed una con temperatura infinitesimamente inferiore. Attraverso le superfici di separazione fra tali regioni può avvenire un'interazione di tipo calore nel senso sopra definito. L'effetto di tale interazione è di creare una situazione interna di non equilibrio nella regione laminare. Infatti da una parte vi è cessione di energia, dall'altra vi è acquisto di energia. Finora il processo è reversibile ma diviene irreversibile quando, all'interno della regione laminare, l'energia si ridistribuisce per

effetto della tendenza naturale all'equilibrio stabile. L'alternarsi di interazione di tipo calore (reversibile) e ridistribuzione interna dell'energia (irreversibile), si realizza, in realtà, in maniera continua e sovrapposta per costituire un processo globalmente irreversibile.

Se i due sistemi in contatto sono A e B, alle temperature T_A e T_B (ad esempio, $T_A > T_B > 0$), l'energia, per il Corollario 16, può fluire da A a B. Se si assume che l'irreversibilità (ridistribuzione interna dell'energia, nello schema sopra esposto) sia confinata nella zona di contatto, ovvero nella zona in cui il profilo di "temperatura" non è piatto, allora i due sistemi A e B, privati di quelle regioni che costituiscono la zona di contatto, subiscono un'interazione di tipo calore. Risulta $\delta Q_A = T_A dS_A$, $\delta Q_B = T_B dS_B$ e $\delta Q_A = -\delta Q_B < 0$. Dunque l'entropia generata per irreversibilità nella zona di contatto è

$$dS_A + dS_B = \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right)\delta Q_B > 0$$

ovvero la differenza fra l'entropia che esce dalla zona di contatto e l'entropia che vi entra.

Più il trasferimento di energia prosegue, più la regione di contatto si allarga, fino ad interessare completamente entrambi i sistemi. Se a quel punto il contatto venisse tolto, i sistemi diverrebbero isolati in uno stato di non-equilibrio con valori fissati dell'energia

e, in accordo con il Corollario 8, potrebbero raggiungere spontaneamente gli stati di equilibrio stabile generando così ulteriore irreversibilità. La descrizione qualitativa appena suggerita è stata volutamente mantenuta in termini vaghi per stimolare il lettore interessato a verificare il proprio modello mentale per ciò che egli veramente intende quando usa nel senso comune il termine trasferimento di calore. Egli si accorgerà allora della difficoltà di esprimere tale modello in maniera sostanzialmente diversa da quella proposta, pur mantenendo il fatto largamente riconosciuto che durante tale interazione risulta $\delta Q = TdS$.

In Termodinamica Generale non sarebbe coerente definire come calore ogni interazione di tipo non-lavoro e mantenere tuttavia la relazione $\delta Q = TdS$. Infatti questa teoria non e' limitata agli stati di equilibrio stabile dei sistemi fisici, ma e' valida per tutti gli stati di un sistema. Dunque e' possibile concepire interazioni di tipo non-lavoro, nelle quali avvengono scambi di energia e di entropia, e per le quali la relazione $\delta Q = TdS$ non solo non e' verificata ma perde, nella maggior parte dei casi, di significato, dato che la temperatura T non e' definita per gli stati non di equilibrio stabile.

Lemma 11

Il sistema A subisca un processo non adiabatico. Se l'interazione che induce tale processo è composta da interazioni di tipo lavoro e di tipo calore soltanto (ovvero da nessun altro tipo di interazione non-lavoro), allora la variazione di entropia del sistema A risulta

$$\Delta S_A \geqslant \int \frac{\delta Q}{T}$$

dove δQ eguaglia la variazione di energia per interazione di tipo calore avvenuta alla temperatura T ed il segno di uguaglianza vale solo se il processo non adiabatico descritto è reversibile.

Dimostrazione. Si considerino dapprima le componenti di tipo calore dell'interazione. Per definizione del tipo di interazione il sistema deve passare soltanto attraverso stati di equilibrio stabile (la temperatura T è perciò definita) e l'interazione deve essere di tipo reversibile. Per il Lemma 10, ad una variazione di energia pari a δQ corrisponde una variazione di entropia pari a

$$(dS)^Q = \frac{\delta Q}{T} \quad .$$

Le rimanenti componenti dell'interazione sono di tipo lavoro e quindi, per il Teorema 8, l'entropia del sistema non può decrescere

$$(dS)^a \geqslant 0 \quad .$$

La variazione totale di entropia è quindi data da

$$\Delta S_A = \int (dS)^Q + \int (dS)^a \geqslant \frac{\delta Q}{T_A} \quad ,$$

ciò che è la tesi.

Corollario 18. Diseguazione di Clausius

Se un sistema A subisce un processo ciclico che soddisfa le stesse condizioni di cui al precedente Lemma 17, allora risulta

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0$$

dove il segno $\oint$ indica integrazione lungo il ciclo.

Ciò segue direttamente dal Lemma 17 e dalla definizione di ciclo. Infatti, essendo S una propietà del sistema, l'entropia non può variare di un valore finito in un processo ciclico, così risulta

$$0 = \Delta S \geqslant \oint \frac{\delta Q}{T} \quad .$$

Corollario 19 . Eguaglianza delle forze generalizzate

Si considerino i due sistemi A e B non separati da pareti adiabatiche, con valori fissati della quantità di materia n_A e n_B e dei parametri esterni β'_A e β'_B ad eccezione del parametro esterno estensivo β_k comune ai due sistemi e tale che il suo valore sia fissato soltanto per il sistema composto AB . Condizione necessaria per l'equilibrio mutuamente stabile dei due sistemi A e B è che risulti

$$T_A = T_B$$

e

$$F_{kA} = F_{kB} \quad ,$$

se sono permessi valori positivi e negativi di $d\beta_{kA} = - d\beta_{kB}$, oppure

$$F_{kA} \geqslant F_{kB} \quad ,$$

se $d\beta_{kA} = - d\beta_{kB}$ può assumere soltanto valori positivi o nulli.

Dimostrazione . Segue dal Teorema 14 ove si ponga $dn_{iA} = 0$ e $d\beta_{jA} = 0$ per ogni $j \neq k$. Infatti, non essendo fissati i valori delle energie E_A ed E_B e dei parametri esterni estensivi β_{kA} e β_{kB} , dE_A può assumere valori di segno arbitrario ed indipendente dai valori di $d\beta_{kA}$ ($= -d\beta_{kB}$ per ipotesi essendo β_k un parametro estensivo). Se $d\beta_{kA}$ può assumere valori di segno arbitrario allora la condizione $T_A = T_B$ e $F_{kA} = F_{kB}$ è necessa-

ria e sufficiente a soddisfare il Teorema 14 . Se $d\beta_{kA}$ può assumere solo valori positivi (negativi) o nulli, il Teorema 14 è soddisfatto dalla condizione $F_{kA} \geqslant F_{kB}$ ($F_{kA} \leqslant F_{kB}$).

Commento . Si noti il diverso grado di generalità delle forze generalizzate rispetto alla temperatura ed al potenziale totale e, conseguentemente, di questo Corollario rispetto ai Corollari 14 e 15 del Teorema 14 . Infatti se l'energia e la quantità di materia sono definite per tutti i sistemi, i parametri esterni possono variare da sistema a sistema. Se il volume è un parametro esterno dei due sistemi A e B , allora la condizione di uguaglianza delle pressioni, in accordo con il presente Corollario, è condizione di equilibrio stabile. Ma vi sono sistemi per i quali il volume non è un parametro esterno e la suddetta condizione non è applicabile.

Corollario 20 . Relazione fondamentale di un serbatoio

La relazione fondamentale di un serbatoio è

$$S = \frac{1}{T_o}(E - E_g) - \sum_{i=1}^{r} \frac{\mu_{io}}{T_o} n_i - \sum_{j=1}^{s} \frac{F_{jo}}{T_o} \beta_j$$

ovvero i valori T_o, μ_{io} e F_{jo} sono costanti per un serbatoio. Ciò segue dalla definizione di serbatoio e dai Corollari 14, 15 e 19 . Infatti il serbatoio deve sempre essere in equilibrio mutuamente stabile con una copia di se stesso anche dopo aver subito interazioni finite, ad esempio, di scambio di energia e materia o di variazione dei parametri esterni.

Esempio . Pistone con fermo

Si cercano le condizioni di equilibrio mutuamente stabile dei due sottosistemi chiusi A e B di un sistema isolato C separati da un pistone adiabatico P in presenza o meno di un fermo F . Il sistema è schematizzato in Figura 3.1.
Il volume $V = V_A + V_B$ del sistema C è l'unico parametro esterno ed il suo valore è costante. Inoltre, il pistone P non permette scambi di materia fra A e B (impermeabile) così che $\underline{n}_A$ e $\underline{n}_B$ hanno valori fissati. Il problema sarà risolto mediante l'uso del Teorema 10 , poichè il sistema C è suddiviso dal pistone P che soddisfa la definizione di parete adiabatica interna e dunque il Corollario 19 non è applicabile. La condizione necessaria e sufficiente imposta dal Teorema 10 , per l'equilibrio stabile del sistema C , è che per ogni variazione di stato permessa risulti

$$(dS^j)_E \leqslant 0$$

per almeno un sottosistema j (qui j = A, B), oppure

$$(dS^j)_E = 0$$

per entrambi i sottosistemi. Si sono omessi gli indici V e $\underline{n}$ essendo i loro valori già fissati dalla definizione del sistema C .
Si esprimerà ora dS_A e dS_B mediante il Teorema 13 applicato ad A e B . Risulta

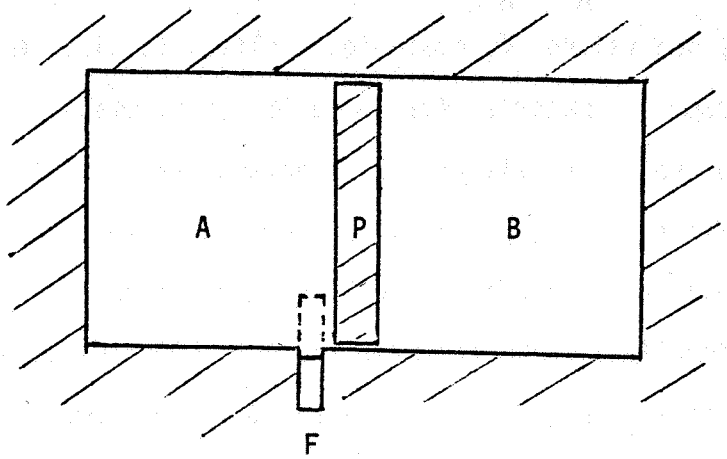


Figura 3.1 - Sistema C composto dai sottosistemi A e B separati dal pistone adiabatico P in presenza o meno del fermo F.

$$dS_A = \frac{1}{T_A} dE_A + \frac{p_A}{T_A} dV_A \quad ,$$

$$dS_B = \frac{1}{T_B} dE_B + \frac{p_B}{T_B} dV_B \quad .$$

Essendo il sistema isolato e a volume totale costante, si ha $dE_A = -dE_B$ e $dV_A = -dV_B$. Così

$$dS_A = -\frac{1}{T_A} dE_B - \frac{p_A}{T_A} dV_B \quad .$$

Si scelga ora una particolare variazione per E_B e V_B , quella corrispondente al processo reversibile di cui al Lemma 12 per il quale $dE_B = -p_B dV_B = -\delta W$. Risulta

$$dS_A = \frac{p_B - p_A}{T_A} dV_B \quad ,$$

$$dS_B = 0 \quad .$$

Essendo la condizione una condizione necessaria essa dovrà verificarsi anche per la particolare variazione scelta. Così si conclude che deve essere

$$p_B = p_A \quad ,$$

se il fermo F è disinserito perchè allora dV_B può assumere segno arbitrario, mentre deve essere

$$p_B \geqslant p_A \quad ,$$

se il fermo F è inserito perchè allora dV_B può assumere soltanto valori negativi o nulli.

Occorre ora verificare la sufficienza di tali condizioni mostrando che esse verificano le condizioni del Teorema 10 per qualsiasi variazione di stato permessa.

Fermo F disinserito. Si ha dV_B di segno arbitrario e $p_B = p_A$. Sostituendo nelle espressioni di dS_A e dS_B si ottiene

$$T_A\, dS_A = - T_B\, dS_B \quad .$$

Ciò verifica le condizioni del Teorema 10 per ogni variazione permessa. Infatti per $dS_B = 0$ risulta $dS_A = 0$, per $dS_B > 0$ risulta $dS_A < 0$ e viceversa.

Fermo F inserito. Si ha $dV_B \leqslant 0$ e $p_B \geqslant p_A$. Sostituendo nelle espressioni di dS_A e dS_B e definendo $\Delta p \equiv p_B - p_A \geqslant 0$ si ottiene

$$T_A\, dS_A = - T_B\, dS_B + \Delta p\, dV_B \quad .$$

Ciò verifica le condizioni del Teorema 10 per ogni variazione permessa. Infatti per $\Delta p = 0$ o $dV_B = 0$ si riduce al caso di F disinserito. Se $\Delta p > 0$ e $dV_B < 0$ allora per $dS_B \geqslant 0$ risulta $dS_A < 0$.

Si noti che qualora si usasse il Teorema 9, che impone la condizione $dS_C \leq 0$, risulterebbe che le condizioni usate non sono sufficienti ed occorrerebbe la condizione aggiuntiva di eguaglianza delle temperature $T_A = T_B$, come del resto risulta dal Corollario 19 . Ma, nell'esempio in esame, tale condizione non è necessaria. Ciò verifica l'affermazione che la condizione del Teorema 9 è soltanto sufficiente, ma non necessaria, nel caso di esistenza di pareti adiabatiche di separazione (Teorema 10).

Lemma 12. Equazione di Eulero

Per un sistema privo di pareti adiabatiche interne in uno stato di equilibrio stabile vale la relazione, detta equazione di Eulero,

$$E = TS + \sum_{i=1}^{r} \mu_i n_i + \sum_{j=1}^{s'} F_j \beta_j$$

dove la seconda sommatoria è estesa soltanto ai parametri esterni estensivi del sistema.

Dimostrazione. Le grandezze S, n_i e β_j che appaiono nella equazione di Eulero sono grandezze estensive. Se il sistema è in equilibrio stabile tutte le sue parti sono in equilibrio mutuamente stabile. Segue dai Corollari 14, 15 e 19 che le proprietà T, μ_i e F_j devono avere gli stessi valori per tutte le parti del sistema. Per parte di un sistema si intende un sottosistema generico del sistema. E' dunque possibile pensare di aver composto il sistema per aggiunte successive di quantità infinitesima di materia con gli stessi valori di T, μ_i, F_j e dei parametri intensivi β_j (con $j = s'+1,\ldots,s$). L'equazione di Gibbs (Teorema 13) esprime la variazione di energia E corrispondente ad una tale aggiunta. La variazione totale di E si otterrà integrando l'equazione di Gibbs, con $d\beta_j = 0$ per $j > s'$ (si è assunto , come in precedenza, di aver ordinato

gli indici dei parametri esterni in modo che quelli intensivi e solo essi abbiano indice $j > s'$). Il risultato di tale integrazione è l'equazione di Eulero.

Teorema 17 . Equazione di Gibbs - Duhem

Per due stati adiacenti di equilibrio stabile con valori T e $T + dT$ della temperatura, μ_i e $\mu_i + d\mu_i$ dei potenziali totali, F_j e $F_j + dF_j$ delle forze generalizzate coniugate ai parametri esterni estensivi, vale la relazione, detta equazione di Gibbs - Duhem,

$$S\,dT + \sum_{i=1}^{r} n_i\,d\mu_i + \sum_{j=1}^{s'} \beta_j\,dF_j - \sum_{j=s'+1}^{s} F_j\,d\beta_j = 0 \quad .$$

Dimostrazione . Segue immediatamente per differenziazione dell'equazione di Eulero (Lemma 12) e sottrazione dell'equazione di Gibbs (Teorema 13) . L'equazione di Gibbs - Duhem, a differenza dell'equazione di Gibbs, correla le differenze dei valori delle grandezze intensive fra stati adiacenti di equilibrio stabile.

Definizione . Energia libera di Gibbs

Si dice energia libera di Gibbs di un sistema in uno stato di equilibrio stabile la proprietà definita dalla relazione

$$G \equiv E - TS - \sum_{j=1}^{s'} F_j \beta_j$$

dove la sommatoria è estesa ai soli parametri esterni estensivi. Essendo definita in funzione di grandezze che sono proprietà, G è una proprietà. Ma ciò è vero solo allo stato di equilibrio stabile. Dal Teorema 13 risulta

$$dG = - S\, dT - \sum_{j=1}^{s'} \beta_j\, dF_j + \sum_{j=s'+1}^{s} F_j\, d\beta_j + \sum_{i=1}^{r} \mu_i\, dn_i$$

e dal Teorema 17 segue che

$$dG = \sum_{i=1}^{r} n_i\, d\mu_i + \sum_{i=1}^{r} \mu_i\, dn_i = \sum_{i=1}^{r} d(\mu_i n_i) \quad ,$$

in accordo con la relazione di Eulero (Lemma 12) per la quale risulta

$$G = \sum_{i=1}^{r} \mu_i n_i \quad .$$

La proprietà G è di grande utilità nello studio delle condizioni per l'equilibrio dei sistemi multicomponenti. Ad esempio, la variazione dG fra stati adiacenti di equilibrio stabile con va-

lori costanti di T , F_j (estensivi) e β_j (intensivi), risulta, per le relazioni che precedono,

$$(dG)_{T,F_j,\beta_j} = \sum_{i=1}^{r} \mu_i \, dn_i \quad .$$

Definizione . Energia libera di Helmholtz

Si dice energia libera di Helmholtz di un sistema in uno stato di equilibrio stabile la proprietà definita dalla relazione

$$F \equiv E - TS \quad .$$

F è una proprietà soltanto per gli stati di equilibrio stabile, infatti la temperatura è definita solo per tali stati. Dal Teorema 13 risulta

$$dF = - S\, dT + \sum_{j=1}^{s} F_j\, d\beta_j + \sum_{i=1}^{r} \mu_i\, dn_i$$

e dal Teorema 17 segue

$$dF = \sum_{i=1}^{r} d(\mu_i\, n_i) + \sum_{j=1}^{s'} d(F_j \beta_j) \quad ,$$

in accordo con la relazione di Eulero (Lemma 12) per la quale risulta

$$F = \sum_{i=1}^{r} \mu_i n_i + \sum_{j=1}^{s'} F_j \beta_j \quad .$$

Dalle relazioni precedenti risulta anche

$$(dF)_{T,\beta} = \sum_{i=1}^{r} \mu_i\, dn_i \quad .$$

La proprietà F è di utilità nel trattare dati sperimentali. Infatti nota F come funzione di T, $\underline{n}$ ed $\underline{\beta}$, tutte le proprietà degli stati di equilibrio stabile sono note per differenziazione della funzione $F(T, \underline{n}, \underline{\beta})$:

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}} = -T\left(\frac{\partial F/T}{\partial \log T}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}} ,$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\underline{n},\underline{\beta}} ,$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,\underline{n}',\underline{\beta}} ,$$

$$F_j = \left(\frac{\partial F}{\partial \beta_j}\right)_{T,\underline{n},\underline{\beta}'} .$$

Le relazioni sono facilmente dimostrabili con l'uso della definizione di F e dell'equazione che segue dal Teorema 13 . La conoscenza di $F(T, \underline{n}, \underline{\beta})$ equivale alla conoscenza della relazione fondamentale $S(E, \underline{n}, \underline{\beta})$ dalla quale si può dimostrare essere derivabile per trasformazione di Legendre (si veda l'Appendice C) . Ciò vale anche per l'energia libera di Gibbs che diviene $G(T,\underline{n}, F_1, \ldots, F_{s'}, \beta_{s'+1}, \ldots, \beta_s)$.

Lemma 13. Variazione dei parametri esterni

La quantità di lavoro prodotto da un sistema con valori di n fissati, che passi attraverso stati di equilibrio stabile, in un processo adiabatico reversibile nel quale $d\beta_j$ sia la variazione di valore dei parametri esterni, vale

$$\delta W = - \sum_{j=1}^{s} F_j \, d\beta_j \quad .$$

Dimostrazione . Essendo il processo adiabatico e reversibile, risulta $dS = 0$. Per il Teorema 13 , l'equazione di Gibbs si riduce a

$$dE = \sum_{j=1}^{s} F_j \, d\beta_j \quad .$$

Per il Teorema 1 , $dE = - \delta W$ e, quindi, segue la tesi. Nel caso i parametri siano il volume V , il potenziale gravitazionale γ ed il potenziale elettrostatico ψ , risulta

$$\delta W = p \, dV - m \, d\gamma - q_e \, d\psi \quad .$$

Definizione . Funzione di disponibilità Φ

Si dicono funzioni di disponibilità quelle proprietà del sistema la cui variazione durante un particolare processo eguaglia il massimo (minimo) lavoro che si può estrarre (occorre spendere) nel realizzarlo. Esistono varie funzioni a seconda della natura del sistema e delle sue interazioni con l'ambiente. Si è già visto che la disponibilità adiabatica Ψ e l'energia disponibile Ω sono funzioni di disponibilità. Si useranno simboli diversi per diverse funzioni di disponibilità ma non a tutte verrà dato un nome specifico.

La funzione di disponibilità Φ è una proprietà del sistema A in combinazione con il serbatoio R definita dalla relazione

$$\Phi \equiv E - T_0 S - \sum_{j=1}^{s'} F_{0j} \beta_j$$

dove T_0 e F_{0j} sono la temperatura e le forze generalizzate coniugate ai parametri esterni estensivi del serbatoio. Si noti che Φ è una proprietà definita per qualsiasi stato del sistema A , una volta fissato il serbatoio R .

La funzione Φ generalizza l'energia disponibile Ω rispetto a variazioni dei parametri esterni estensivi, come risulta dal seguente Lemma 14 .

Si noti che, per la definizione di entropia, risulta

$$\Omega = E - E_0 - T_0(S - S_0)$$

dove E_o e S_o sono energia ed entropia nello stato di equilibrio mutuamente stabile del sistema A con il serbatoio R , così che, fissato il serbatoio R , a variazioni dello stato di A che non alterino i valori dei parametri esterni estensivi ,corrispondono uguali variazioni di Φ ed Ω .

Si deve notare che Φ eguaglia l'energia libera di Gibbs G soltanto se A è in equilibrio mutuamente stabile con R ; solo allora, infatti, risulta $T = T_o$ e $F_j = F_{oj}$.

Lemma 14

Il massimo lavoro estraibile da un sistema chiuso A , con valori dei parametri esterni intensivi fissati ed in combinazione paraciclica per AR con un serbatoio R , in un processo nel quale A passi dallo stato A_1 (parametri estensivi $\underline{\beta}_1$) allo stato A_2 (parametri estensivi $\underline{\beta}_2$), è dato da

$$(W_{12}^R)_{rev} = \Phi_1 - \Phi_2 \quad ,$$

ovvero

$$W_{12}^R \leq \Phi_1 - \Phi_2 = (W_{12}^R)_{rev} \quad .$$

Dimostrazione . Se la combinazione di A con R è paraciclica per R allora il Corollario 6 e la definizione di entropia assicurano che

$$W_{12}^R \leq (W_{12}^R)_{rev} = \Omega_1 - \Omega_2 = E_1 - E_2 - T_o(S_1 - S_2)$$

dove T_o è la temperatura del serbatoio R (prima indicata con T_R). Ma ora la combinazione è paraciclica per AR e, non essendo paraciclica per A ($\underline{\beta}_1$ diviene $\underline{\beta}_2$), non è paraciclica per R . Dunque, per i parametri esterni estensivi, deve essere verificata la relazione

$$\Delta\underline{\beta}_A + \Delta\underline{\beta}_B = (\underline{\beta}_2 - \underline{\beta}_1)_A + (\underline{\beta}_2 - \underline{\beta}_1)_R = 0 \quad .$$

Parte del lavoro $\Omega_1 - \Omega_2$ fornito da A nel processo paraciclico per R dovrà essere speso per variare i parametri di R secondo la precedente relazione e rendere il processo paraciclico per AR . La minima quantità di lavoro necessaria per produrre tale variazione è, in accordo con il Lemma 5 , quella scambiata in un processo adiabatico reversibile. Ma, per il Lemma 13 applicato al serbatoio R , in un tale processo il lavoro (scambiato con il serbatoio) vale

$$\Delta W = -\sum_{j=1}^{s'} F_{oj}\Delta\beta_{jR}$$

essendo F_{oj} costante per un serbatoio. Finalmente, ponendo $\Delta\beta_{jR} = -\Delta\beta_{jA}$ e sommando ΔW al lavoro $\Omega_1 - \Omega_2$ si ottiene

$$(W_{12}^{R})_{rev} = \Omega_1 - \Omega_2 + \Delta W = \Phi_1 - \Phi_2 =$$

$$= E_1 - E_2 - T_o(S_1 - S_2) - \sum_{j=1}^{s'} F_{oj}\,(\beta_{j1} - \beta_{j2}) \quad ,$$

ciò che è la tesi.

Corollario 21

La funzione di disponibilità Φ di un sistema chiuso A, con parametri intensivi fissati e in combinazione paraciclica per AR con un serbatoio R, assume il valore minimo Φ_0 nello stato A_0 di equilibrio mutuamente stabile di A con R. Se ciò non fosse vero esisterebbe una variazione permessa dallo stato A allo stato A' con $\Phi' < \Phi_0$ e sarebbe dunque possibile, in accordo con il Lemma 14, estrarre lavoro dal sistema AR in uno stato normale di equilibrio stabile, ciò che contraddice il Teorema 2. Dalla relazione di Eulero segue poi che

$$\Phi_0 = \left(E - T_0 S - \sum_{j=1}^{s'} F_{j0}\beta_j\right)_{A_0} = \left(\sum_{i=1}^{r} \mu_i n_i\right)_{A_0}$$

essendo A_0 uno stato di equilibrio stabile.

Corollario 22

Il massimo lavoro estraibile da un sistema chiuso A , con parametri intensivi fissati e in combinazione paraciclica per AR con un serbatoio R , che si trovi nello stato iniziale A_1 vale

$$W_{max} = \Phi_1 - \Phi_0$$

dove lo stato A_0 è di equilibrio mutuamente stabile con il serbatoio. Ciò segue dal Lemma 14 e dal Corollario 21 .

Lemma 15 . Variazioni della quantità di materia

La quantità di lavoro prodotto da un sistema, con valori fissati di β, che passi soltanto attraverso stati di equilibrio stabile in un processo adiabatico reversibile nel quale dn_i sia la variazione di valore della quantità di materia del tipo i-esimo, vale

$$\delta W = - \sum_{i=1}^{r} \mu_i \, dn_i \quad .$$

Dimostrazione. Segue dal Teorema 13 con $dS = 0$ e $d\beta_j = 0$ e dal Teorema 1 ($dE = - \delta W$), in modo del tutto analogo alla dimostrazione del Lemma 14 .

Definizione . Funzione di disponibilità Ξ.

La funzione di disponibilità Ξ è una proprietà del sistema A , con parametri intensivi fissati e in combinazione con il serbatoio R , definita dalla relazione

$$\Xi = E - T_o S - \sum_{j=1}^{s'} F_{oj} \beta_j - \sum_{i=1}^{r} \mu_{oi} n_i$$

dove T_o , F_{oj} e μ_{oi} sono la temperatura, le forze generalizzate coniugate ai parametri esterni estensivi ed i potenziali totali del serbatoio R .

La funzione Ξ generalizza l'energia disponibile Ω rispetto a variazioni dei parametri esterni estensivi e della quantità di materia, come risulta dal seguente Lemma 16 . Negli anni più recenti la funzione di disponibilità Ξ è anche stata chiamata essergia . Questo termine non viene qui adottato in onore di Gibbs che per primo ne comprese la generalità.

Lemma 16

Il massimo lavoro estraibile da un sistema aperto A , con parametri intensivi fissati ed in combinazione paraciclica per AR con un serbatoio R , in un processo nel quale A passi dallo stato A_1 (parametri $\underline{\beta}_1$, quantità di materia $\underline{n}_1$) allo stato A_2 (parametri $\underline{\beta}_2$, quantità di materia $\underline{n}_2$), vale

$$(W_{12}^R)_{rev} = \Xi_1 - \Xi_2$$

ovvero

$$W_{12}^R \leq \Xi_1 - \Xi_2 = (W_{12}^R)_{rev} \quad .$$

Dimostrazione . Se il sistema A è chiuso allora vale il Lemma 14 . Qui A è aperto e AR è chiuso, dunque deve essere

$$\Delta \underline{n}_A + \Delta \underline{n}_R = 0 \quad .$$

Analogamente a quanto visto per il Lemma 14 , il lavoro associato al trasferimento adiabatico reversibile di $\Delta \underline{n}_R$ vale

$$\Delta W = - \sum_{i=1}^{r} \mu_{oi} \Delta n_{iR}$$

essendo μ_{oi} costante per il serbatoio. Così, ponendo $\Delta n_{iR} = -\Delta n_{iA}$ e sommando ΔW al lavoro $\Phi_1 - \Phi_2$ si ottiene

$$(W_{12}^R)_{rev} = \Phi_1 - \Phi_2 + \Delta W = \Xi_1 - \Xi_2 =$$

$$= E_1 - E_2 - T_o(S_1 - S_2) - \sum_{j=1}^{s'} F_{oj} (\beta_{j1} - \beta_{j2}) - \sum_{i=1}^{r} \mu_{io} (n_{i1} - n_{i2})$$

ciò che è la tesi.

Corollario 23

La funzione di disponibilità Ξ di un sistema aperto A , con parametri intensivi fissati e in combinazione paraciclica per AR con un serbatoio R , assume il valore minimo $\Xi_0 = 0$ nello stato A_0 di equilibrio mutuamente stabile di A con R . Se ciò non fosse vero esisterebbe una variazione permessa dallo stato A allo stato A' con $\Xi' < \Xi_0$ e sarebbe dunque possibile, in accordo con il Lemma 16 , estrarre lavoro dal sistema AR in uno stato normale di equilibrio stabile , ciò che contraddice il Teorema 2 . Che $\Xi_0 = 0$ segue poi direttamente dall'equazione di Eulero.

Corollario 24

Il massimo lavoro estraibile da un sistema aperto A , con parametri intensivi fissati e in combinazione paraciclica per AR con un serbatoio R , che si trovi nello stato iniziale A_1 vale

$$W_{max} = \bar{\Xi}_1 - \bar{\Xi}_0 = \bar{\Xi}_1$$

dove lo stato A_0 è di equilibrio mutuamente stabile con il serbatoio. Ciò segue dal Lemma 16 e dal Corollario 23 .

Teorema 18

Sia dato un sistema chiuso A con parametri intensivi fissati e in combinazione paraciclica per AR con il serbatoio R . Condizione necessaria e sufficiente perchè il sistema A si trovi in equilibrio mutuamente stabile con R è che risulti

$$d\Phi \geqslant 0 \qquad \text{e} \qquad \Delta\Phi > 0$$

per ogni variazione permessa dello stato di A .

Il Teorema segue immediatamente dal Corollario 21 e dal secondo principio che stabilisce l'unicità dello stato di equilibrio stabile per il sistema composto AR .

Teorema 19 . Condizione di equilibrio chimico

Condizione necessaria perchè il sistema chiuso A , con valori fissati dei parametri esterni intensivi e valori non fissati di E , $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$ (estensivi) , si trovi in uno stato di equilibrio stabile è che, per ogni variazione permessa ad uno stato adiacente di equilibrio stabile con gli stessi valori di T e F_j , risulti

$$(dG)_{T,F_j} \geqslant 0 \qquad e \qquad (\Delta G)_{T,F_j} > 0$$

dove G è l'energia libera di Gibbs e F_j sono le forze generalizzate coniugate ai parametri esterni estensivi. Una condizione equivalente alla $dG \geqslant 0$ è che risulti

$$\sum_{i=1}^{r} \mu_i \, dn_i \geqslant 0$$

per ogni possibile variazione dei valori di n_i .

Dimostrazione . Se A è in uno stato di equilibrio stabile, lo stato può essere considerato anche di equilibrio mutuamente stabile con un serbatoio R , con il quale A sia in combinazione paraciclica per AR , che abbia gli stessi valori della temperatura $T_o = T$ e delle forze generalizzate $F_{oj} = F_j$ coniugate ai parametri esterni estensivi. Per il Teorema 18 deve dunque valere la condizione necessaria e sufficiente $d\Phi \geqslant 0$ ovvero

$$dE - T_o \, dS - \sum_{j=1}^{s'} F_{oj} \, d\beta_j \geqslant 0$$

per ogni variazione permessa. Dovrà dunque valere anche per una variazione tale che il sistema A passi attraverso stati di equilibrio stabile come specificato nell'enunciato del Teorema . Dalla definizione di G risulta

$$dE - T\,dS - \sum_{j=1}^{s'} F_j\, d\beta_j = dG + S\,dT + \sum_{j=1}^{s'} \beta_j\, dF_j \quad .$$

Ma, per la variazione suddetta, $dT = dF_j = 0$ e la condizione diviene $(dG)_{T,F_j} \geqslant 0$ che è la tesi. La condizione $\Delta G > 0$ si dimostra in modo del tutto analogo. La condizione equivalente, come già visto, segue dalla definizione di G , l'equazione di Eulero e l'equazione di Gibbs-Duhem ove si ponga $dT = dF_j = 0$ e $d\beta_j = 0$ per i parametri intensivi. Questo Teorema è importante per studiare l'equilibrio di sistemi nei quali siano permesse reazioni (ad esempio, chimiche o nucleari) fra i vari tipi di materia. Infatti, i valori di $\underline{n}$ non sono fissati.

Allo stesso modo di questo Teorema si può dimostrare che <u>condizione necessaria per l'equilibrio stabile del sistema chiuso A è che, per ogni variazione permessa ad uno stato adiacente di equilibrio stabile con gli stessi valori di</u> T <u>e</u> β , <u>risulti</u>

$$(dF)_{T,\beta} \geqslant 0$$

<u>dove F è l'energia libera di Helmholtz.</u>

Definizione . Componenti e composizione

Si consideri un sistema composto da diversi tipi di materia. Questi diversi tipi di materia possono, in principio, combinarsi e decomporsi per dare origine ad altri tipi di materia oppure possono essere scambiati con l'ambiente, se il sistema è aperto. Ogni tipo di materia, di cui il sistema è composto in almeno uno dei suoi stati permessi, è detto componente del sistema.

Ogni componente di un sistema sarà indicato con il simbolo generico A_i ($i = 1, 2, \ldots, r$ con r = numero dei componenti). Esempi di componenti sono : acqua (simbolo H_2O), ossigeno atomico (simbolo O), ossigeno molecolare (simbolo O_2), elettrone (simbolo e^-), protone (simbolo p^+), idrogeno atomico ionizzato (simbolo H^+), etc. La quantità di materia relativa al componente A_i è già stata indicata con il simbolo n_i .

Assegnare la composizione del sistema in un certo stato significa assegnare i valori delle quantità n_i per ciascun componente. Se la composizione del sistema è la stessa per tutti i suoi stati permessi, il sistema si dice inerte.

Assumendo nozioni elementari di Fisica molecolare, atomica e nucleare, occorre distinguere fra i concetti di molecola, atomo, nucleo e particella elementare. Si può supporre che il nucleo di un atomo sia composto da particelle elementari legate fra loro. La composizione del nucleo determina la struttura dell'atomo e le sue

caratteristiche nei vari stati permessi. Una molecola è composta da atomi legati fra loro mediante legami che non alterano la composizione del nucleo di ciascun atomo componente.

Assegnare la composizione atomica del sistema in un certo stato significa assegnare i valori della quantità c_j di ciascun tipo di nucleo atomico. La composizione nucleare del sistema è invece il numero delle particelle elementari di ciscun tipo (con massa a riposo non-nulla).

Definizione . Reazioni chimiche e nucleari

In corrispondenza dei suoi diversi stati permessi, un sistema può assumere diverse composizioni. Processi che alterano la composizione del sistema senza alterarne la composizione atomica, sono detti reazioni chimiche . Processi che alterano la composizione atomica o nucleare del sistema, sono detti reazioni nucleari. Se il sistema è aperto, la composizione si intende alterata quando la variazione non è stata ottenuta soltanto mediante scambi di materia con l'ambiente.

Per singola reazione si intende un processo che alteri la composizione in modo tale che le quantità dei componenti interessati varino in proporzioni ben definite. La generica reazione fra i componenti A_i in quantità n_i è definita da relazioni che specificano le proporzioni con le quali i valori di n_i devono variare. Tali coefficienti di proporzionalità sono detti coefficienti stechiometrici ed indicati con il simbolo ν_i . La relazione di proporzionalità che definisce una reazione è

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \ldots = \frac{dn_r}{\nu_r} \equiv d\varepsilon$$

dove si definisce ε come coordinata della reazione. La reazione è anche rappresentata simbolicamente mediante l'equazione chimica (o nucleare)

$$\sum_{i=1}^{r} \nu_i A_i = 0 \quad .$$

Esempio. Si consideri un sistema con 3 componenti: $A_1 = H_2O$, $A_2 = H_2$, $A_3 = O_2$. Una tipica reazione è

$$H_2O - H_2 - \tfrac{1}{2}O_2 = o$$

dove $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = -1$, $\nu_3 = -\frac{1}{2}$.

Si nota, dall'esempio, che i valori dei coefficenti stechiometrici ν_i non sono tutti positivi. Per convenzione, i componenti che in una reazione compaiono con coefficente negativo sono detti reagenti, quelli con coefficente positivo sono detti prodotti. Ma si noti che cambiando segno a tutti i coefficenti, ovvero chiamando reagenti i prodotti e viceversa, le equazioni sono ancora verificate e rappresentano la stessa reazione. I valori ν_i sono definiti inoltre a meno di una costante moltiplicativa. Nella pratica tale costante è scelta così da porre almeno un $\nu_i = 1$ oppure in modo che i ν_i siano tutti numeri interi.

Si indichi con c_j la quantità di nuclei atomici del tipo j-esimo, e con a_{ji} il numero di nuclei atomici del tipo j-esimo presenti nella molecola o atomo costituente il componente i-esimo. Questa nomenclatura è utile nel considerare le reazioni chimiche le quali, per definizione, conservano la composizione atomica ovvero conservano i valori di c_j con $j = 1, 2, \ldots, q$ (q = numero dei tipi di nucleo atomico). Per le reazioni chimiche risulta quindi verificata l'equazione di conservazione della composizione atomica

$$dc_j = \sum_{i=1}^{r} a_{ji}\, dn_i = 0 \qquad \text{per ogni } j = 1, 2, \ldots, q \quad .$$

Nell'esempio precedente sono presenti $q = 2$ tipi di nuclei: H e O. I coefficenti a_{ji} valgono: $a_{11} = 2$, $a_{21} = 1$, $a_{12} = 2$, $a_{22} = 0$, $a_{13} = 0$, $a_{23} = 2$.

Sostituendo la relazione di proporzionalità $dn_i = \nu_i d\varepsilon$ nell'equazione di conservazione della composizione atomica, e osservando l'arbitrarietà del segno di $d\varepsilon$, si ottiene la <u>equazione stechiometrica</u>

$$\sum_{i=1}^{r} a_{ji} \nu_i = 0 \qquad \text{per ogni } j = 1, 2, \ldots, q \quad ,$$

che fissa i coefficenti stechiometrici per una <u>reazione chimica</u>. Sempre nell'esempio precedente si ha, infatti:

$$j = 1, \quad 2\cdot 1 + 2\cdot(-1) + 0\cdot(-\tfrac{1}{2}) = 0 \quad ; \quad j = 2, \quad 1\cdot 1 + 0\cdot(-1) + 2\cdot(-\tfrac{1}{2}) = 0$$

Sebbene il formalismo si addica alle reazioni nucleari, ci si limiterà qui alle sole reazioni chimiche. In generale tutte le reazioni chimiche che soddisfano l'equazione stechimetrica sono possibili. Tuttavia, nella pratica, alcune reazioni in principio possibili procedono con <u>velocità</u> così piccola rispetto ad altre reazioni permesse che il loro effetto si può trascurare. Per <u>velocità di reazione</u> si intende il valore di $d\varepsilon/dt$. E' compito della Cinetica Chimica quello di misurare la velocità delle singole reazioni e sviluppare la sensibilità necessaria per stabilire quali reazioni sono necessarie per descrivere con sufficiente approssimazione un processo chimico reale. Vi sono poi vari modi di procedere a seconda di ciò che interessa studiare di tali processi. Nel seguito interesserà

studiare l'equilibrio stabile di un sistema soggetto ad un numero limitato di reazioni chimiche. Poichè per questo problema la velocità di reazione ed il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio non interessano, si supporrà l'esistenza di resistenze interne passive che da una parte agevolano le reazioni chimiche in esame (si diranno catalizzatori) e dall'altra inibiscono tutte le altre reazioni in principio possibili (si diranno anticatalizzatori).

Lo stato di equilibrio stabile di un sistema contenente anticatalizzatori è, per lo stesso sistema ma in assenza degli stessi, uno stato di equilibrio stabile parziale. Si considererà nel seguito un sistema soggetto a t reazioni chimiche diverse definite dalle t equazioni chimiche

$$\sum_{i=1}^{r} \nu_{ki} A_i = 0 \qquad \text{con} \quad k = 1, 2, \ldots, t$$

e dalle relazioni di proporzionalità

$$dn_i = \sum_{k=1}^{t} \nu_{ki} \, d\varepsilon_k \quad .$$

Le t reazioni sono dette indipendenti se le corrispondenti equazioni chimiche sono indipendenti ovvero se $\det(\nu_{ki}) \neq 0$. Dire che il sistema è soggetto a t reazioni chimiche sottintende l'esistenza di anticatalizzatori per tutte le altre reazioni in principio possibili fra i componenti del sistema.

Teorema 20. Equazione di equilibrio chimico

Condizione necessaria perchè un sistema chiuso con r componenti, soggetto a t reazioni chimiche indipendenti e con anticatalizzatori che prevengano tutte le altre possibili reazioni, si trovi in uno stato di equilibrio stabile è che risulti verificata l'equazione di equilibrio chimico

$$\sum_{i=1}^{r} \nu_{ki} \mu_i = 0 \quad \text{per ogni reazione } k$$

se tutti i prodotti e reagenti della reazione sono presenti in quantità non nulle.

Dimostrazione. Dal Teorema 19, la condizione necessaria per l'equilibrio stabile è che, per ogni possibile variazione dei valori di n_i, risulti

$$\sum_{i=1}^{r} \mu_i \, dn_i \geqslant 0 \quad .$$

Se il sistema è soggetto alle t reazioni, vale la relazione di proporzionalità $dn_i = \sum_k \nu_{ki} \, d\varepsilon_k$, così la condizione diviene

$$\sum_{k=1}^{t} \sum_{i=1}^{r} \nu_{ki} \mu_i \, d\varepsilon_k \geqslant 0 \quad .$$

I valori dei $d\varepsilon_k$ sono arbitrari entro i limiti che seguono. Si supporrà quindi che solo $d\varepsilon_\ell \neq 0$ mentre $d\varepsilon_k = 0$ per ogni $k \neq \ell$. Quanto segue varrà poi per ogni ℓ .

Se n_i è diverso da zero per tutti i reagenti ed i prodotti

della reazione ℓ (ovvero per tutti i valori di i per i quali risulta $\nu_{\ell i} \neq 0$) allora ogni $(dn_i)_\ell$ (corrispondente alla sola reazione ℓ) può assumere valori di segno arbitrario e così pure $d\varepsilon_\ell$. Se invece esiste un componente i presente in quantità nulla ($n_i = 0$) e tale che per la ℓ-esima reazione risulti $\nu_{\ell i} \neq 0$, allora il segno di $(dn_i)_\ell$ può solo essere positivo e dunque $(dn_i)_\ell = \nu_{\ell i}\, d\varepsilon_\ell \geqslant 0$. Se esiste questa situazione allora l'equazione di equilibrio chimico non è più una condizione necessaria per l'equilibrio stabile. Nella pratica è molto raro che un possibile componente non sia presente in uno stato di equilibrio stabile. Nel seguito, se non altrimenti specificato, sarà sottinteso che ogni possibile componente sia presente in quantità finite negli stati di equilibrio stabile considerati e, dunque, la condizione necessaria sarà sempre l'<u>equazione di equilibrio chimico</u>.

Definizione. Stati omogenei ed eterogenei

Un sistema è in uno stato omogeneo se i valori di tutte le proprietà intensive e specifiche sono gli stessi per ogni sottosistema in cui il sistema può essere suddiviso. Un sistema privo di pareti adiabatiche interne in uno stato omogeneo è anche detto, impropriamente, sistema omogeneo.

Un sistema è in uno stato eterogeneo se i valori di alcune proprietà intensive o specifiche sono diversi per diversi sottosistemi in cui il sistema può essere suddiviso. Un sistema in uno stato eterogeneo è anche detto, impropriamente, sistema eterogeneo.

Definizione. Fase

La riunione di tutti i sottosistemi di un sistema che hanno gli stessi valori per tutte le proprietà intensive e specifiche è detta fase. Segue che una fase è un sottosistema in uno stato omogeneo. Viceversa un sistema in uno stato omogeneo è costituito da una sola fase. In generale un sistema in uno stato eterogeneo è costituito da più fasi.

Si indicherà con f il numero delle fasi di un sistema, numero che dipende dallo stato del sistema e che è limitato superiormente per gli stati di equilibrio stabile, come risulta dal Teorema che segue.

Teorema 21. Regola delle fasi di Gibbs

Sia dato un sistema con valori fissati degli $s - s'$ parametri esterni intensivi e privo di pareti adiabatiche interne, in uno stato di equilibrio stabile. Il sistema, con r componenti possibili, s' parametri esterni estensivi e soggetto a t reazioni chimiche indipendenti, si trovi in uno stato con f fasi e con r' componenti effettivamente presenti. Infine, per t' delle t possibili reazioni chimiche si verifichi che almeno un prodotto od un reagente non sia effettivamente presente in quantità finite. Per un sistema in tale stato, delle $1 + s' + r'$ proprietà intensive T, F_j $(j = 1, 2, \ldots, s')$ e μ_i $(i = 1, 2, \ldots, r')$, soltanto

$$r' - t + t' + s' + 1 - f$$

sono variabili indipendentemente in modo tale da mantenere il sistema in uno stato di equilibrio stabile con lo stesso numero f di fasi e gli stessi valori degli $s - s'$ parametri esterni intensivi.

Dimostrazione. Il sistema è in equilibrio stabile, dunque le fasi che lo compongono sono in equilibrio mutuamente stabile. Segue dai Corollari 14, 15 e 19 che i valori delle proprietà intensive T, F_j e μ_i $(i=1,2,\ldots,r')$ sono gli stessi per ogni fase. Le fasi si differenziano così soltanto per i valori delle proprietà specifiche. L'equazione di Gibbs-Duhem (Teorema 17) può essere divisa per il valore del parametro estensivo β_1 (ad esempio il volume V) per

dare

$$dF_1 + \frac{S}{\beta_1} dT + \sum_{i=1}^{r'} \frac{n_i}{\beta_1} d\mu_i + \sum_{j=2}^{s'} \frac{\beta_j}{\beta_1} dF_j = 0$$

dove si è posto $d\beta_j = 0$ per $j = s'+1,\ldots,s$ e gli indici dei componenti sono stati ordinati in modo che $n_i = 0$ per $i > r'$, come specificato nell'enunciato del Teorema. I coefficenti della equazione lineare così ottenuta (lineare in dT, $d\mu_i$ e dF_j) sono proprietà specifiche ed hanno valori diversi in fasi diverse. Segue che le variazioni dT, $d\mu_i$ e dF_j sono legate da una equazione di questo tipo per ogni fase e dunque da f equazioni indipendenti.

Dal Teorema 20 segue che i valori di μ_i, e dunque delle variazioni $d\mu_i$, sono legati da $t - t'$ equazioni di equilibrio chimico dove $t - t'$ è il numero di reazioni chimiche per le quali, nel dato stato, sono presenti quantità non nulle di tutti i prodotti ed i reagenti. I valori delle $1 + s' + r'$ variazioni dT, $d\mu_i$ e dF_j non sono quindi indipendenti in quanto devono soddisfare $f + t - t'$ equazioni indipendenti . Il numero di variazioni indipendenti si ottiene per sottrazione di questi due numeri ed è dato nella tesi. Il numero ottenuto è anche detto <u>varianza</u> del sistema in tale stato.

Corollario 25

Fissati i valori di r', s', t, t' (con lo stesso significato di cui al precedente Teorema), per un sistema in uno stato di equilibrio stabile, con valori fissati dei parametri esterni intensivi e privo di pareti adiabatiche interne, il numero f di fasi che possono coesistere è limitato dalla relazione

$$1 \leqslant f \leqslant r' - t + t' + s' + 1 \quad .$$

Che sia $f \geqslant 1$ segue dalla definizione di fase e dalle condizioni di uniformità delle proprietà intensive all'equilibrio stabile. Che f sia limitato superiormente segue dal Teorema 21 ove si imponga che il numero di proprietà intensive variabili indipendentemente sia $\geqslant 0$. Infatti, se questo numero fosse negativo, significherebbe che tali proprietà non sono definibili e dunque il sistema non è in equilibrio stabile.

Lemma 17. Altri tipi di equilibrio

Sia dato un sistema A , privo di pareti adiabatiche interne e con valori fissati di E, $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$, nello stato A_1. Le condizioni che seguono si riferiscono alla variazione infinitesima dS (e DS) o finita ΔS di entropia fra lo stato A_1 in esame ed un qualsiasi altro stato permesso con gli stessi valori di E, $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$.

i) Condizione necessaria e sufficiente perchè uno stato sia di equilibrio è che risulti

$$(dS)_{E,\underline{n},\underline{\beta}} \leq 0$$

per ogni possibile variazione di stato.

Le condizioni su DS e ΔS distinguono i vari tipi di equilibrio:

ii) Condizione necessaria e sufficiente perchè uno stato sia di equilibrio stabile è che, oltre alla condizione i), risulti

$$(\Delta S)_{E,\underline{n},\underline{\beta}} < 0$$

per ogni possibile variazione finita di entità qualsiasi.

iii) Condizione necessaria e sufficiente perchè uno stato sia di equilibrio instabile è che, oltre alla condizione i), risulti

$$(DS)_{E,\underline{n},\underline{\beta}} > 0$$

per almeno una possibile variazione di piccola entità.

iv) Condizione necessaria e sufficiente perchè uno stato sia di equilibrio metastabile è che, oltre alla condizione i), risulti

$$(DS)_{E,\underline{n},\underline{\beta}} < 0$$

per ogni possibile variazione di piccola entità ma

$$(\Delta S)_{E,\underline{n},\underline{\beta}} > 0$$

per almeno una possibile variazione finita di grande entità.

v) Condizione necessaria e sufficiente perchè uno stato sia di equilibrio neutro è che, oltre alla condizione i), risulti

$$(DS)_{E,\underline{n},\underline{\beta}} = 0$$

per almeno una possibile variazione di piccola entità. Uno stato di equilibrio neutro può essere a sua volta instabile se

$$(DS)_{E,\underline{n},\underline{\beta}} > 0$$

per almeno una possibile variazione di piccola entità, oppure metastabile se

$$(DS)_{E,\underline{n},\underline{\beta}} \leq 0$$

per ogni possibile variazione di piccola entità ma

$$(\Delta S)_{E,\underline{n},\underline{\beta}} > 0$$

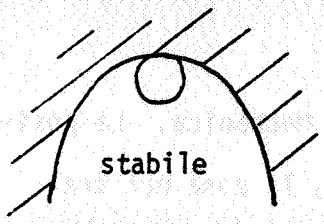
per almeno una possibile variazione finita di grande entità.

Dimostrazione. Analogamente a quanto visto per il Teorema 9, le presenti condizioni seguono dalle definizioni dei vari tipi di equilibrio, dal secondo postulato, dal Teorema 8 e dal Corollario 9.

Commento. Fissati i valori di E, $\underline{n}$ e $\underline{\beta}$, il secondo postulato assicura l'esistenza di un unico stato di equilibrio stabile, con il valore massimo dell'entropia S. Per valori dell'entropia S minori del valore massimo, possono esistere stati di tutti i tipi. I vari tipi di stati di equilibrio sono illustrati in Figura 3.2 do-

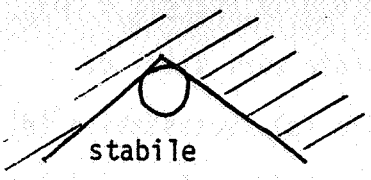
ve ci si appella all'intuizione sviluppata dalla Meccanica. La posizione del disco rappresenta lo stato del sistema, la zona non tratteggiata rappresenta la regione degli stati permessi, la coordinata verticale è l'entropia del sistema ed il valore dell'energia è costante su tutta la Figura. La Figura rappresenta vari stati di equilibrio: stabile (a), stabile (b), instabile (c), metastabile (d), neutro instabile (e) e neutro metastabile (f). Infine, i casi (g) e (h) sono impossibili poichè violano il secondo postulato.

(a)



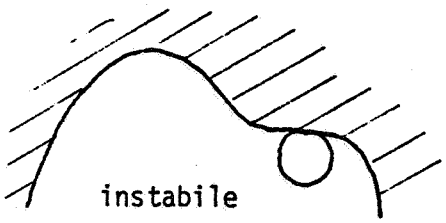
$dS \leq 0$, $DS < 0$

(b)



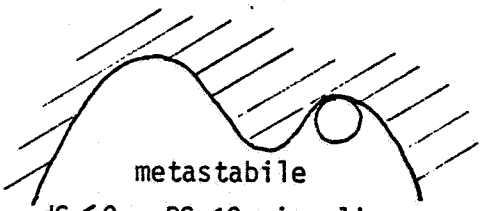
$dS < 0$, $DS < 0$

(c)



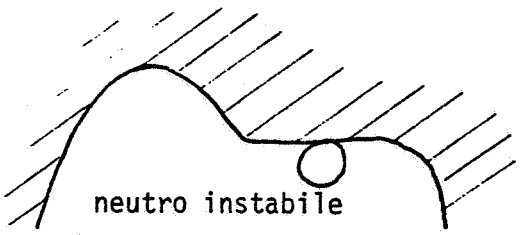
$dS \leq 0$, esiste un $DS > 0$ piccolo

(d)



$dS \leq 0$, $DS < 0$ piccoli,
esiste un $\Delta S > 0$ grande

(e)

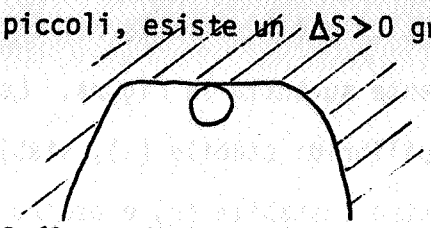


$dS \leq 0$, esiste un $DS = 0$ piccolo,
esiste un $DS > 0$ piccolo

(f)

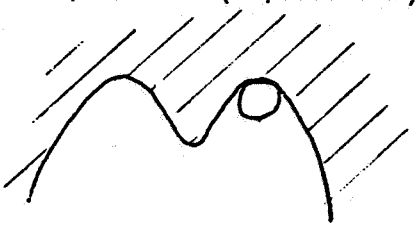
$dS \leq 0$, esiste un $DS = 0$ piccolo,
$DS \leq 0$ piccoli, esiste un $\Delta S > 0$ grande

(g)



$dS \leq 0$, esiste un $DS = 0$ piccolo,
$\Delta S \leq 0$ qualsiasi (impossibile)

(h)



$dS \leq 0$, $\Delta S \leq 0$ qualsiasi (impossibile)

entropia, S

Figura 3.2 - Vari tipi di equilibrio.

Teorema 22. Teorema di Le Châtelier e Braun

Il sistema A sia in uno stato di equilibrio stabile con temperatura T, potenziali totali μ_i e forze generalizzate F_j. Si definisca un vettore $\underline{x}$ di $n = r + s' + 1$ elementi x_k composto da una qualsiasi permutazione della sequenza

$$E, \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_{s'}, n_1, n_2, \ldots, n_r \quad .$$

Inoltre si ponga

$$f_k \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial x_k}\right)_{x_1,\ldots,x_{k-1},x_{k+1},\ldots,x_n}$$

dove S è l'entropia del sistema A. Il vettore $\underline{f}$ che viene così definito è dunque composto dalla stessa permutazione della sequenza

$$\frac{1}{T}, -\frac{F_1}{T}, -\frac{F_2}{T}, \ldots, -\frac{F_{s'}}{T}, -\frac{\mu_1}{T}, -\frac{\mu_2}{T}, \ldots, -\frac{\mu_r}{T}$$

(dove si sono usate le definizioni di T, F_j e μ_i).

Per qualsiasi permutazione di cui sopra, risulta verificata la seguente sequenza di diseguaglianze

$$\left(\frac{\partial f_n}{\partial x_n}\right)_{x_1,\ldots,x_{n-1}} \leqslant \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_n}\right)_{f_1,x_2,\ldots,x_{n-1}} \leqslant \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_n}\right)_{f_1,f_2,x_3,\ldots,x_{n-1}} \leqslant \cdots$$

$$\cdots \leqslant \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_n}\right)_{f_1,\ldots,f_{n-2},x_{n-1}} \leqslant \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_n}\right)_{f_1,\ldots,f_{n-1}} \leqslant 0 \quad .$$

Dimostrazione. Si consideri un serbatoio R in equilibrio mutuamente stabile con il sistema A di cui sopra. Il sistema composto AR sia chiuso, isolato, non reattivo e con valori fissati dei parametri esterni. Si imponga ora una variazione infinitesima allo stato del sistema A tale che esso passi ad uno stato adiacente di equilibrio stabile. Per come si è definito il sistema AR, i valori di E_{AR}, β_{AR} e $\underline{n}_{AR}$ restano costanti e, poichè il sistema è inizialmente in equilibrio stabile (A ed R in equilibrio mutuamente stabile), per il Teorema 9 deve risultare

$$dS_{AR} \leq 0$$

e

$$DS_{AR} < 0 \quad .$$

Essendo $S_{AR} = S_A + S_R$ ed essendo S_R data dal Corollario 20, si ha

$$dS_{AR} = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_R}\right)dE_A - \sum_{i=1}^{r}\left(\frac{\mu_{iA}}{T_A} - \frac{\mu_{iR}}{T_R}\right)dn_{iA} - \sum_{j=1}^{s'}\left(\frac{F_{jA}}{T_A} - \frac{F_{jR}}{T_R}\right)d\beta_{jA} = 0$$

dove si è tenuto conto che, per le condizioni imposte, $dE_{AR} = dE_A + dE_R = 0$, $dn_{iAR} = dn_{iA} + dn_{iR} = 0$ e $d\beta_{jAR} = d\beta_{jA} + d\beta_{jR} = 0$ ed inoltre che $T_A = T_R$, $\mu_{iA} = \mu_{iR}$ e $F_{jA} = F_{jR}$ come risulta dai Corollari 14, 15 e 19. La relazione così ottenuta conferma che la prima condizione del Teorema 9 è soddisfatta. La seconda condizione è

$$DS_{AR} = dS_{AR} + \tfrac{1}{2}\sum_{ij}\left(\frac{\partial^2 S_A}{\partial x_i \partial x_j}\right)dx_i dx_j + \ldots < 0$$

dove si è tenuto conto che le derivate seconde di S_R sono nulle (Co-

rollario 20) e x_i rappresenta un elemento del vettore $\underline{x}$ definito qui sopra. La condizione è perciò che la sommatoria (una forma quadratica) sia sempre di valore non positivo (semidefinita negativa). La tesi segue immediatamente dalla conclusione dell'Appendice D. Nel caso in cui la forma quadratica risulti nulla, occorrerà che i termini successivi dell'espansione siano definiti negativi.

Commento. Si consideri ad esempio un sistema semplice monocomponente con valore fissato della quantità di materia. La relazione fondamentale è $S = S(E,V,n)$, il vettore $\underline{x}$ è composto da una permutazione della sequenza E, V (n non è variabile) ed il vettore $\underline{f}$ dalla stessa permutazione della sequenza $1/T$, p/T. Per il Teorema di Le Châtelier e Braun valgono le relazioni

$$\left(\frac{\partial 1/T}{\partial E}\right)_V \leq \left(\frac{\partial 1/T}{\partial E}\right)_{p/T} \leq 0 \quad ,$$

$$\left(\frac{\partial p/T}{\partial V}\right)_E \leq \left(\frac{\partial p/T}{\partial V}\right)_{1/T} \leq 0 \quad .$$

Si interpreterà qui soltanto la prima relazione, a titolo esemplificativo. Si imponga al sistema A (definito sopra)una variazione di energia dE_A . Il sistema passi soltanto attraverso stati di equilibrio stabile. La variazione del valore di $1/T_A$ che ne risulta dipende dalle modalità del processo, ovvero varia a seconda che il valore di V oppure quello di p/T sia mantenuto costante. Ad esempio nel primo caso risulta

$$d(1/T_A) = \left(\frac{\partial 1/T}{\partial E}\right)_V dE_A \quad .$$

Ora, il Teorema 22 implica due aspetti: 1) ad un aumento di E_A corrisponde una diminuzione di $1/T_A$; 2) la diminuzione di $1/T_A$ è più grande per il processo a volume costante che non per il processo a p/T costante. La variazione dE_A è ottenuta trasferendo energia dal serbatoio R al sistema A. Inizialmente $T_A = T_R$ e (Corollario 16) il trasferimento di energia è permesso, anche per AR isolato. Tuttavia, per effetto del trasferimento, si raggiunge la condizione $1/T_A < 1/T_R$ ed il Corollario 16, per il sistema isolato AR, non permette ulteriore trasferimento spontaneo di energia da R ad A ma permette viceversa quello da A ad R ciò che tende a ripristinare lo stato iniziale.

Quanto visto per l'esempio si può esprimere genericamente per il sistema AR come segue:

1) <u>ad una variazione (imposta dall'esterno) che tende ad allontanare il sistema AR dallo stato di equilibrio stabile, corrisponde una reazione del sistema stesso tale da permettere variazioni spontanee tendenti a ripristinare lo stato iniziale e che perciò si oppongono alla variazione imposta;</u>

2) <u>tale tendenza è tanto più accentuata, a pari entità della variazione imposta, quanto più alto è il numero di condizioni di equilibrio che vengono alterate.</u> Infatti all'equilibrio mutuamente stabile risulta $f_{kA} = f_{kR}$ e se il processo mantiene f_{kA} costante, tale condizio-

me non viene alterata.

I due precedenti enunciati 1) e 2) permettono una più facile interpretazione dell'enunciato completo ma apparentemente ermetico del Teorema 22.

Sommario

Lo stato di equilibrio stabile è lo stato di più facile trattabilità, in quanto vale la relazione fondamentale, e di più grande importanza pratica nelle applicazioni.

Come conseguenza dei Teoremi generali si sono viste le condizioni necessarie per l'equilibrio mutuamente stabile in situazioni particolari ma di importanza pratica. Eguaglianza delle temerature e dei potenziali totali sono condizioni alquanto generali che confermano il significato intuitivo normalmente assegnato a tali propietà. Si sono viste le condizioni che permettono il trasferimento di energia e materia da un sistema ad un altro, sempre in termini di condizioni sulle temperature ed i potenziali totali. Si è poi definita una particolarissima modalità di trasferimento di energia ed, insieme, di entropia: l'interazione di tipo calore per la quale le quantità di energia ed entropia scambiate nell'interazione sono legate dalla relazione $\delta Q = T dS$ dove T è la temperatura alla quale avviene lo scambio.

Calore e lavoro non esauriscono tutte le possibili interazioni ma hanno comunque grandissima importanza pratica. E' da notare poi che l'effetto di queste interazioni è definito in maniera indipendente dalla conoscenza della legge generale di evoluzione temporale, legge per ora non conosciuta.

Si sono poi definite alcune funzioni di disponibilità la cui variazione, in processi particolari, eguaglia il massimo lavoro

estraibile durante il processo ovvero il minimo lavoro necessario per realizzare il processo.

Infine si sono viste le condizioni per l'equilibrio chimico, la regola delle fasi ed il Teorema di Le Châtelier-Braun insieme con la sua interpretazione fisica.

Si conclude qui la parte di teoria generale applicata, in questo Capitolo, agli stati di equilibrio stabile. Nel seguito si applicano i Teoremi visti ai casi più particolari. Si studia l'equilibrio stabile dei sistemi semplici monocomponenti e multicomponenti e gli stati stazionari dei sistemi aperti a flusso di massa.

CAPITOLO 4

SISTEMI SEMPLICI MONOCOMPONENTI

Introduzione

Dai principi generali si scende via via a sistemi e stati più particolari per poter completare la teoria con i risultati degli esperimenti e quindi dare un aspetto concreto ai concetti generali. Già ci si è concentrati sugli stati di equilibrio stabile per i quali vale la relazione fondamentale. Qui si studierà il caso più semplice, appunto dei sistemi semplici monocomponenti, per i quali la relazione fondamentale si riduce ad una relazione fra solo quattro grandezze estensive S, U, V, n ovvero fra solo tre grandezze specifiche s, u, v. Nonostante l'apparente semplicità, la forma analitica di tale relazione per questi sistemi non è conosciuta in generale per alcun sistema. Ci si deve basare su tabelle, grafici e diagrammi dove sono raccolti un grande numero di dati sperimentali oppure, per insiemi ristretti di stati di un sistema, si può approssimare il comportamento del sistema stesso a quello di sistemi ideali (gas, liquido, solido ideale, etc.) dei quali sia nota, se non la relazione fondamentale, almeno qualche relazione analitica fra i valori delle varie grandezze.

La raccolta dei dati sperimentali e così pure l'utilizzo pratico dei dati sperimentali, per le varie sostanze di interesse pratico, sarebbe un impresa disperata e priva di affidabilità se non si conoscessero i princìpi generali. Si vedrà, in questo Capitolo, come dai principi generali, applicati agli stati di equilibrio stabile, si possa ricavare un grande numero di importanti relazioni fra

grandezze derivate dalla relazione fondamentale, grandezze spesso definite per la loro facile misurabilità. Queste relazioni sono importantissime per verificare l'affidabilità dei dati sperimentali, per limitare il numero di esperimenti necessari per caratterizzare una certa sostanza ovvero per estrarre informazioni utili da un numero limitato di dati sperimentali disponibili. Infatti le relazioni possono essere usate per interpolare ed anche estrapolare, entro limiti ragionevoli, i dati sperimentali corrispondenti a stati diversi.

L'ottenimento di tali relazioni dai principi generali, i diagrammi che le illustrano e la presentazione dei più comuni sistemi semplici ideali, costituiscono lo scopo di questo Capitolo. Una volta indicato il metodo per ricavare le relazioni, queste non verranno tutte dimostrate e costituirà utile esercizio per chi legge il verificarle. Da qui in avanti, inoltre, si darà per noto il contenuto della Appendice A sulle unità di misura senza farne ogni volta esplicito riferimento.

Definizione. Energia interna ed entalpia

L'energia di un sistema semplice è detta energia interna e si indica con la lettera U. Ciò è per ragioni storiche. L'utilità di un nome diverso ed un simbolo diverso appare quando si considerino sistemi in campi esterni (gravitazionale, elettrostatico e di velocità). Allora si mostra che l'energia E di un tale sistema eguaglia la somma del contributo del campo e di quello dell'energia interna U di un sistema semplice con gli stessi valori di S, V e $\underline{n}$.

Si definisce entalpia di un sistema semplice (in uno stato di equilibrio stabile), la propietà

$$H = U + pV$$

L'utilità pratica di questa definizione apparirà chiara nel seguito.

Si richiamano anche le definizioni, per un sistema semplice, delle energie libere di Gibbs G e di Helmholtz F

$$G = U - TS + pV = H - TS$$

$$F = U - TS$$

In Appendice C si mostra come F, G e H siano ottenibili per trasformazione di Legendre della relazione fondamentale.

Richiamo. Teoremi principali per un sistema semplice monocomponente

Relazione fondamentale. Per gli stati di equilibrio stabile di un sistema semplice vale la relazione fondamentale (Corollario 11)

$$S = S(U, V, n)$$

dove si è indicato con S l'entropia, con U l'energia (interna), con V il volume e con n la quantità di materia dell'unico componente. Si supporrà, come visto in precedenza, che tale relazione sia continua con le sue derivate. Ciò non è necessario ma si verifica per la maggioranza dei casi pratici.

Grandezze specifiche molari. Sebbene la quantità di materia n non sia fissata, è utile riferirsi all'unità di materia definendo le grandezze specifiche molari z con

$$z = \frac{Z}{n}$$

dove la lettera Z rappresenta la generica grandezza estensiva definita per il sistema (S, U, H, G, F, Ω, Φ, V, m). Ad esempio, si ha il volume specifico molare $v = V/n$ e la massa molare $M = m/n$. Il perchè del termine molare sarà spiegato più oltre e dipende dal nome dell'unità di misura della grandezza quantità di materia.
La massa molare M permette di correlare le grandezze specifiche molari z a quelle specifiche all'unità di massa z^* con

$$z^* = \frac{Z}{m} \quad .$$

Infatti vale la relazione

$$z^* = \frac{Z}{m} = \frac{n}{m}\frac{Z}{n} = \frac{z}{M} \quad .$$

In particolare si dice <u>densità</u> ρ la grandezza

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{v} = \frac{1}{v^*} \quad .$$

Seguono alcune relazioni fra grandezze specifiche dove il significato dei simboli è quello discusso in precedenza

$$h = u + pv$$

$$g = u - Ts + pv$$

$$f = u - Ts$$

$$\omega = u - T_0 s$$

$$\varphi = u - T_0 s + p_0 v \quad .$$

<u>Equazione di Eulero</u>. Per un sistema semplice monocomponente la relazione di Eulero è

$$U = TS - pV + \mu n$$

ovvero

$$u = Ts - pv + \mu$$

Si vede immediatamente che, per un tale sistema, risulta

$$\mu = g$$

ovvero il valore del potenziale totale (che per un sistema semplice è anche detto <u>potenziale chimico</u>) eguaglia il valore dell'energia libera di Gibbs specifica molare.

Equazione di Gibbs. L'equazione di Gibbs è

$$dU = T\,dS - p\,dV + \mu dn \quad .$$

Osservando che $dZ = d(nz) = ndz + zdn$ (Z essendo una qualsiasi grandezza estensiva, ad esempio U, S o V), l'equazione di Gibbs può scriversi

$$n\,(du - Tds + pdv) = (Ts - pv + \mu - u)\,dn$$

ma, per l'equazione di Eulero, il secondo membro è nullo e dunque l'equazione di Gibbs diviene

$$du = Tds - pdv \quad .$$

Inoltre si ha, immediatamente dalle definizioni di h, g, f, ω, φ,

$$dh = Tds + vdp$$

$$dg = -\,sdT + vdp$$

$$df = -\,sdT - pdv$$

$$d\omega = (T - T_0)\,ds - pdv$$

$$d\varphi = (T - T_0)\,ds - (p - p_0)\,dv \quad .$$

Regola delle fasi. La varianza di un sistema semplice monocomponente (Teorema 21, con $r' = 1$, $t = t' = o$, $s = s' = 1$) vale

$$3 - f \quad .$$

Dunque, per il Corollario 25, il massimo numero di fasi che possono coesistere è 3. Si hanno perciò i seguenti casi :

1 fase		varianza 2
2 fasi	coesistenti	varianza 1
3 fasi	coesistenti	varianza 0

Si noti che un sistema può ammettere, in generale, più di 3 fasi diverse. La regola delle fasi limita solamente il numero di fasi che possono coesistere in uno stato del sistema.

Calore e lavoro per un sistema semplice.

L'equazione di Gibbs per un sistema semplice chiuso (composizione fissata) è

$$dU = TdS - pdV \quad .$$

Se il sistema è soggetto a interazioni con il suo ambiente soltanto di tipo calore e lavoro, per il Teorema 1 e la definizione di calore, la variazione di energia è data dalla equazione di conservazione dell'energia

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Se gli stati iniziale e finale sono di equilibrio stabile (T e p sono definibili) le due equazioni valgono sempre. Tuttavia non risulta necessariamente $\delta Q = TdS$ e $\delta W = pdV$, ciò che si verifica soltanto se il processo è reversibile.

Infatti, per il Lemma 17, si ha

$$TdS \geqslant \delta Q$$

Poichè in generale (eguagliando le due espressioni per dU) risulta

$$TdS - pdV = \delta Q - \delta W$$

si ha

$$pdV - \delta W = TdS - \delta Q \geqslant 0$$

e quindi

$$pdV \geqslant \delta W$$

Il segno di uguaglianza vale soltanto se il processo è reversibile.

Alcuni casi sono illustrati dal diagramma E - S nella figura 4.1. Su tale diagramma sono indicate due linee degli stati di equilibrio stabile corrispondenti ai valori V e $V + dV$ del parametro esterno volume. L'inclinazione di tali linee è la stessa (e vale T) e la concavità (si veda il Lemma 9) non appare poichè, per rappresentare una variazione infinitesima, si deve pensare di aver esploso il diagramma E - S nell'intorno del punto che rappresenta lo stato iniziale A_1. Qualora si assumano soltanto interazioni di tipo calore e lavoro, il cambiamento di stato $A_1 A_2$ può risultare da un grande numero di combinazioni delle seguenti modalità di iterazione: 1) <u>reversibile di solo lavoro</u>, rappresentata da una linea verticale la cui lunghezza vale $dU = \delta W$, $dS = 0$; 2) <u>reversibile di solo calore</u>, rappresentata da una linea che si sovrappone a quella degli stati di equilibrio stabile, $dU = \delta Q$, $dS = \delta Q/T$; 3) <u>evoluzione spontanea irreversibile</u>, rappresentata da una linea orizzontale la cui lunghezza vale $dS = dS_{irr} \geqslant 0$, $dU = 0$ (quest'ultima è una iterazione adiabatica reversibile di lavoro nullo).

Con riferimento alla Figura 4.1 si hanno i seguenti esempi di processo con stato iniziale A_1 e finale A_2:

a) $A_1 A_3 A_2$, reversibile, lavoro $A_1 A_3$ e calore $A_3 A_2$;

b) $A_1 A_3 A_4 A_6 A_2$, irreversibile, lavoro $A_1 A_3$, calore $A_3 A_4$, lavoro $A_4 A_6$ ed evoluzione spontanea $A_6 A_2$;

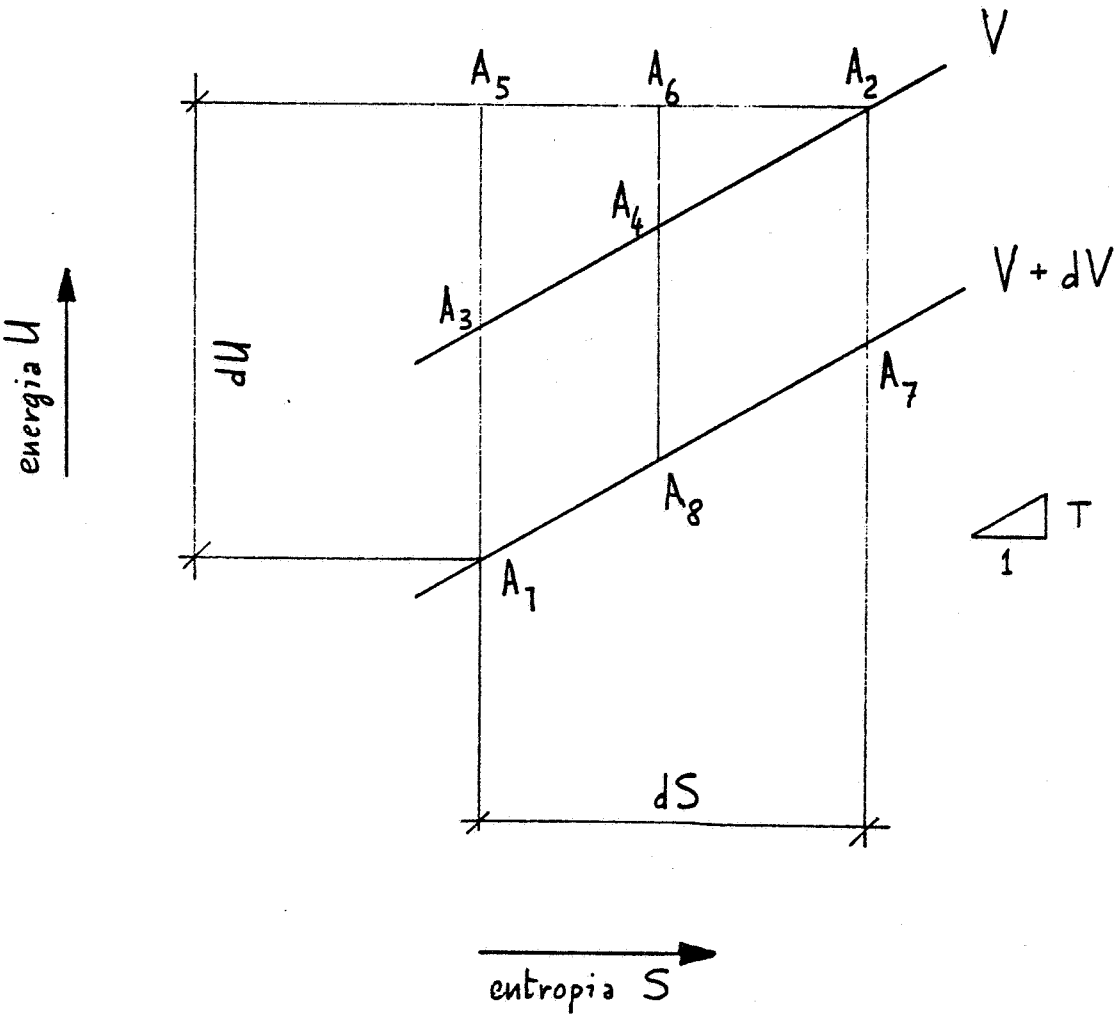


Fig. 4.1

c) $A_1\ A_5\ A_2$, irreversibile, lavoro $A_1\ A_5$ ed evoluzione spontanea $A_5\ A_2$.

Naturalmente vi sono molte (infinite) altre possibilità, sia per processi irreversibili sia per processi reversibili fra A_1 e A_2 (ad esempio, $A_1\ A_7\ A_2$ e $A_1\ A_8\ A_4\ A_2$ sono reversibili).

Relazioni di Maxwell.

Osservando le espressioni sopra citate per du, dh, dg e df, si vede come esse siano del tipo

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

Una tale espressione implica l'esistenza di una relazione del tipo

$$z = z\ (x,\ y)$$

e l'esistenza delle derivate parziali assicura la continuità di tale relazione. Il Teorema di Schwarz dell'Analisi Matematica assicura che, per la funzione continua z, vale la relazione

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y} = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \frac{\partial^2 z}{\partial y\, \partial x}$$

ovvero il valore delle derivate seconde di una funzione continua è indipendente dall'ordine di differenziazione.
Si noti che, perchè la funzione z (x, y) sia continua, quando z coincide con u, h, g, o f, è necessaria l'ipotesi già fatta di continuità della relazione fondamentale.

Applicando quanto sopra alle proprietà u, h, g e f, si ottengono le relazioni u (s, v), h (s, p), g (T, p) e f (T, v). Inoltre, eguagliando le derivate seconde, si ricavano le relazioni di Maxwell (1883):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = \frac{\partial^2 u}{\partial s\,\partial v}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \frac{\partial^2 h}{\partial s\,\partial p}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{\partial^2 g}{\partial T\,\partial p}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\frac{\partial^2 f}{\partial T\,\partial v}$$

di grande utilità e facilmente ricavabili, senza doverle memorizzare, una volta scritta l'equazione (per du, dh, dg o df)

$$dz = M\,dx + N\,dy \quad .$$

Infatti la corrispondente relazione di Maxwell è

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y} \quad .$$

Definizione. Calore specifico a volume e pressione costante.

Le proprietà

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$$

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$$

sono dette calori specifici a volume ed a pressione costante.

Si definiscono anche le capacità termiche a volume e pressione costante

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n} = nc_v$$

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,n} = nc_p$$

ciò che mostra come c_v e c_p siano quantità specifiche.
Sebbene il termine calore specifico sia improprio (il calore non è una proprietà del sistema) esso è mantenuto per ragioni storiche.
La giustificazione del termine si ha considerando un processo reversibile nel quale un sistema semplice chiuso riceve energia, per interazione di tipo calore, dall'ambiente e la sua temperatura si innalza di un valore dT.
Risulta $\delta Q = TdS$, essendo il processo reversibile.
Se il processo avviene a volume V costante, allora

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n} dT$$

e dunque

$$(\delta Q)_V = C_V \, dT = nc_V \, dT \quad .$$

Se il processo avviene a pressione costante, allora

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,n} dT$$

e dunque

$$(\delta Q)_p = C_p \, dT = nc_p \, dT$$

(si noti che in questo caso il sistema compie il lavoro $\delta W = pV\alpha \, dT$ per mantenere la pressione costante.
Si veda oltre per la definizione di α).

Mediante siffatti processi, oppure con altri metodi più complessi, è possibile, mediante le misure di δQ e dT, risalire ai valori di c_V e c_p.
Ha, infine, importanza pratica definire il <u>rapporto dei calori specifici</u> $\gamma = c_p / c_v$.
La facile misurabilità e l'uso frequente giustificano ampiamente la definizione di queste quantità.

Definizione. Coefficienti di comprimibilità isoterma e di dilatazione isobara.

Le proprietà

$$\kappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

sono dette rispettivamente coefficiente di comprimibilità isoterma e coefficiente di dilatazione isobara. Il coefficiente κ rappresenta la diminuzione percentuale di volume specifico corrispondente ad un aumento di pressione praticato a temperatura costante, infatti per tale processo

$$(dv)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$$

e

$$-\left(\frac{dv}{v}\right)_T = \kappa\, dp \quad .$$

Il coefficiente α rappresenta l'aumento percentuale di volume specifico corrispondente ad un aumento di temperatura praticato a pressione costante, infatti per tale processo

$$(dv)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT$$

e

$$\left(\frac{dv}{v}\right)_p = \alpha\, dT \quad .$$

Mediante siffatti processi è possibile, mediante le misure di dv/v e dT o dp , risalire ai valori di κ e α.
La facile misurabilità e l'uso frequente giustificano ampiamente la definizione di questi coefficienti.

Relazione di Mayer

La relazione

$$c_p - c_v = \frac{vT\alpha^2}{\kappa}$$

è attribuita a R. Mayer (il quale le derivò esplicitamente intorno al 1842 per il caso speciale di un gas ideale). Sarà qui dimostrata a titolo esemplificativo.

Dalle proprietà degli Jacobiani e dalla quarta relazione di Maxwell si ha

$$c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = T\,\frac{\partial(s,\,p)}{\partial(T,\,p)} = T\,\frac{\partial(s,\,p)}{\partial(v,\,T)}\,\frac{\partial(v,\,T)}{\partial(T,\,p)} =$$

$$= -T\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{\partial(s,\,p)}{\partial(v,\,T)} = vT\kappa\,\frac{\partial(s,\,p)}{\partial(v,\,T)}$$

ma

$$\frac{\partial(s,\,p)}{\partial(v,\,T)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T & \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \\ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T & \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v & \frac{c_v}{T} \\ -\frac{1}{v\kappa} & \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \end{vmatrix} =$$

$$= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 + \frac{c_v}{vT\kappa}$$

e

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial(p,\,v)}{\partial(T,\,v)} = \frac{\partial(p,\,v)}{\partial(p,\,T)}\cdot\frac{\partial(p,\,T)}{\partial(T,\,v)} = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{\alpha}{\kappa}$$

cosí, finalmente,

$$c_p = vT\kappa\left(\frac{\alpha^2}{\kappa^2} + \frac{c_v}{vT\kappa}\right) = c_v + \frac{vT\alpha^2}{\kappa} \quad .$$

Derivate parziali ricorrenti.

Nel seguito si elencano,senza dimostrazione, alcune relazioni del tipo

$$\left(\frac{\partial\, p,\, v,\, T,\, s,\, u,\, h,\, g,\, f}{\partial\, p,\, v,\, T,\, s}\right)_{p,v,T,s,u,h} = \lambda(p,\, v,\, T,\, s,\, c_v,\, c_p,\, \kappa,\, \alpha)$$

Le relazioni sono facilmente verificabili mediante l'uso degli Jacobiani qualora si ricordino le definizioni di p, T, c_v, c_p, κ, e α, le relazioni di Maxwell e le espressioni di du, dh, dg e df.
La classificazione è basata sulla proprietà che viene mantenuta costante nella derivazione. Delle relazioni che seguono si farà uso nel seguito, spesso senza farne esplicito riferimento; inoltre, la loro forma non è univoca poichè fra le proprietà v, T, c_v, c_p, κ e α intercorre la relazione di Mayer.
Si noti infine che risulta spesso utile far uso della relazione

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1\Big/\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z ,$$

diretta conseguenza di una delle proprietà degli Jacobiani.

p = costante

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = v\alpha$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p = \frac{c_p}{vT\alpha} \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p = \frac{c_p}{v\alpha} - p \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = c_p - pv\alpha$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_p = \frac{c_p}{v\alpha} \qquad \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial v}\right)_p = -\frac{s}{v\alpha} \qquad \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_p = -\frac{s}{v\alpha} - p \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_p = -s - pv\alpha$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_p = T - \frac{pvT\alpha}{c_p}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T$$

v = costante

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha}{K}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v = \frac{c_v K}{T\alpha} \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = \frac{c_v K}{\alpha} \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_v = \frac{c_v K}{\alpha} + v \qquad \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_v = c_v + \frac{v\alpha}{K}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_v = v - \frac{sK}{\alpha} \qquad \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_v = \frac{v\alpha}{K} - s$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_v = -\frac{sK}{\alpha} \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -s$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_v = T + \frac{vT\alpha}{c_v K} = T + \frac{c_p - c_v}{c_v \alpha}$$

T = costante

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{1}{v\kappa}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -v\alpha \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{\alpha}{\kappa}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = v\,(p\kappa - T\alpha) \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{T\alpha - p\kappa}{\kappa}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v\,(1 - T\alpha) \qquad \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = \frac{T\alpha - 1}{\kappa}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v \qquad \left(\frac{\partial g}{\partial v}\right)_T = -\frac{1}{\kappa}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_T = pv\kappa \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_T = T - \frac{p\kappa}{\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T = T - \frac{1}{\alpha}$$

s = costante

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \frac{vT\alpha}{c_p} \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\frac{c_p}{c_v v\kappa} \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s = -\frac{c_v\,\kappa}{T\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_s = \frac{c_v pv\,\kappa}{c_p} \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -\,p \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_s = \frac{c_v p\,\kappa}{T\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = v \qquad \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_s = -\frac{c_p}{c_v\kappa} \qquad \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_s = \frac{c_p}{T\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_s = \frac{v(c_p - sT\alpha)}{c_p} \qquad \left(\frac{\partial g}{\partial v}\right)_s = \frac{sT\alpha - c_p}{c_v\,\kappa} \qquad \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_s = \frac{c_p - sT\alpha}{T\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_s = \frac{v(c_v p\kappa - sT\alpha)}{c_p} \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_s = \frac{sT\alpha - c_v p\kappa}{c_v\kappa} \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_s =$$

$$= \frac{c_v p\kappa - sT\alpha}{T\alpha}$$

u = costante

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_u = \frac{v(p\kappa - T\alpha)}{pv\alpha - c_p} \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_u = \frac{pv\alpha - c_p}{c_v v \kappa} \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_u = \frac{c_v \kappa}{p\kappa - T\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_u = \frac{c_v pv\kappa}{T(pv\alpha - c_p)} \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u = \frac{p}{T} \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_u = \frac{c_v p \kappa}{T(p\kappa - T\alpha)}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_u = \frac{v(c_v p\kappa + pv\alpha - c_p)}{pv\alpha - c_p} \qquad \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_u = \frac{c_v p\kappa + pv\alpha - c_p}{c_v \kappa} \qquad \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_u = \frac{c_v p\kappa + pv\alpha - c_p}{p\kappa - \alpha T}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_u = v - \frac{sv(p\kappa - T\alpha)}{pv\alpha - c_p} \qquad \left(\frac{\partial g}{\partial v}\right)_u = \frac{pv\alpha - c_p - s(p\kappa - T\alpha)}{c_v \kappa} \qquad \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_u = \frac{pv\alpha - c_p}{p\kappa - T\alpha} - s$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_u = \frac{-c_v pv\kappa - sv(p\kappa - T\alpha)}{pv\alpha - c_p} \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_u = \frac{-c_v p\kappa - s(p\kappa - T\alpha)}{c_v \kappa} \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_u = -\frac{c_v p\kappa}{p\kappa - T\alpha} - s$$

h = costante

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \mu_{JT} = \frac{v(T\alpha - 1)}{c_p} \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_h = -\frac{c_p}{v(c_v k + v\alpha)} \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_h = \frac{c_v k + v\alpha}{1 - T\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_h = -\frac{v}{T} \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_h = \frac{c_p}{T(c_v k + v\alpha)} \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_h = \frac{c_p}{T(1 - T\alpha)}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_h = -v - \frac{pv(c_v k + v\alpha)}{c_p} \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_h = \frac{c_p}{c_v k + v\alpha} + p \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_h = \frac{c_p + p(c_v k + v\alpha)}{1 - T\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_h = v - \frac{sv(T\alpha - 1)}{c_p} \qquad \left(\frac{\partial g}{\partial v}\right)_h = \frac{s(T\alpha - 1) - c_p}{c_v k + v\alpha} \qquad \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_h = \frac{s(T\alpha - 1) - c_p}{1 - T\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_h = \frac{pv(c_v k + v\alpha) - sv(T\alpha - 1)}{c_p} \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_h = \frac{s(T\alpha - 1)}{c_v k + v\alpha} - p \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_h = \frac{p(c_v k + v\alpha)}{T\alpha - 1} - s$$

Altre definizioni e relazioni

Seguono le definizioni di altre proprietà degli stati di equilibrio stabile e le relative relazioni in funzione di p, v, T, c_v, c_p, γ, κ, α.

Coefficiente di comprimibilità isoentropica κ_s

$$\kappa_s = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \frac{\kappa\, c_v}{c_p} = \frac{\kappa}{\gamma}$$

Coefficiente di Joule - Thomson μ_{JT}

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{v\,(\alpha T - 1)}{c_p}$$

Velocità del suono a

$$a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s = -\frac{v^2}{M}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{v}{M\kappa_s} = \frac{\gamma}{\rho\kappa}$$

solo nel seguito si mostrerà che questa quantità è effettivamente positiva per gli stati normali di equilibrio stabile.

Coefficiente di Joule c_J

$$c_J = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = \frac{p\kappa - T\alpha}{c_v\kappa}$$

Variazioni di c_p, c_v, α e κ con p, v, T.

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -T\alpha^2 - Tv\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_p = \alpha\kappa + \frac{1}{v}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial p\,\partial T}\right)$$

Conseguenze del Teorema di Le Châtelier e Braun

Il Teorema 22, applicato ad un sistema semplice monocomponente, implica le relazioni

$$\left(\frac{\partial\, 1/T}{\partial\, u}\right)_v \leq \left(\frac{\partial\, 1/T}{\partial\, u}\right)_{p/T} \leq 0$$

$$\left(\frac{\partial\, p/T}{\partial\, v}\right)_u \leq \left(\frac{\partial\, p/T}{\partial\, v}\right)_{1/T} \leq 0 \quad .$$

Mediante l'uso delle relazioni già ricavate e degli Jacobiani, si ha

$$\left(\frac{\partial\, 1/T}{\partial\, u}\right)_{p/T} = \frac{1}{T^2(pv\alpha - c_p) - pvT\,(p\kappa - T\alpha)} \leq 0$$

$$\left(\frac{\partial\, 1/T}{\partial\, u}\right)_v = -\frac{1}{c_v T^2} \leq 0$$

$$\left(\frac{\partial\, p/T}{\partial\, v}\right)_{1/T} = -\frac{1}{vT\kappa} \leq 0$$

$$\left(\frac{\partial\, p/T}{\partial\, v}\right)_u = \frac{pv\alpha - c_p}{c_v\, T\, v\kappa} - \frac{p\,(p\kappa - T\alpha)}{c_v T^2\, \kappa} \leq 0 \quad .$$

Essendo $v > 0$ per definizione, dalle relazioni precedenti segue che, <u>in generale</u>,

$$c_v \geqslant 0$$

$$T\kappa \geqslant 0 \quad .$$

Dalla relazione di Mayer risulta

$$c_p = c_v + \frac{vT^2 \alpha^2}{T\kappa} \geqslant c_v \geqslant 0 \quad .$$

Si noti che il segno di uguale può valere solo se $T = 0$ (come viene dimostrato più oltre).

Di conseguenza risulta

$$\gamma \geqslant 1$$

$$\kappa = \kappa_s / \gamma \geqslant \kappa_s \quad .$$

Per gli stati a temperatura positiva (stati normali, si veda il Teorema 11) risulta inoltre

$$T \geqslant 0$$

$$\kappa \geqslant \kappa_s \geqslant 0$$

$$a^2 = \frac{v}{M\kappa_s} \geqslant 0 \quad .$$

Infine, si noti che i coefficienti α, μ_{JT} e c_J non hanno in generale un segno definito.

Espressioni di ds, du, dh in funzione di p, v, T, κ, α, c_p, c_v

Utilizzando le relazioni precedenti è immediato ricavare le seguenti espressioni

$$ds = \frac{c_v \kappa}{T\alpha}\, dp + \frac{c_p}{vT\alpha}\, dv$$

$$= \frac{\alpha}{\kappa}\, dv + \frac{c_v}{T}\, dT$$

$$= \frac{c_p}{T}\, dT - v\alpha\, dp$$

$$du = \frac{c_v \kappa}{\alpha}\, dp + \left(\frac{c_p}{v\alpha} - p\right) \cdot dv$$

$$= \left(\frac{T\alpha}{\kappa} - p\right) dv + c_v\, dT$$

$$= (c_p - pv\alpha)\, dT + v\,(p\kappa - T\alpha)\, dp$$

$$dh = \left(\frac{c_v \kappa}{\alpha} + v\right) dp + \frac{c_p}{v\alpha}\, dv$$

$$= \frac{T\alpha - 1}{\kappa}\, dv + \left(c_v + \frac{v\alpha}{\kappa}\right) dT$$

$$= c_p\, dT + v\,(1 - T\alpha)\, dp \quad .$$

Relazione di stato.

Una relazione del tipo

$$f\ (p,\ v,\ T) = 0$$

è detta equazione di stato del sistema. La forma più comune che qui verrà assunta è

$$v = v\ (T,\ p)$$

L'importanza dell'equazione di stato di un sistema semplice sta nella facile misurabilità di tutte le grandezze che vi compaiono. Volume, pressione e temperatura sono infatti grandezze facilmente misurabili. Inoltre anche i coefficienti κ e α sono facilmente misurabili, completamente determinati dall'equazione di stato ed anche importanti per controllarne la validità e per estrapolare od interpolare correttamente i dati sperimentali.
Infatti, differenziando la $v = v\ (p,\ T)$, si ha

$$\frac{dv}{v} = \alpha(T,\ p)\ dT - \kappa(T,\ p)\ dp \quad .$$

Tuttavia, la conoscenza dell' equazione di stato non è equivalente alla conoscenza della relazione fondamentale $s = s\ (u,\ v)$.
Si è visto infatti che le variazioni ds e du corrispondenti a variazioni dT e dp non dipendono solo dai valori di p, v, T, κ e α bensì anche dal valore di c_p (o c_v) che, per la sua definizione, non è derivabile dalla sola equazione di stato. Il calore specifico c_p (o c_v, mediante la relazione di Mayer) è tuttavia facilmente misurabile in funzione di T e p.

Dunque la conoscenza delle due relazioni

$$v = v\,(T,\ p)$$

$$c_p = c_p\,(T,p)$$

<u>è equivalente</u> alla conoscenza della relazione fondamentale.
E' bene, tuttavia, dimostrare in maniera più precisa una tale affermazione. Si dimostra in Appendice C che la trasformata totale di Legendre della relazione $u = u\,(s,\ v)$ (risoluzione per gli stati normali della relazione fondamentale $s = s\,(u,\ v)$) è

$$g = g\,(T,\ p) \quad .$$

Le condizioni necessarie perchè, nota la $g\,(T,\ p)$, si possa risalire alla $u\,(s,\ v)$ sono

$$\frac{\partial(T,\ p)}{\partial(s,\ v)} = \begin{vmatrix} \dfrac{T}{c_v} & -\dfrac{T\alpha}{c_v\kappa} \\[2ex] \dfrac{T\alpha}{c_v\kappa} & -\dfrac{c_p}{c_v\,v\,\kappa} \end{vmatrix} = -\frac{T}{c_v\,v\,\kappa} \neq 0$$

$$\frac{\partial(s,\ v)}{\partial(T,\ p)} = \begin{vmatrix} \dfrac{c_p}{T} & -v\alpha \\[2ex] v\alpha & -v\kappa \end{vmatrix} = -\frac{c_v\,v\,\kappa}{T} \neq 0 \quad .$$

Si dimostra (vedi oltre) che tali condizioni sono verificate solo se il sistema è composto da una singola fase. Limitandosi a questo caso, occorre ora vedere come dalla nozione di $v(T,\ p)$ e $c_p\,(T,\ p)$ si possa risalire alla $g(T,p)$.
Occorre ricordare le seguenti relazioni

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v\,(T,\,p) \qquad\qquad -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = s\,(T,\,p) \quad .$$

Si vede allora che

$$-\,T\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = c_p\,(T,\,p)$$

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T\,\partial p}\right) = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\,\frac{1}{v}\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \alpha\,(T,\,p)$$

$$-\,\frac{1}{v}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T = -\,\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \kappa\,(T,\,p) \quad .$$

Infatti: 1) nota la $v = v\,(T,\,p)$ sono note le $\alpha\,(T,\,p)$ e $\kappa(T,\,p)$; 2) integrando la relazione $ds = \frac{c_p}{T}\,dT - v\,\alpha\,dp$ (come viene fatto esplicitamente più oltre), note $c_p\,(T,\,p)$, $v\,(T,\,p)$ e $\alpha\,(T,\,p)$, si ottiene $s\,(T,\,p)$; 3) integrando infine la relazione $dg = -\,s\,dT + v\,dp$, note $s\,(T,\,p)$ e $v\,(T,\,p)$ si ottiene $g\,(T,p)$ e per antitrasformazione secondo Legendre si ritrova la $u\,(s,\,v)$ che risolta rispetto ad s restituisce la relazione fondamentale. Tutto questo se valgono le condizioni di cui sopra, con esclusione di quegli stati nei quali coesistono più fasi (ad esempio, solido-liquido, liquido-vapore, etc).

Stati eterogenei con più fasi coesistenti.

Un sistema semplice monocomponente A sia in uno stato omogeneo (singola fase a); tuttavia anche le altre fasi b, c, ... siano permesse. Il sistema sia inoltre in combinazione con un serbatoio R (con temperatura T_0 e pressione p_0) come specificato al Corollario 21. Lo stato di equilibrio mutuamente stabile è quello nel quale la funzione di disponibilità Φ assume il valore minimo, con $\Phi = n\varphi$ e

$$\varphi = u - T_0 s + p_0 v \quad .$$

Se T e p sono temperatura e pressione del sistema A, in tale stato risulta $T = T_0$, $p = p_0$ e

$$\varphi = g = u - Ts + pv = \mu$$

Si nota che φ è definita anche per stati di non-equilibrio del sistema A, essendo, u, s, e v grandezze definite per qualsiasi stato di un sistema semplice ed essendo T_0 e p_0 proprietà di R.

Dunque è possibile definire i valori

$$\varphi_a \, , \; \varphi_b \, , \; \varphi_c \, , \; \ldots$$

assunti da φ in quegli stati omogenei (fasi a, b, c, ...) per i quali φ assume il valore minimo compatibile con la corrispondente fase. Allo stato di equilibrio stabile, e mutuamente stabile con R, φ assume il valore minimo assoluto e la fase è quella corrispondente.

Nel caso in cui

$$\varphi_a < \varphi_b \leq \varphi_c \leq \dots ,$$

lo stato di equilibrio stabile a T_o e p_o è uno stato omogeneo della fase a.

Nel caso in cui

$$\varphi_a = \varphi_b < \varphi_c \leq \dots ,$$

lo stato di equilibrio stabile a T_o e p_o è uno stato eterogeneo nel quale le fasi a e b coesistono.

Infine, nel caso

$$\varphi_a = \varphi_b = \varphi_c < \dots ,$$

lo stato di equilibrio stabile a T_o e p_o è uno stato eterogeneo nel quale le fasi a, b e c coesistono. La regola delle fasi non permette la coesistenza di più di tre fasi di un sistema semplice monocomponente.

Sebbene raramente, nella pratica si osservano (e si sfruttano o si studiano) stati omogenei di equilibrio non stabile (instabile, neutro o metastabile) nei quali la fase b persiste in uno stato omogeneo sebbene risulti $\varphi_a < \varphi_b$. Una piccola perturbazione, tuttavia, provoca la transizione spontanea della fase b alla fase a, corrispondente allo stato omogeneo di equilibrio stabile.

Stati bifase. Transizioni di fase del primo ordine.

Come visto, se due fasi a e b coesistono (in equilibrio stabile), risulta

$$\varphi_a = \varphi_b \ ,$$

ovvero

$$\varphi_a = g_a = u_a - Ts_a + pv_a = \mu_a = \mu_b = u_b - Ts_b + pv_b = g_b = \varphi_b \ ,$$

verificando così anche la condizione di equilibrio mutuamente stabile fra le due fasi ($\mu_a = \mu_b$). Le proprietà intensive T, p e μ sono dunque le stesse, ma le proprietà specifiche u, s, v e h non hanno, in generale, valori uguali nelle due fasi.

Si usa indicare tali differenze come segue

$$u_{ab} = u_b - u_a$$

$$s_{ab} = s_b - s_a$$

$$v_{ab} = v_b - v_a$$

$$h_{ab} = h_b - h_a \quad .$$

Se almeno una di tali grandezze è non-nulla, un processo che produca la transizione di stato fra le due fasi è detto transizione di fase del primo ordine.

Si vede che un sistema in uno stato bifase può essere trattato come un sistema composto AB da due sistemi omogenei monofase aperti A (fase a) e B (fase b). Per tale sistema composto la relazione fondamentale è

$$S = S\,(U_A + U_B,\ V_A + V_B,\ u_A + u_B) \quad .$$

Definita una <u>frazione molare</u> y e una <u>frazione massica</u> x della fase b

$$y = \frac{n_B}{n_A + n_B} = x = \frac{m_B}{m_A + m_B} ,$$

le grandezze specifiche molari divengono

$$u = x\, u_b + (1 - x)u_a = u_a + x\, u_{ab}$$

$$s = x\, s_b + (1 - x)s_a = s_a + x\, s_{ab}$$

$$v = x\, v_b + (1 - x)v_a = v_a + x\, v_{ab}$$

$$h = x\, h_b + (1 - x)h_a = h_a + x\, h_{ab} .$$

La distinzione fra x e y, non tangibile per il sistema monocomponente, si chiarirà studiando i sistemi multicomponenti.

I valori di u_a, s_a, v_a h_a, μ_a e u_b, s_b, v_b, h_b, μ_b sono fissati, come visto in precedenza, dai valori di T e p.

La regola delle fasi implica che il numero di grandezze intensive (T, p e μ) variabili indipendentemente (varianza) vale 2 per lo stato monofase e vale 1 per lo stato bifase (infatti esiste la relazione $\mu_a (T, p) = \mu_b (T, p)$ che impone un'ulteriore interdipendenza.

Perchè lo stato bifase resti bifase dopo una variazione di T (o p), il valore di p (o T) deve variare di conseguenza.

La <u>relazione di Clausius-Clapeyron</u>

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{ab} = \frac{s_{ab}}{v_{ab}} = \frac{h_{ab}}{T\, v_{ab}}$$

esprime tale relazione fra le variazioni di T e p fra stati bifase adiacenti. Infatti, per una tale variazione risulta

$$d\mu_a = dg_a = - s_a \, dT + v_a \, dp$$

$$d\mu_b = dg_b = - s_b \, dT + v_b \, dp$$

ma, essendo $d\mu_a = d\mu_b$ $(\mu_a = \mu_b)$, si ha

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{ab} = \frac{s_b - s_a}{v_b - v_a} = \frac{s_{ab}}{v_{ab}} \quad .$$

Inoltre, sempre dalla relazione $\mu_a = \mu_b$, segue che

$$h_{ab} = T \, s_{ab} \quad .$$

Esempio. Il calore Q necessario per trasformare una quantità n di materia dalla fase a alla fase b, durante un processo reversibile a p = costante (e quindi T = costante) e con valori di p e T che ammettono lo stato bifase, è

$$Q_{a \to b} = n \, T \, s_{ab} = n \, h_{ab} \quad .$$

Infatti per un processo reversibile

$$Q = \int \delta Q = \int_{s_a}^{s_b} n \, T \, ds = n \, T \int_{s_a}^{s_b} ds = n \, T \, s_{ab} = n \, h_{ab} \quad .$$

Inoltre

$$W = \int \delta W = \int_{v_a}^{v_b} n \, p \, dv = n \, p \int_{v_a}^{v_b} dv = n \, p \, v_{ab}$$

e

$$U_b - U_a = n\, u_{ab} = Q - W = n\,(Ts_{ab} - pv_{ab}) \quad .$$

Per questo motivo la quantità h_{ab} è anche detta calore di transizione.

Per un sistema che ammette le tre fasi solido, liquido e vapore, (indici S, L, V), le transizioni di fase possibili sono dette

liquefazione o fusione	$S \rightarrow L$
solidificazione o congelamento	$L \rightarrow S$
evaporazione o vaporizzazione	$L \rightarrow V$
condensazione o liquefazione	$V \rightarrow L$
sublimazione	$S \rightarrow V$
desublimazione	$V \rightarrow S$.

Nel caso di vaporizzazione, ad esempio, la quantità h_{LV} è detta calore di vaporizzazione. Analogamente h_{SL} è detta calore di fusione, e così via.

L'insieme di stati monofase di equilibrio stabile (liquido o vapore) con valori di p e T per i quali possono esistere stati bifase (ovvero quegli stati bifase con frazione di liquido o di vapore nulla) sono rappresentati nello spazio s, u, v, da una curva che giace sulla superficie fondamentale s = s (u, v). Tale curva è detta curva di saturazione ed il vapore o il liquido in tali stati sono detti vapor saturo o liquido saturo. La curva di saturazione appare, come si vedrà in seguito (Figura 4.3), anche in altri diagrammi, che sono comunque derivati dalla relazione fondamentale. Infine si deve notare che, fissata una temperatura, gli stati di liquido e vapor sa

turo hanno una pressione ben determinata, detta pressione di saturazione. Analogamente ad un valore fissato della pressione, corrisponde una ben determinata temperatura di saturazione.

Transizioni di fase del secondo ordine.

Esistono transizioni di fase di tipo diverso da quelle fin qui considerate. Esse si verificano in sistemi che ammettono fasi di diversa simmetria. Ad esempio, diversi reticoli cristallini, diverse disposizioni dei momenti magnetici (ferromagnetismo), diversi stati di conducibilità e fluidità. Queste transizioni, dette del secondo ordine, sono tali che non solo

$$\varphi_a = \varphi_b$$

ma anche

$$d\varphi_a = d\varphi_b \quad ,$$

per qualsiasi variazione fra stati adiacenti. Si ha perciò

$$d\varphi_a = dg_a = -s\,dT + v\,dp = dg_b = d\varphi_b \quad .$$

ovvero

$$s_a = s_b \;,\; v_a = v_b$$

ed essendo $g_a = g_b$, anche $u_a = u_b$ e $h_a = h_b$.

Le due fasi hanno le stesse proprietà intensive T, p e μ e inoltre le stesse proprietà specifiche u, s, v, e h . Tuttavia le proprietà specifiche c_p , κ e α possono in genere essere diverse.

La regola delle fasi stabilisce, come in precedenza, l'esistenza di una relazione fra la pressione p e la temperatura T a cui tali transizioni possono avvenire.

La <u>relazione di Ehrenfest</u>, analoga quell di Clausius-Clapeyron,

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{ab} = \frac{\alpha_{ab}}{\kappa_{ab}} = \frac{c_{p_{ab}}}{T\, v\, \alpha_{ab}}$$

esprime tale relazione. Infatti,

$$d\, v_a = v\, \alpha_a\, dT - v\, \kappa_a\, dp$$

$$d\, v_b = v\, \alpha_b\, dT - v\, \kappa_b\, dp$$

ma, essendo $dv_a = dv_b$ $(v_a = v_b)$, si ha

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{ab} = \frac{\alpha_b - \alpha_a}{\kappa_b - \kappa_a} = \frac{\alpha_{ab}}{\kappa_{ab}} \quad .$$

Inoltre,

$$d\, s_a = \frac{c_{p_a}}{T}\, dT - v\, \alpha_a\, dp$$

$$d\, s_b = \frac{c_{p_b}}{T}\, dT - v\, \alpha_b\, dp$$

e, essendo $d\, s_a = d\, s_b$ $(s_a = s_b)$, si ha

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{ab} = \frac{c_{p_b} - c_{p_a}}{v\, T\, (\alpha_b - \alpha_a)} = \frac{c_{p_{ab}}}{T\, v\, \alpha_{ab}} \quad .$$

Valori di c_p, α, κ per uno stato bifase.

Per uno stato bifase il valore della pressione fissa quello della temperatura e viceversa. Dunque valgono le seguenti relazioni

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = o$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = o$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = o$$

e, in generale, nel caso risulti $s_a \neq s_b$, si ha

$$c_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \infty$$

e nel caso risulti $v_a \neq v_b$, si ha

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \infty$$

$$\kappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \infty \quad .$$

Si noti che questi infiniti sono tutti dello stesso ordine (se u_{ab}, s_{ab} e v_{ab} non sono nulli) infatti

$$\frac{\alpha}{\kappa} = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{s_{ab}}{v_{ab}}$$

$$\frac{c_p}{\alpha} = v \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_p = v \frac{h_{ab}}{v_{ab}}$$

$$\frac{c_p}{k} = \frac{c_p}{\alpha} \cdot \frac{\alpha}{k} = v \frac{s_{ab} \; h_{ab}}{v_{ab}^{\;2}} \quad .$$

Essendo $k = \infty$ si vede che la condizione di antitrasformabilità secondo Legendre della $g(T, p)$ non è più soddisfatta, come già si era anticipato.

Qualora lo stato abbia i valori di T e p propri di uno stato bifase, ma una sola fase sia presente (frazione molare nulla per l'altra fase), allora le relazioni viste valgono solo al limite, dalla direzione in cui la seconda fase è presente.

E' istruttivo applicare la condizione imposta dal Teorema 18 per lo stato bifase. Essa richiede che

$$\Delta\varphi = \Delta u - T_o \Delta s + p_o \Delta v > o$$

per ogni possibile variazione dallo stato di equilibrio stabile con $T = T_o$ e $p = p_o$. Si consideri la relazione fondamentale risolta per $u = u\,(s, v)$ nell'intorno di tale stato e la variazione di stato corrispondente a $\Delta s = ds$ e $\Delta v = dv$. Allora

$$\Delta u = Du = du + \frac{1}{2!}\, d^2u + \frac{1}{3!}\, d^3u + \frac{1}{4!}\, d^4u + \ldots \;,$$

ma

$$du = T_o\, ds - p_o\, dv$$

e quindi

$$\Delta\varphi = D\varphi = \frac{1}{2!}\, d^2u + \frac{1}{3!}\, d^3u + \frac{1}{4!}\, d^4u + \ldots > 0 \; .$$

Il segno del primo differenziale non nullo determina il segno di $D\varphi$.

Come mostrato in Appendice D, d^2u è una forma quadratica che può essere posta in forma canonica considerando come variazioni arbitrarie non ds e dv, bensì opportune combinazioni di queste, indicate con $d\mathcal{L}_k$. Allora si ha

$$d^2u = \lambda_1 \, (d\mathcal{L}_1)^2 + \lambda_2 \, (d\mathcal{L}_2)^2$$

dove, usando i simboli dell'Appendice D e sostituendo u ad s,

$$\lambda_1 = \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v}$$

e

$$\lambda_2 = \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right)_{f_1} = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{v\kappa}$$

con

$$d\mathcal{L}_1 = ds + c_{12}dv$$
$$d\mathcal{L}_2 = dv \; .$$

E' utile esercizio verificare che

$$d^2u = \frac{T}{c_v}\,(ds)^2 - 2\,\frac{T\alpha}{c_v\kappa}\, ds\, dv + \frac{c_p}{c_v\, v\kappa}\,(dv)^2 =$$

$$= \frac{T}{c_v}\,\left(ds - \frac{\alpha}{\kappa}\, dv\right)^2 + \frac{1}{v\kappa}\,(dv)^2$$

e dunque

$$c_{12} = -\frac{\alpha}{K} \quad .$$

Per uno <u>stato bifase</u> risulta $K = \infty$ e $\lambda_2 = o$, perciò la variazione dv e ds = $\frac{\alpha}{K}$ dv (ovvero per T = costante, essendo $\frac{\alpha}{K} = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$) rende $d^2u = 0$. Per tale variazione occorre considerare i termini successivi dello sviluppo in serie ed imporre che siano di segno definito. Il contributo a d^3u della suddetta variazione è del tipo $A\,(dv)^3$. Perchè questo non sia negativo occorre che sia $A = o$ (infatti $(dv)^3$ può assumere valori sia positivi sia negativi). Dunque

$$A = \left(\frac{\partial \lambda_2}{\partial v}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = o \quad .$$

Il contributo a d^4u della variazione $(dv)_T$ è del tipo $B\,(dv)^4$ e perchè esso sia positivo deve essere $B > o$ ovvero

$$B = \left(\frac{\partial^2 \lambda_2}{\partial v^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_T > o \quad .$$

Nella proiezione dell'equazione di stato $v = v\,(T, p)$ sul piano $p - v$, gli stati bifase con valore fissato di T sono rappresentati da segmenti orizzontali ($\lambda_2 = o$, $A = o$) di lunghezza v_{ab} (si veda più oltre la Figura 4.8).

Punto critico

Si osserva sperimentalmente che, per tutte le sostanze con stati bifase di coesistenza liquido-vapore, risulta

$$z_{LV} = z_V - z_L \geqslant 0$$

$$\left(\frac{\partial z_{LV}}{\partial T}\right)_{LV} < 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial z_{LV}}{\partial p}\right)_{LV} < 0$$

dove l'indice LV significa che la derivata è calcolata lungo gli stati bifase per i quali vale la relazione fra p e T dettata dalla regola delle fasi.

Il simbolo z rappresenta ciascuna delle grandezze u, s, v, h.

Tali relazioni non sono valide in generale per la coesistenza di altre coppie di fasi.

Il significato delle relazioni sperimentali qui sopra è notevole. Al crescere di T e p per stati bifase (dunque secondo la relazione di Clausius-Clapeyron), la differenziazione fra le fasi liquido e vapore si va via via attenuando. Infatti, le differenze $z_V - z_L$ fra i valori delle grandezze specifiche vanno diminuendo. Il valore minimo è $z_{LV} = 0$, raggiunto contemporaneamente da tutte le grandezze specifiche u, s, v, h in corrispondenza dei valori T_c e p_c di temperatura e pressione, e mantenuto per tutti gli stati con $T > T_c$. Lo stato con T_c e p_c è detto <u>punto critico</u>. Gli stati con $T > T_c$ sono stati monofase e tale fase è detta <u>fase gassosa</u>.

Al punto critico, sebbene non vi sia distinzione delle proprietà specifiche, i coefficienti c_p, α e K hanno ancora valore infinito e dunque lo stato va considerato ancora come uno stato bifase,

Sostanza	Simbolo	T_c [K]	p_c [MPa]	v_c [cm^3/mol]	M [g/mol]
Elio	He	5.3	0.229	57.8	4.003
Idrogeno (normale)	H_2	33.3	1.30	64.9	2.016
Azoto	N_2	126.2	3.39	89.9	28.016
Ossido di Carbonio	CO	133.0	3.49	93.0	28.1
Ossigeno	O_2	158.4	5.08	78.0	32.0
Freon 13	CF_3Cl	301.9	3.87	179.8	104.47
Anidride Carbonica	CO_2	304.2	7.38	94.3	44.1
Freon 22	CHF_2Cl	369.2	7.37	164.4	86.475
Freon 12	CF_2Cl_2	385.2	4.01	217.9	120.92
Ammoniaca	NH_3	405.5	11.27	72.4	17.03
Freon 11	$CFCl_3$	471.2	4.37	247.5	137.38
Freon 113	$C_2F_3Cl_3$	487.3	3.41	324.2	187.39
Acqua	H_2O	647.4	22.11	56.2	18.016

Tabella 4.1 - Punto Critico di Alcune Sostanze

sebbene la fase liquido non sia più distinguibile dalla fase vapore.

Stati trifase, punto triplo.

Se tre fasi a, b e c coesistono (in equilibrio stabile), risulta

$$\varphi_a = \varphi_b = \varphi_c$$

e

$$\mu_a = \mu_b = \mu_c$$

dunque si aggiungono due relazioni alla $\mu = \mu(T, p)$ e la varianza scende a zero, in accordo con la regola delle fasi. Ciò significa che non esistono stati trifase con temperature $T + dT$ o pressione $p + dp$, se uno stato trifase ha valori T e p. Inoltre, essendo le relazioni suddette monotone per gli stati normali, non esistono due stati (normali) trifase con valori diversi di T o p nei quali coesistono le stesse tre fasi del sistema. Per questa ragione, l'unica coppia di valori T e p in cui tre determinate fasi possono coesistere è detta punto triplo. Nel piano p, T esiste infatti un solo punto che rappresenti stati in cui coesista una data terna di fasi. Tuttavia a tale punto corrisponde una doppia infinità di possibili stati. Infatti, analogamente a quanto visto per gli stati bifase, il sistema in uno stato trifase può essere trattato come un sistema composto ABC da tre sistemi monofase aperti A (fase a), B (fase b) e C (fase c). La relazione fondamentale diviene

$$S = S\,(U_A + U_B + U_C,\ V_A + V_B + V_C,\ n_A + n_B + n_C)\ .$$

Definite le frazioni molari y_a, y_b e y_c e le frazioni massiche x_a, x_b e x_c

$$x_a = y_a = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C}$$

e così via, la grandezza specifica molare z diviene

$$z = x_a\, z_a + x_b\, z_b + x_c\, z_c$$

ove si tenga conto che

$$x_a + x_b + x_c = 1$$

e si sostituiscano a z le grandezze u, s, v e h.

Nello spazio u, s, v la relazione fondamentale è una superficie concava. Su tale superficie il luogo degli stati trifase (di coesistenza delle fasi a, b, c) è rappresentato da un tratto piano triangolare con pendenze T e $-p$ lungo le direzioni s e v (cfr. Figura 4.3).

I lati di tale superficie triangolare rappresentano gli stati bifase ab, bc, ac alla stessa temperatura (pressione). Il luogo degli stati bifase (ab) è invece rappresentato da un tratto concavo di superficie, rigato da segmenti retti che rappresentano gli stati alla stessa temperatura (e pressione).

Per gli stati trifase è immediato verificare la relazio e

$$z_{ac} = z_{ab} + z_{bc}\ .$$

Risulta inoltre evidente che la variazione di p o T in uno stato trifase provoca la scomparsa di almeno una fase.

Sostanza	Simbolo	T [K]	p [MPa]
Elio	He	2.186	0.000292
Idrogeno	H_2	14.15	0.007194
Ossigeno	O_2	54.36	0.000152
Azoto	N_2	63.18	0.01253
Ammoniaca	NH_3	195.4	0.006078
Anidride Carbonica	CO_2	216.55	0.517
Acqua	H_2O	273.16	0.000611

Tabella 4.2 - Punto Triplo di Alcune Sostanze

Espressioni di s, u, h, g in funzione di p, v, T.

Si è visto nella teoria generale che l'entropia s possiede un valore assoluto. Per tutti gli stati con temperatura nulla l'entropia assume valore nullo, qualunque sia la natura del sistema ed il valore dei parametri esterni (Terzo postulato). L'energia u è invece definita a meno di una costante, tuttavia il suo valore può essere reso assoluto scegliendo un valore opportuno per uno stato puro di equilibrio stabile a T = 0. Tale valore è

$$(u)_{T=o} = M c^2 + u_q$$

dove M è la massa molare, c è la velocità della luce nel vuoto e u_q è l'energia dello stato fondamentale (calcolata con i metodi noti della Meccanica Quantistica). Si noti che l'energia u_q dipende dai valori dei parametri esterni (nel presente caso dal valore del volume). Risulta opportuno scegliere come riferimento il limite di volume infinito nel quale la pressione risulta p=o. Una tale scelta permette di poter confrontare i valori dell'energia di diversi sistemi semplici monocomponenti, ciò che risulta importante nella trattazione dei sistemi semplici multicomponenti reattivi.

Data la difficoltà pratica di realizzare temperature prossime allo zero assoluto, risulta utile definire uno stato standard con temperatura T_o e pressione p_o ed assegnare a tale stato i valori s_o e u_o di entropia ed energia.

Per calcolare tali valori occorre richiamare il seguente Teorema

dell'Analisi Matematica. Data una funzione continua e derivabile $f(x,y)$, risulta

$$f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y=y_1} dx + \int_{y_1}^{y_2} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x=x_2} dy =$$

$$= \int_{y_1}^{y_2} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x=x_1} dy + \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y=y_2} dx$$

dove la scelta del cammino di integrazione non è limitata ai due esempi mostrati.

Se la funzione presenta delle discontinuità occorre separare gli intervalli di integrazione in modo che essi non ne contengano.

Si vogliono qui calcolare i valori di s_o e u_o per integrazione dallo stato con $T = o$, $p = o$ e fase b allo stato standard monofase a T_o, p_o e fase a.

Supposto, per esempio, che le due fasi a e b possano coesistere (sia p_1 la pressione dello stato bifase corrispondente alla temperatura T_o), si ha:

$$s_o = s(T_o, p_o) = \int_o^{T_o} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{p=o} dT + \int_o^{p_1} \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T=T_o} dp + s_{ba} + \int_{p_1}^{p_o} \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T=T_o} dp =$$

$$= \int_o^{T_o} \left(\frac{c_p}{T}\right)_{p=o} dT - \int_o^{p_1} (v\alpha)_{T=T_o} dp + s_{ba}(T_o, p_1(T_o)) -$$

$$- \int_{p_1}^{p_o} (v\alpha)_{T=T_o} dp$$

$$u_o = u\,(T_o,\, p_o) = \int_o^{T_o} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{p=o} dT + \int_{p_1}^{p_o} \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_{T=T_o} dp + u_{ba} +$$

$$+ \int_{p_1}^{p_o} \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_{T=T_o} dp + Mc^2 = \int_o^{T_o} (c_p - pv\alpha)_{p=o} dT + \int_o^{p_1} \left[(pK - T\alpha)v\right]_{T=T_o} dp +$$

$$+ u_{ba}\,(T_o,\, p_1\,(T_o)) + \int_{p_1}^{p_o} \left[(pK - T\alpha)v\right]_{T=T_o} dp + Mc^2 \quad .$$

Definiti così i valori di s_o e u_o (fase a), i valori di s e u si ottengono per analoga integrazione. Ci si limita qui a scrivere le espressioni di tali integrazioni nel caso più semplice in cui lo stato di interesse sia omogeneo e con la stessa fase a dello stato standard ed, inoltre, lungo il cammino di integrazione scelto non vi siano stati bifase. Nel caso più generale il cammino va spezzato ogni volta che occorre attraversare degli stati bifase per sommare la corrispondente variazione $z_b - z_a$.

Nel caso più semplice risulta

$$s(T,\, p) = s_o + \int_{T_o}^{T} \left(\frac{c_p}{T}\right)_{p=p_o} dT - \int_{p_o}^{p} (v\alpha)_{T=T} dp$$

$$u(T,\, p) = u_o + \int_{T_o}^{T} (c_p - pv\alpha)_{p=p_o} dT + \int_{p_o}^{p} [(pK - T\alpha)v]_{T=T} dp$$

Definendo poi

$$h_o = u_o + p_o v_o$$

$$\mu_o = g_o = u_o - T_o\, s_o + p_o\, v_o = h_o - T_o\, s_o \quad ,$$

si ha

$$h(T, p) = h_0 + \int_{T_0}^{T} (c_p)_{p=p_0} dT + \int_{p_0}^{p} [(1 - T\alpha)v]_{T=T} dp$$

$$\mu(T, p) = g(T, p) = h - Ts =$$

$$= \mu_0 + \int_{T_0}^{T} (c_p)_{p=p_0} dT - T\int_{T_0}^{T} \left(\frac{c_p}{T}\right)_{p=p_0} dT +$$

$$+ \int_{p_0}^{p} [(1 - T\alpha)v]_{T=T} dp + T\int_{p_0}^{p} (v\alpha)_{T=T} dp \quad .$$

Si noti che la confrontabilità dei valori di s e u fra diversi sistemi semplici monocomponenti non è alterata se i valori di s_0 e/o u_0 vengono alterati per una costante, purchè tali costanti (una per s_0 e una per u_0) siano le stesse per tutti i sistemi in considerazione. Quando siano escluse reazioni nucleari, è anche possibile scegliere i valori di tali costanti diversi per specie chimiche diverse, purchè non esistano reazioni chimiche che trasformino una specie chimica in un altra con valori diversi di tali costanti.

La scelta più opportuna, che viene fatta nella compilazione di tabelle delle proprietà di diverse specie chimiche, è quella di scegliere costanti diverse per le molecole composte da atomi di una singola specie nella struttura che risulta stabile allo stato standard. Le costanti sono genericamente scelte così da rendere nulli

i valori di s_o e h_o (e perciò anche di g_o) per tali specie chimiche.

Per ragioni storiche e pratiche lo stato standard è scelto con $T_o = 25°C$ e $p_o = 1$ atm. In tale stato le specie chimiche con le caratteristiche di cui sopra sono, ad esempio, Ag (cristallo), Br_2 (liquido), C (grafite cristallina), Cl_2 (gas), H_2 (gas), O_2 (gas), N_2 (gas), S (cristallo rombico), ecc.

Conseguenze del Teorema di Nernst

Segue dal Teorema 12 che alla temperatura $T = o$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T=o} = \left(\frac{\alpha}{K}\right)_{T=o} = o$$

o anche

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T=o} = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T=o} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T=o} = o$$

purché

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T=o} = - v K \neq - \infty \quad ,$$

ovvero se lo stato non è bifase.

In tal caso

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T=o} = - (v \alpha)_{T=o} = o$$

dunque il coefficente di dilatazione isobara si annulla per uno stato monofase a temperatura nulla.

Inoltre, dalla relazione di Mayer, segue che per un qualsiasi stato a $T = o$ le differenze dei calori specifici a pressione e volume costante si annulla

$$(c_p = c_v)_{T=0} \quad .$$

Infine deve risultare

$$\lim_{T \to 0} c_p = \lim_{T \to 0} c_v = 0$$

<u>se la relazione fondamentale è una funzione continua</u>, infatti

$$s = \int_0^T \frac{c_v}{T} dT - \int_0^P v \alpha dp$$

e, perchè il primo integrale non diverga, occorre che c_v (e quindi anche c_p) tenda a 0 almeno con la stessa rapidità di T.

Costante universale dei gas

Si osserva sperimentalmente che per tutte le sostanze il rapporto pv/T tende ad uno stesso limite finito R al tendere del volume specifico v, all'infinito. Ovvero risulta

$$\lim_{v \to \infty} \frac{pv}{T} = R$$

con

$$R = 8.3143 \quad \frac{J}{\text{mole K}} = 1.9859 \quad \frac{\text{cal}}{\text{mole K}} =$$

$$= 82.057 \; \frac{\text{cm}^3 \quad \text{atm}}{\text{mole K}} \quad .$$

Poichè al tendere di v all'infinito tutte le sostanze raggiungono lo stato gassoso, la costante R è detta costante universale dei gas.

Sempre nello stesso limite, fissato il valore di p e T, si vede che

$$v = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$$

e dunque a volumi uguali corrispondono quantità uguali di materia, indipendentemente dal tipo di materia (legge di Avogadro, 1811). L'ossigeno O_2, alla temperatura T = 0°C ed alla pressione p = 1 atm, ha un volume specifico che soddisfa molto bene la relazione pv = RT. Si sceglie, per convenzione, il numero di molecole contenuto in 32 grammi di ossigeno O_2 a tali condizioni di T e p,

come unità di misura (mole) della quantità di materia. E' facile verificare che il volume occupato da una mole a tali condizioni è $V = 22414\ cm^3$. Essendo nota la massa della singola molecola di O_2, risulta che in una mole sono contenute N_o molecole, con

$$N_o = 6.0232 \times 10^{23}$$

(N_o = numero di Avogadro).

Il rapporto

$$k = \frac{R}{N_o} = 1.3805 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$$

è detto costante di Boltzmann e rappresenta il limite per $v \to \infty$ di pV/T per un sistema semplice composto da una singola particella di natura qualsiasi purchè dotata di massa a riposo non-nulla.

Fattore di comprimibilità

Per ogni stato di equilibrio stabile di un sistema semplice (anche non monocomponente) si può definire il fattore di comprimibilità adimensionale

$$\mathcal{Z} = \frac{pv}{RT}$$

Il fattore $\mathcal{Z}$ eguaglia il logaritmo naturale della funzione di partizione che viene definita in ed in Termodinamica Quantistica per un tale sistema. Esistono in letteratura diagrammi di comprimibilità dove per ciascuna sostanza sono tracciate curve di $\mathcal{Z}$ in funzione di p, con T come parametro. Qui interessa notare che la funzione di stato $\mathcal{Z}$ e' anche detta fattore di comprimibilita'. Il diagramma generalizzato di comprimibilita' (Figura 6.2) e' costituito da curve di p/p_c in funzione di $\mathcal{Z}$ con T/T_c come parametro (isoterme di Amagat). Tale diagramma varia di molto poco al variare del tipo di materia.
Cio' dimostra una notevole regolarita' nel comportamento qualitativo delle diverse sostanze. Inoltre, per ciascuna sostanza, le costanti critiche (p_c, v_c, T_c) risultano pressoche' sufficienti a caratterizzarne il comportamento quantitativo.

Si nota che per valori di $T/T_c \geqslant 2$ o di $p/p_c \leqslant 0.05$, la linea $\mathcal{Z} = 1$ costituisce una buona approssimazione.
Questa osservazione permette di rappresentare l'equazione di stato di una grande quantità di sostanze diverse (con buona approssimazione, se ci si limita alle fasi gas e vapore)mediante una sola

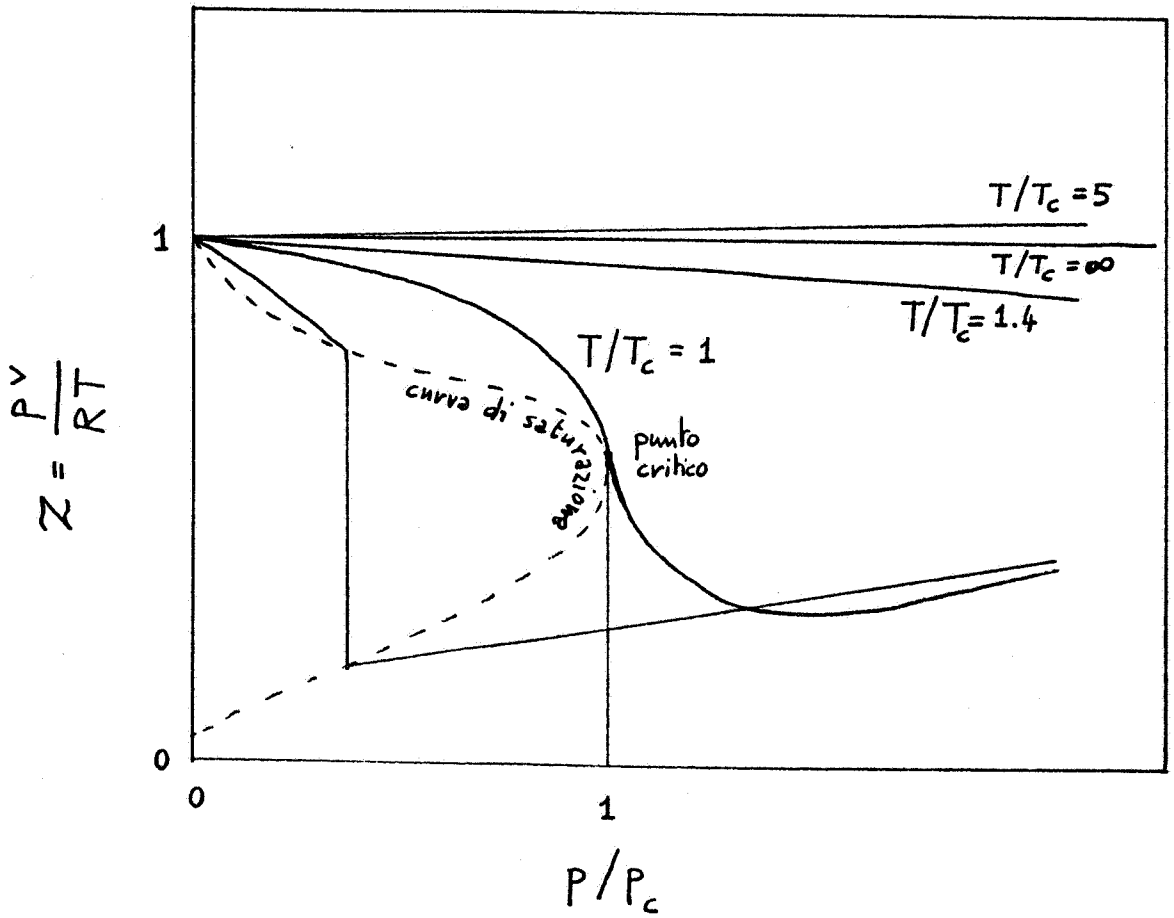


Fig. 4.2 - Isoterme di Amagat

relazione

$$v_R = v_R\,(p_R, T_R)$$

e quindi un solo diagramma, appunto quello generalizzato, dove $v_R = v/v_c$, $p_R = p/p_c$, $T_R = T/T_c$ sono dette rispettivamente volume specifico ridotto, pressione ridotta e temperatura ridotta. L'affermazione precedente è anche conosciuta come legge degli stati corrispondenti.

Sempre per le fasi gas e vapore, si può pensare di sviluppare in serie il fattore z nell'intorno di $v = \infty$. Si ottiene così l'equazione viriale di stato.

$$z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \ldots$$

dove B, C, etc. sono detti secondo, terzo, etc. coefficiente viziale. In Meccanica Statistica questo corrisponde allo sviluppo in serie della funzione di partizione in funzione della densità molecolare.

Esiste inoltre un grande numero di equazioni empiriche o semi-empiriche che tendono ad approssimare l'equazione di stato.

Si accenna più oltre solo a quella di Van der Waals.

Rappresentazione grafica. Diagrammi di stato

La relazione fondamentale $s = s\,(u, v)$ contiene tutte le informazioni sulle proprietà del sistema semplice monocomponente. L'espressione analitica di tale relazione non è nota per alcuna so

stanza, tuttavia, utilizzando le relazioni ottenute, è possibile prevedere alcune sue caratteristiche, ad esempio quella di concavità. La superficie u-v-s rappresentata schematicamente in Figura 4.3 presenta le caratteristiche salienti della relazione fondamentale ed è detta superficie fondamentale. Tutti gli altri diagrammi che seguono possono essere ricavati geometricamente dalla superficie fondamentale. Analogamente a quanto visto per il diagramma E - S, la relazione fondamentale di un serbatoio semplice è un piano nello spazio u-v-s con pendenze $-p_0$ e T_0 secondo v ed s. Segue dal Corollario 22 che il massimo lavoro estraibile da un sistema semplice A in combinazione (paraciclica per AR) con un serbatoio semplice R (p_0 e T_0) è rappresentato nello spazio u-v-s dalla distanza verticale (v, s = cost.) dal punto che rappresenta lo stato di A sulla superficie fondamentale, dal piano con pendenze $-p_0$, T_0 tangente almeno in un punto alla superficie fondamentale.

Come si vede, la descrizione di una superficie tridimensionale è complicata. Si preferisce perciò rappresentare i dati sperimentali con diagrammi piani. Ne sono esempio i diagrammi u-v (Figura 4.4, ottenuta proiettando la superficie fondamentale sul piano u-v) e h-s (Figura 4.5, detto anche diagramma di Mollier). Si noti che gli andamenti tracciati dalle curve a pressione costante (isobare), volume costante (isocore), temperatura costante (isoterme), entropia costante (isoentropiche) ed entalpia costante (isoentalpiche), sono tutti dimostrabili mediante le re

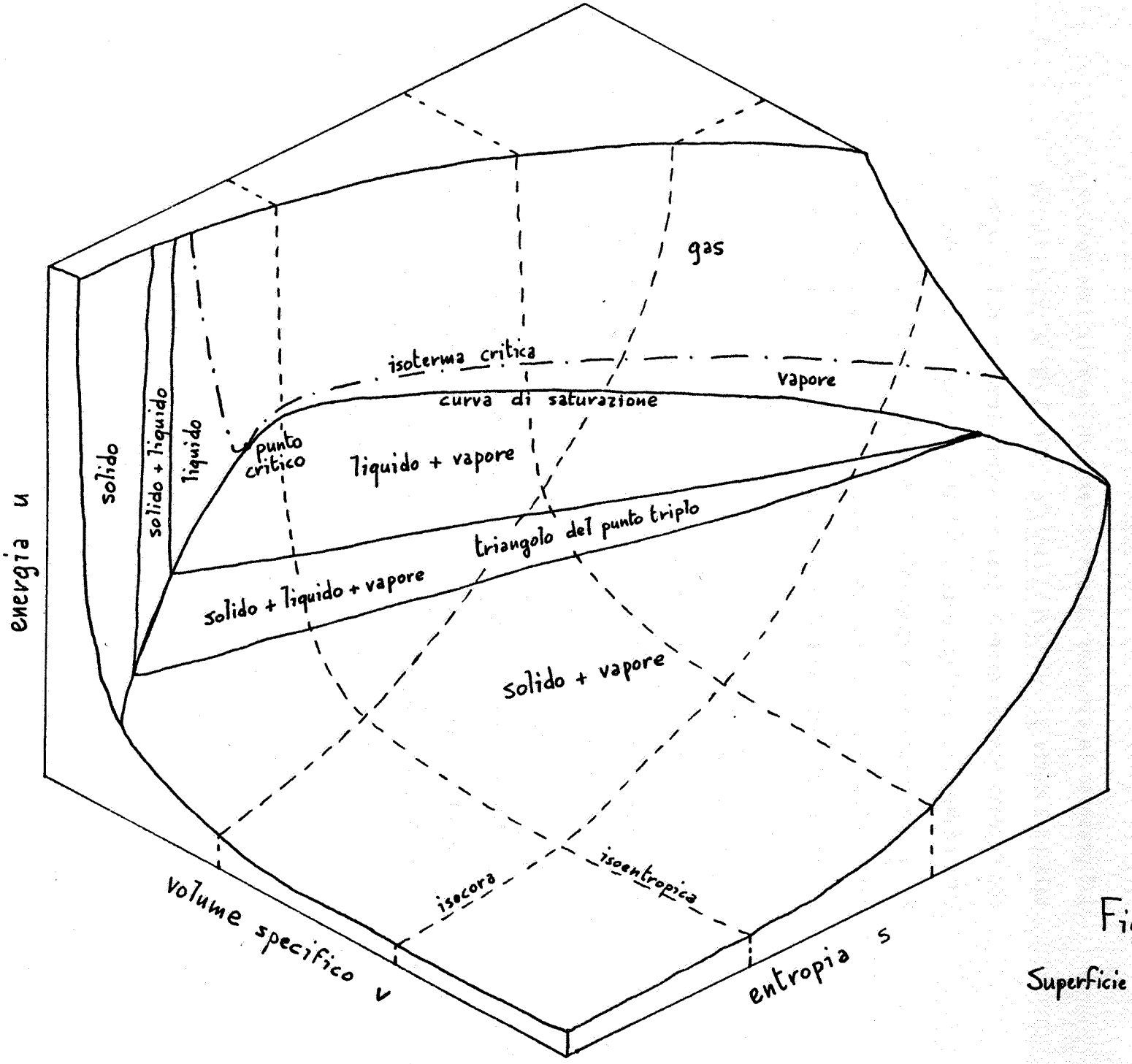


Figura 4.3

Superficie fondamentale u-v-s

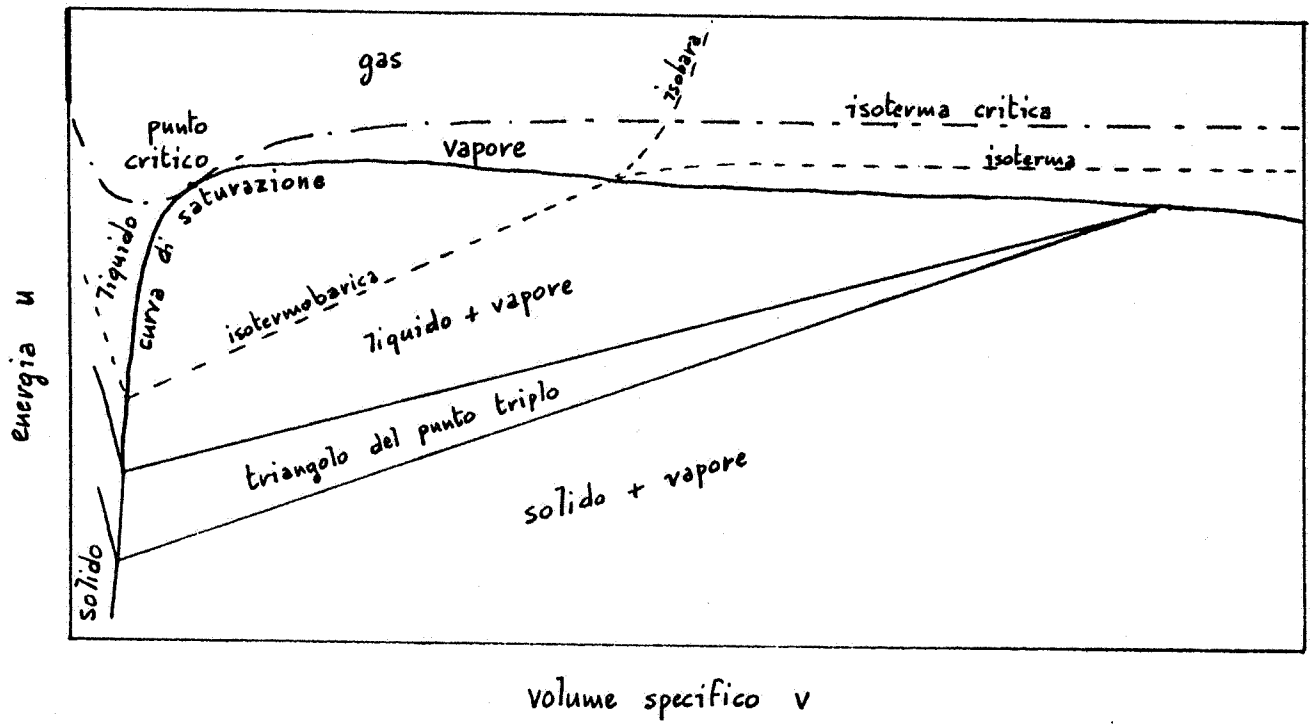


Figura 4.4 - Diagramma u-v

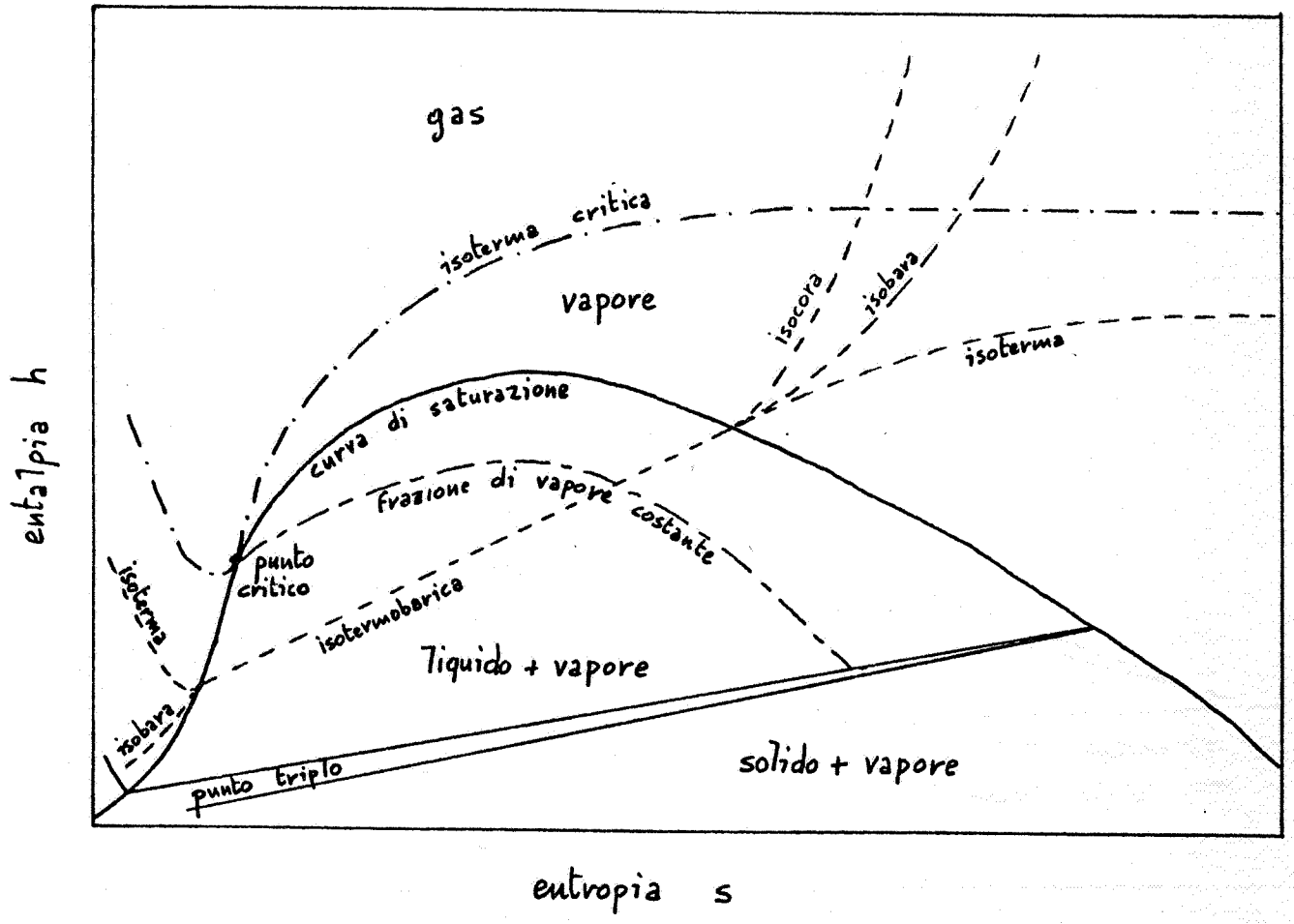


Figura 4.5 - Diagramma h-s di Mollier

lazioni ottenute nel presente Capitolo. La conoscenza di tali andamenti è di grande utilità pratica nella analisi e nella progettazione di processi ed impianti.

Anche l'equazione di stato è rappresentabile come superficie nello spazio p-v-T (Figura 4.6). Tuttavia le caratteristiche anche salienti di tale superficie variano da sostanza a sostanza, soprattutto nella zona di coesistenza delle fasi solida e liquida. La proiezione sul piano p - T (Fig. 4.7), della superficie p-v-T, riduce gli stati trifase ad un solo punto (per questa ragione detto punto triplo) e presenta i legami fra p e T propri degli stati bifase e descritti dalla equazione di Clausius-Clapeyron. Il ramo bifase solido-liquido non ha sempre pendenza positiva (ad esempio, per acqua e bismuto la pendenza è leggermente negativa). Invece il ramo bifase liquido-vapore ha sempre pendenza positiva e si interrompe al punto critico. Un'altra proiezione di utilità pratica è quella sul piano p-v (Figura 4.8). Sul diagramma p-v, le isoterme nella zona bifase liquido-vapore presentano pendenza nulla e, al punto critico, l'isoterma critica presenta un flesso a tangente orizzontale. Infine si nota che al tendere di v all'infinito le isoterme tendono ad un andamento iperbolico ($pv = RT$ = costante).

Sul diagramma T-s (Figure 4.9 e 4.10) la curva di saturazione presenta una forma (di campana) relativamente simmetrica. Il diagramma T-s ed il diagramma h-s di Mollier sono quelli più usati nella pratica per presentare i dati relativi agli stati

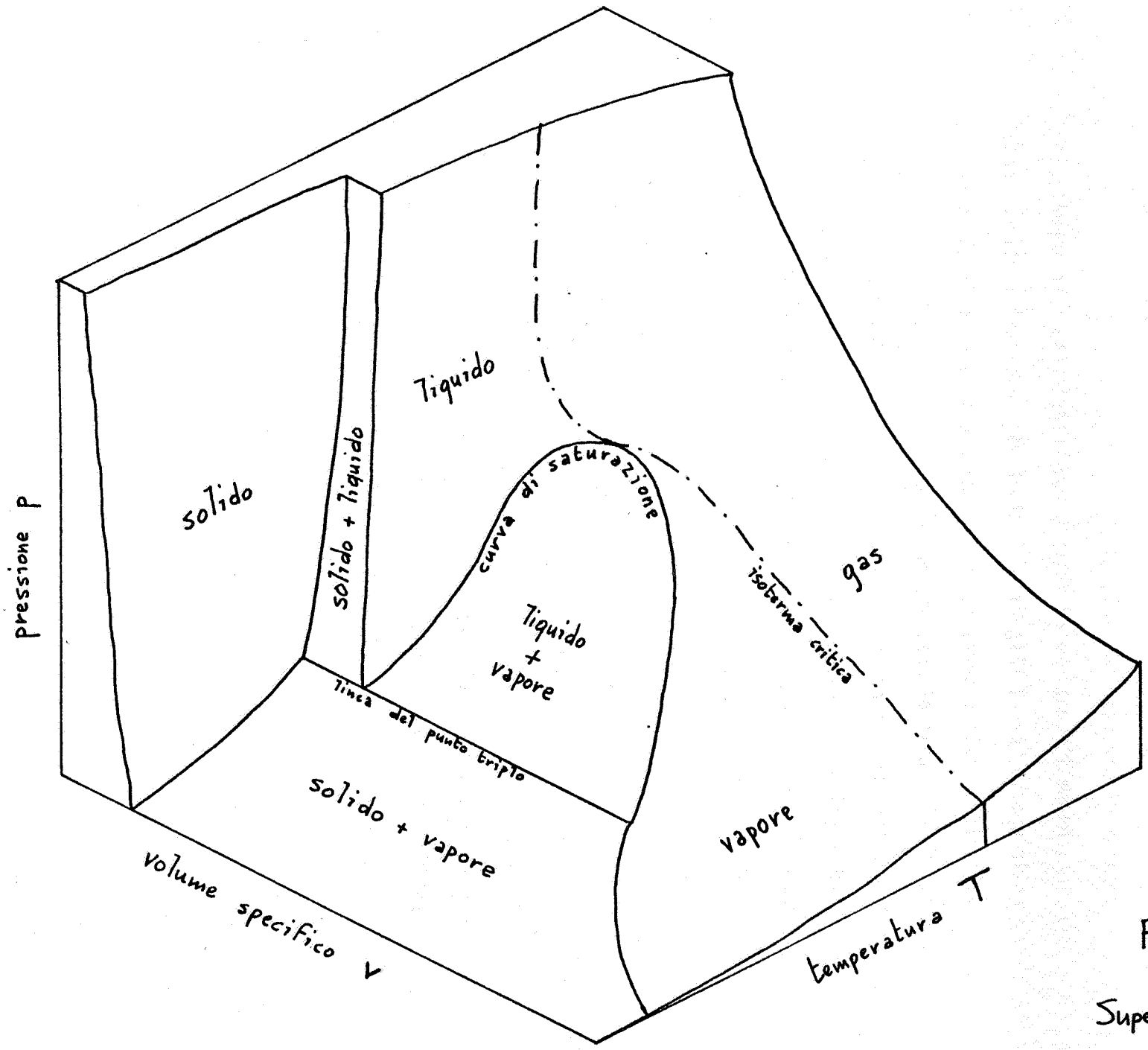


Figura 4.6

Superficie p-v-T

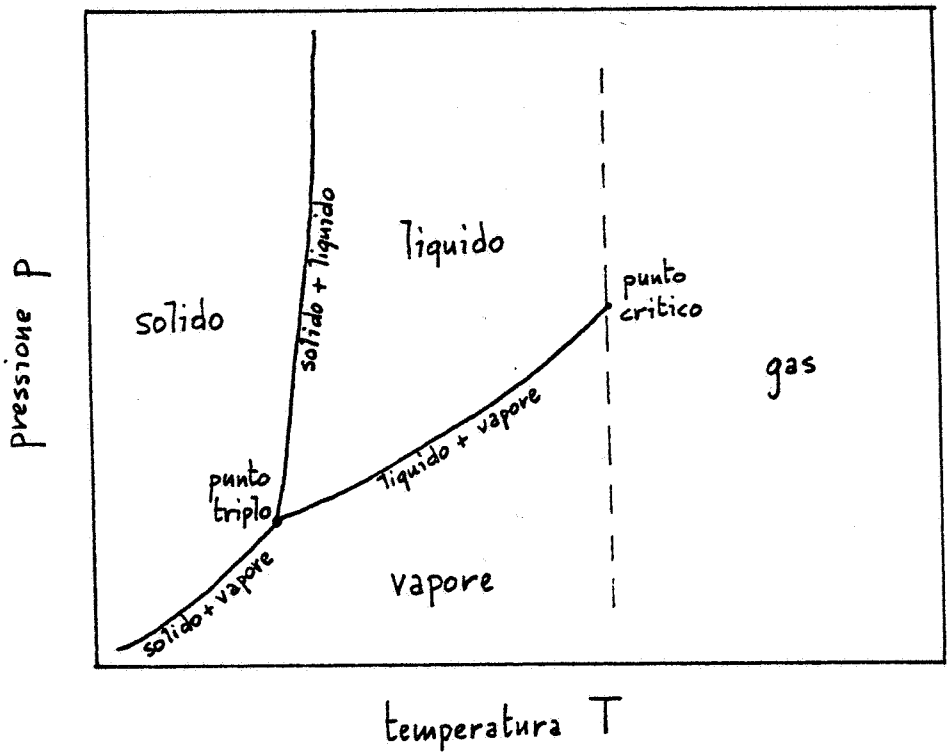


Figura 4.7 - Diagramma p-T

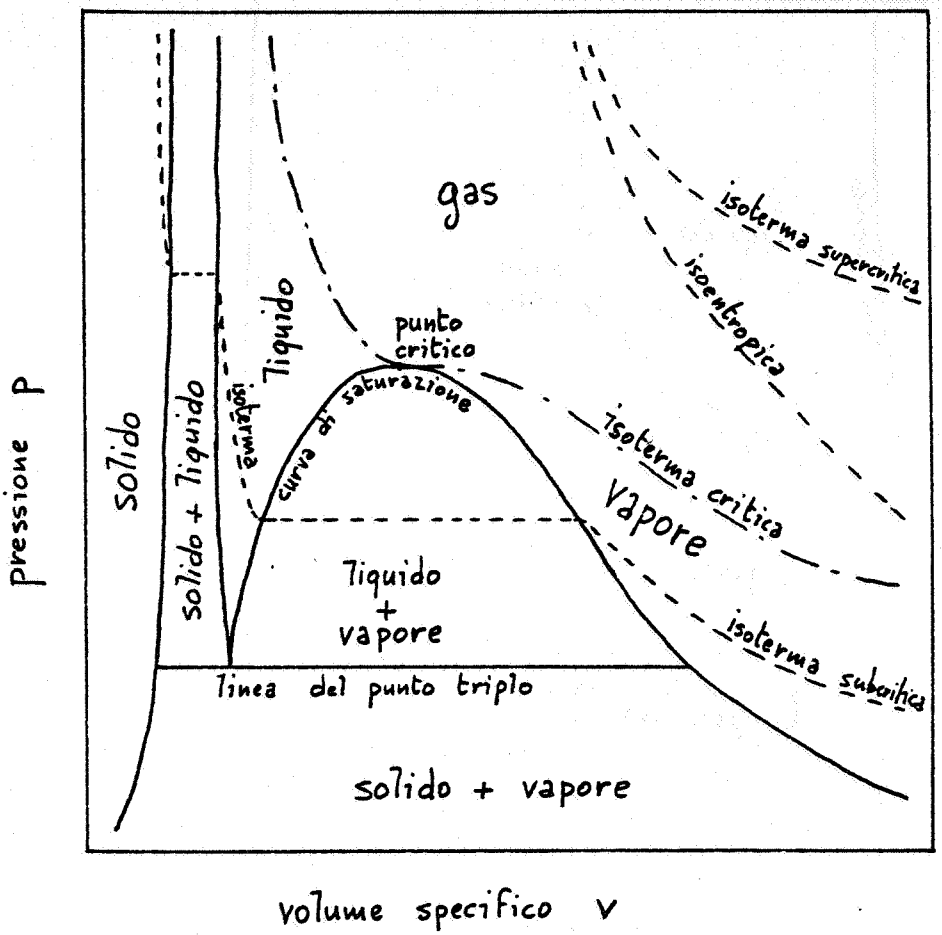


Figura 4.8 - Diagramma p-v

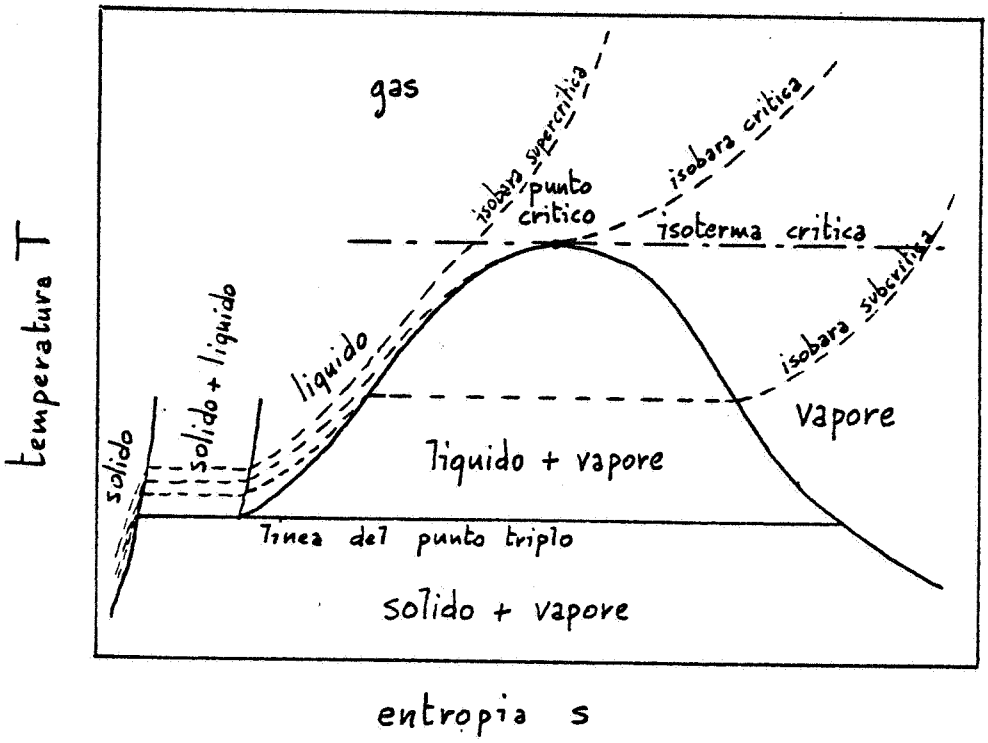


Figura 4.9 - Diagramma T-s

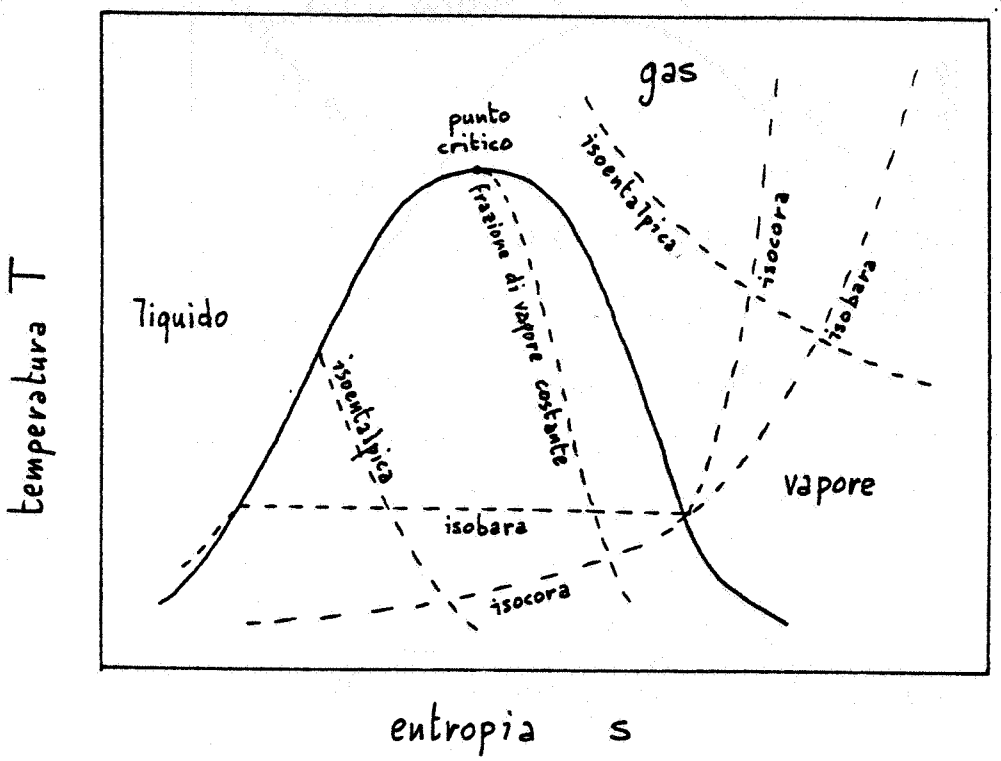


Figura 4.10 - Diagramma T-s

bifase liquido-vapore e monofase vapore delle varie sostanze. Gli stati monofase solido, liquido e gas sono generalmente trattati come stati dei sistemi ideali che verranno definiti nel resto di questo Capitolo. Tali sistemi ideali (gas ideale, gas perfetto, fluido incomprimibile ideale, fluido di Van der Waals)trovano giustificazione teorica in Meccanica Quantistica, e giustificazione pratica nella buona approssimazione che essi forniscono delle proprietà dei sistemi reali, sebbene soltanto per un campo di condizioni limitato.

Gas ideale

Si dice gas ideale un sistema semplice che presenta la equazione di stato

$$pv = RT$$

ovvero $pV = nRT = mRT/M$ dove M è la massa molecolare del gas.

Si dimostra che ener ia u, entalpia h, calore specifico a pressione costante c_p ed a volume costante c_v, dipendono soltanto dalla temperatura T per un gas ideale. Infatti per il gas ideale è immediato verificare che

$$\kappa = \frac{1}{p}$$

$$\alpha = \frac{1}{v}$$

$$c_p = c_v + R$$

Segue che

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{T\alpha - p\kappa}{\kappa} = 0$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = \frac{T\alpha - 1}{\kappa} = 0$$

e, integrando,

$$u = u(T)$$

$$h = h(T)$$

Inoltre

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \frac{du}{dT} = c_v(T) = \frac{R}{\gamma(T) - 1}$$

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \frac{dh}{dT} = c_p(T) = \frac{R\ \gamma(T)}{\gamma(T) - 1}$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \gamma(T) \quad .$$

I valori di c_p in funzione della temperatura sono spesso dati nella forma di correlazioni empiriche, valide per un intervallo limitato di temperature, della forma

$$c_p(T) = A + B\ \ln T + CT + \frac{D}{T} + ET^2 + \frac{F}{T^2} + \ldots$$

dove A, B, C, etc. sono delle costanti.

Per il gas ideale, le espressioni di ds, du e dh divengono funzioni di p, v, T notevolmente semplificate rispetto a quelle generali:

$$ds = c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v} = R \frac{dv}{v} + c_v \frac{dT}{T} = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

$$du = c_v\ dT$$

$$dh = c_p\ dT$$

e, in corrispondenza, si semplificano le espressioni integrate di s, u, h.

Il gas ideale rappresenta una buona approssimazione di tutte le sostanze allo stato monofase vapore o gas, purchè il volu-

me specifico v sia sufficientemente maggiore del valore critico v_c ovvero purchè la pressione p sia sufficientemente bassa e la temperatura T sufficientemente alta.

La Termodinamica Quantistica fornisce espressioni teoriche di c_v in funzione della temperatura che sono del tipo

$$c_v = \frac{f_t}{2} R + \frac{f_r}{2} R + c(T)$$

dove f_t, f_r, $c(T)$ dipendono dalla natura della molecola e sono:

f_t = numero dei gradi di libertà traslazionali della molecola ($f_t = 3$ per una molecola libera nello spazio)

f_r = numero di gradi di libertà rotazionali della molecola ($f_r = 0$ per una molecola monoatomica, $f_r = 2$ per una molecola biatomica o poliatomica lineare, $f_r = 3$ per una molecola poliatomica non lineare)

$c(T)$ = contributo vibrazionale e di eccitazione elettronica .

Il contributo rotazionale si annulla solo alle bassissime temperature ($\sim$ 5K), quello vibrazionale si innesca ad alte temperature ($\sim$ 2000K) e quello di eccitazione elettronica si innesca ad altissime temperature ($\sim$ 10000 K). Dunque, qualora sia possibile trascurare $c(T)$ ed f_r, si ha

$c_v = \frac{3}{2} R$ $\gamma = 1.667$ gas monoatomico (Ar, He, etc.)

$c_v = \frac{5}{2} R$ $\gamma = 1.400$ gas biatomico (H_2, O_2, N_2 CO, etc) e poliatomico lineare (CO_2, etc.)

$c_v = \frac{6}{2} R$ $\gamma = 1.333$ gas poliatomico non lineare (H_2O, NH_3, etc.)

ed in tal caso i calori specifici sono costanti.

Si noti infine che l'equazione di stato dei gas ideali viola il Teorema di Nernst, infatti $(\partial s/\partial v)_T = R/v$ non si annulla per $T = 0$. Ciò indica che tale equazione di stato non va usata alle bassissime temperature dove essa perde di validità.

Gas perfetto

Il gas perfetto è un gas ideale con calori specifici costanti

$$c_v,\ c_p,\ \gamma = \text{costanti} \quad .$$

Si è già visto che i calori specifici si devono annullare a temperatura nulla. Il gas perfetto viola dunque il terzo postulato anche per questo motivo. Tuttavia, a temperature elevate rispetto alla temperatura critica e per intervalli limitati di temperature, esso costituisce una valida approssimazione dei sistemi reali in fase gassose.

Le espressioni di s, u, h si integrano facilmente per dare

$$s - s_0 = c_v \ln\frac{p}{p_0} + c_p \ln\frac{v}{v_0} = R \ln\frac{v}{v_0} + c_v \ln\frac{T}{T_0} =$$

$$= c_p \ln\frac{T}{T_0} - R \ln\frac{p}{p_0}$$

$$u - u_0 = c_v (T - T_0)$$

$$h - h_0 = c_p (T - T_0) \quad .$$

Per il gas perfetto si conosce la relazione fondamentale, infatti

$$s = s_0 + c_v \ln\left(1 + \frac{u - u_0}{c_v T_0}\right) + R \ln\frac{v}{v_0}$$

che è la relazione fondamentale in forma analitica. Si noti anche qui che alle basse temperature tale relazione viola i Teoremi generali in quanto s diviene addirittura negativa.

Processo adiabatico reversibile di un gas perfetto

Come esempio di processo quasi-statico per un gas perfetto si considera quello adiabatico reversibile. Per un tale processo, la variazione di entropia è nulla; dunque, ponendo a zero le espressioni di ds, risulta

$$\frac{dp}{p} + \frac{c_p}{c_v}\frac{dv}{v} = d\ \ln(pv^{\gamma}) = 0$$

$$\frac{R}{c_v}\ \frac{dv}{v} + \frac{dT}{T} = d\ \ln(Tv^{\gamma-1}) = 0$$

$$-\frac{c_p}{R}\frac{dT}{T} + \frac{dp}{p} = d\ \ln(p\ T^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}}) = 0$$

e, integrando,

$$pv^{\gamma} = \text{costante}$$

$$Tv^{\gamma-1} = \text{costante}$$

$$pT^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \text{costante} \quad .$$

Il lavoro prodotto in questo processo da una mole di gas perfetto (n = 1) è

$$-\delta W = du = -\ pdv$$

essendo il processo adiabatico e reversibile (solo lavoro e ds = 0).

Così, ponendo $pv^{\gamma} = p_1\ v_1^{\gamma}$,

$$\delta W = pdv = \frac{p_1\ v_1^{\gamma}}{v^{\gamma}}\ dv$$

ed integrando dai valori iniziali p_1, v_1, T_1 ai valori finali p_2, v_2, T_2 si ha

$$W_{12} = p_1 \, v_1^{\gamma} \int_1^2 \frac{dv}{v^{\gamma}} = \frac{p_1 \, v_1}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right) .$$

Si noti che questo risultato differisce da quello calcolato più avanti per un flusso di massa stazionario adiab tico e reversibile di un gas perfetto fra gli stessi stati iniziale e finale.

Radiazione di corpo nero

Si dice radiazione di corpo nero un sistema semplice che presenti la seguente relazione fondamentale

$$S = \frac{4}{3}\, a^{1/4}\, U^{3/4}\, V^{1/4}$$

dove $a = \dfrac{8\pi^5 k^4}{15\, h^3 c^3} = \dfrac{4\sigma}{c} = 7.5643 \times 10^{-16} \dfrac{J}{m^3 K^4}$,

σ è la costante di Stephan-Boltzmann $\sigma = 5.6692 \times 10^{-8} \dfrac{W}{m^2 K^4}$,

h è la costante di Planck $h = 6.6256 \times 10^{-34}$ J · s ,

k è la costante di Boltzmann $k = 1.3805 \times 10^{-23}$ J/K e

c è la velocità della luce del vuoto $c = 2.9979 \times 10^8$ m/s.

Questa relazione vale solo per temperature maggiori di 10 K circa. E' immediato verificare le seguenti importanti relazioni, valide per tale sistema

$$S = \frac{4}{3}\, a\, VT^3$$

$$U = a\, VT^4$$

$$p = \frac{1}{3}\frac{U}{V} = \frac{1}{3}\, a\, T^4$$

$$C_V = 4\, a\, VT^3 \quad .$$

E' anche possibile dimostrare, con i metodi della Termodinamica.

Quantistica che il numero di fotoni in una cavità di corpo nero di volume V ed alla temperatura T vale

$$n = \frac{a}{2,7\,k} VT^3 \quad .$$

Da ciò si deducono le seguenti relazioni

$$S = 3,6\ nk$$

$$U = 2,7\ nkT$$

$$\frac{pV}{kT} = 0,9\ n$$

$$C_V = 10,8\ nk \quad .$$

Infine, poichè ai fotoni si associa la velocità della luce c, ad ogni superficie di area unitaria all'interno delle cavità di corpo nero si associa un flusso di energia

$$J_U = \frac{1}{4}\ \frac{U}{V}\ c = \sigma T^4$$

ed un flusso di fotoni

$$J_n = \frac{1}{4}\ \frac{n}{V}\ c = \frac{\sigma}{2,7\,k}\ T^3 \quad .$$

Le precedenti relazioni si ricavano con i metodi della Termodinamica Quantistica e pertanto non vengono qui dimostrate. Se la cavità di corpo nero presenta un forellino di area A verso il vuoto, allora le quantità AJ_U e AJ_n rappresentano rispettivamente la quantità di energia ed il numero di fotoni emessi nell'unità di tempo attraverso il forellino. Logicamente in que

sto modo il gas di fotoni tende a raffreddarsi e le espressioni qui ricavate divengono soltanto una approssimazione. Infatti lo stato del gas di fotoni nella cavità, in tale situazione, non è più di equilibrio stabile.

Si consideri, infine, il sistema A qui definito in combinazione con un serbatoio R alla temperatura T_0. Si vuole calcolare l'energia disponibile Ω della radiazione di corpo nero (sistema A), in uno stato di equilibrio stabile alla temperatura T ed in combinazione paraciclica per A con il serbatoio a T_0. Utilizzando il Teorema 7 e la definizione di entropia, da cui segue che

$$\Omega = E - E_0 - T_0 (S - S_0) ,$$

risulta

$$\Omega = aVT^4 - aVT_0^4 - T_0 (\frac{4}{3} aVT^3 - \frac{4}{3} aVT_0^3) =$$

$$= aV (T^4 - \frac{4}{3} T_0 T^3 + \frac{1}{3} T_0^4) .$$

Analogamente a quanto visto sopra si può definire un flusso di energia disponibile $J_\Omega = \frac{1}{4}\frac{\Omega}{V} c$ e calcolare il rapporto

$$\frac{J_\Omega}{J_U} = 1 - \frac{4}{3}\frac{T_0}{T} + \frac{1}{3}\left(\frac{T_0}{T}\right)^4$$

che rappresenta la frazione del flusso di energia, emesso da un corpo nero, disponibile alla produzione di lavoro quando il sistema è in combinazione con un serbatoio a temperatura T_0.

Ad esempio, è pratica comune quella di approssimare la radiazione proveniente dal Sole sulla Terra (al di fuori della atmosfera) con la radiazione emessa da un corpo nero equivalente che emette lo stesso flusso di energia. L quantità di energia (media annuale) in arrivo all'esterno dell'atmosfera per unità di superficie nella unità di tempo è

$$I_o = 1368 \quad W/m^2 \quad .$$

Poichè la distanza media Terra-Sole è $R_o = 1.496 \times 10^{11}$ m e il raggio solare è $R_s = 6.96 \times 10^8$ m, soltanto la frazione $4\pi R_s^2/4\pi R_o^2 = 2.164 \times 10^{-5}$ della potenza emessa $J_\cup$ dell'unità di superficie solare raggiunge l'unità di superficie all'esterno dell'atmosfera terrestre. Dunque

$$J_\cup = I_o \left(\frac{R_o}{R_s}\right)^2 = 6.322 \times 10^7 \quad W/m^2$$

è il flusso di energia emesso dall'unità di superficie solare.
Il corpo nero equivalente ha quindi la temperatura T_s tale che $J_\cup = \sigma T_s^4$, ovvero

$$T_s = (J_\cup/\sigma)^{1/4} = 5779 \text{ K} \quad .$$

In un ambiente a 20°C ($T_o = 293$ la frazione del flusso di energia proveniente dal Sole che è disponibile alla produzione di lavoro risulta

$$\frac{J_\Omega}{J_\cup} = 1 - \frac{4}{3}\,\frac{293}{5779} + \frac{1}{3}\left(\frac{293}{5779}\right)^4 = 0.932 \quad .$$

Fluido incomprimibile ideale

Si dice fluido incomprimibile ideale un sistema semplice che presenta la seguente equazione di stato

$$v = \text{costante} \ .$$

Nella realtà v, per un fluido reale, dipende debolmente dalla temperatura ed ancora più debolmente dalla pressione. Ciò vale per solidi e liquidi.

Il fluido incomprimibile ideale approssima il comportamento grossolano di solidi e liquidi. Per un tale fluido risulta

$$\alpha = \kappa = 0$$

$$\frac{\alpha}{\kappa} = \text{finito}$$

$$c_p = c_v + \frac{\alpha}{\kappa} vT\alpha = c_v$$

$$\gamma = c_p/c_v = 1$$

e, essendo

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = v\,(p\kappa - T\alpha) = 0$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\,v\alpha = 0 \quad ,$$

risulta, integrando,

$$u = u(T)$$

$$s = s(T) \quad .$$

Così

$$c_p = c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \frac{du}{dT} = c_v(T) \quad .$$

I valori di c_p sono dati nella forma di correlazioni empiriche, oppure secondo i modelli della Termodinamica Quantistica, e si trovano nei manuali di chimica-fisica.

Le espressioni di ds, du, dh per il fluido incomprimibile ideale sono quindi

$$ds = c_p \frac{dT}{T}$$

$$du = c_v \, dT = c_p \, dT$$

$$dh = c_p \, dT + v \, dp \quad .$$

Si dice poi <u>fluido incomprimibile perfetto</u> quello con calore specifico costante per il quale le precedenti relazioni si possono integrare esplicitamente per ottenere

$$s - s_o = c_p \ln \frac{T}{T_o}$$

$$u - u_o = c_v (T - T_o)$$

$$h - h_o = c_p (T - T_o) + v (p - p_o) \quad .$$

Fluido di Van der Waals

Per ragioni storiche si accenna qui al <u>fluido ideale di Van der Waals</u> (1873) definito dall'equazione di stato

$$\left(p_w + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT_w$$

dove a e b sono costanti proprie di ciascuna sostanza. La giustificazione di tale equazione si trova nella teoria cinetica dei fluidi, nel modello di Van der Waals appunto. Il modello considera i fluidi come composti da sfere rigide (le molecole) dotate da volume proprio (dello stesso ordine di grandezza del parametro b, detto covolume) che si attraggono reciprocamente con una forza per unità di superficie dell'ordine di a/v^2, detta pressione di coesione. E possibile dimostrare che tale termine rappresenta una interazione attrattiva intermolecolare proporzionale alla densità molecolare attraverso la costante a.

Questa equazione di stato ha il pregio di rappresentare, anche se soltanto qualitativamente, gli stati monofase liquidi e vapore delle diverse sostanze ed anche di predire l'esistenza di stati monofase di equilibrio metastabile sotto la curva di saturazione, dove gli stati di equilibrio stabile sono bifase.

Prima di procedere si lascia come esercizio al lettore di verificare le seguenti espressioni valide per il fluido di Van der Waals:

$$ds = \frac{c_v}{u + \frac{a}{v}}\, du + \left(\frac{R}{v - b} - \frac{a}{v^2} \frac{c_v}{u + \frac{a}{v}} \right) dv = \frac{1}{T_W}\, du + \frac{P_W}{T_W}\, dv$$

$$\alpha = \frac{R v^2 (v - b)}{R T_W v^3 - 2\, a\, (v - b)^2}$$

$$\kappa = \frac{v^2 (v - b)^2}{R T_W v^3 - 2a\, (v - b)^2} \quad .$$

L'equazione di stato di Van der Waals rappresenta un modello della realtà e come tale va verificato per stabilirne il dominio di validità. Si vedrà che l'equazione fondamentale, ottenibile per integrazione di ds una volta nota l'espressione di c_v, non soddisfa i teoremi generali relativi alla stabilità dell'equilibrio. Dunque tale equazione non è propriamente un'equazione fondamentale e, di conseguenza, l'equazione di Van der Waals non è propriamente una equazione di stato, al punto che, per certi valori di u e v, pressione e temperatura non sono propriamente definiti (per questo motivo si è posto l'indice w).

Per verificare le condizioni di equilibrio e di stabilità, si considera il fluido di Van der Waals in combinazione con un serbatoio a T_0 e p_0.

Posto $\varphi = u - T_0 s + p_0 v$, perchè lo stato sia di equilibrio occorre che risulti $d\varphi \geq 0$ per ogni possibile variazione infinitesima e perchè lo stato sia di equilibrio stabile occorre che risulti $\Delta\varphi > 0$ per ogni possibile variazione di qualsiasi entità. Se quest'ultima condizione non è verificata, ma lo è la prima, allora, perchè lo stato sia di equilibrio metastabile, occorre che risulti $D\varphi > 0$ per ogni possibile variazione di piccola ampiezza, anche se per qualche variazione di grande ampiezza può essere $\Delta\varphi \leq 0$. Questa forma del criterio di metastabilità dell'equilibrio, non ricavata esplicitamente in precedenza, può essere derivata per esercizio dal lettore, come estensione del Teorema 18 agli altri tipi di equilibrio, in modo analogo a quanto

visto al Lemma 16.

Accettando la definizione secondo Van der Waals di temperatura e pressione (come appare nell'espressione di ds), e ponendo $T_w = T_o$ e $p_w = p_o$, risulta $d\varphi = 0$ per qualsiasi variazione. Dunque tutti gli stati rappresentati dall'equazione di Van der Waals sono stati di equilibrio. La stabilità alle piccole variazioni è verificata per $\kappa \geqslant 0$ (conseguenza del Teorema 22) ovvero per

$$p_w \geqslant \frac{a\,(v - 2b)}{v^3} \quad .$$

Nel piano p - v (Figura 4.11) i punti che stanno sotto la curva tratteggiata (equazione $pv^3 = a\,(v - 2b)$) rappresentano tutti gli <u>stati di equilibrio instabile.</u> Nello stesso piano sono tracciate le <u>isoterme di Van der Waals.</u> Sui punti della curva tratteggiata, le isoterme presentano pendenza nulla, infatti per tali punti risulta

$$\left(\frac{\partial p_w}{\partial v}\right)_{T_w} = 0 \quad .$$

Nel punto di massimo della curva risulta anche

$$\left(\frac{\partial^2 p_w}{\partial v^2}\right)_{T_w} = 0 \quad ,$$

ovvero l'isoterma presenta un flesso a tangente orizzontale e si è già visto che ciò caratterizza il <u>punto critico</u>. In tale punto risulta

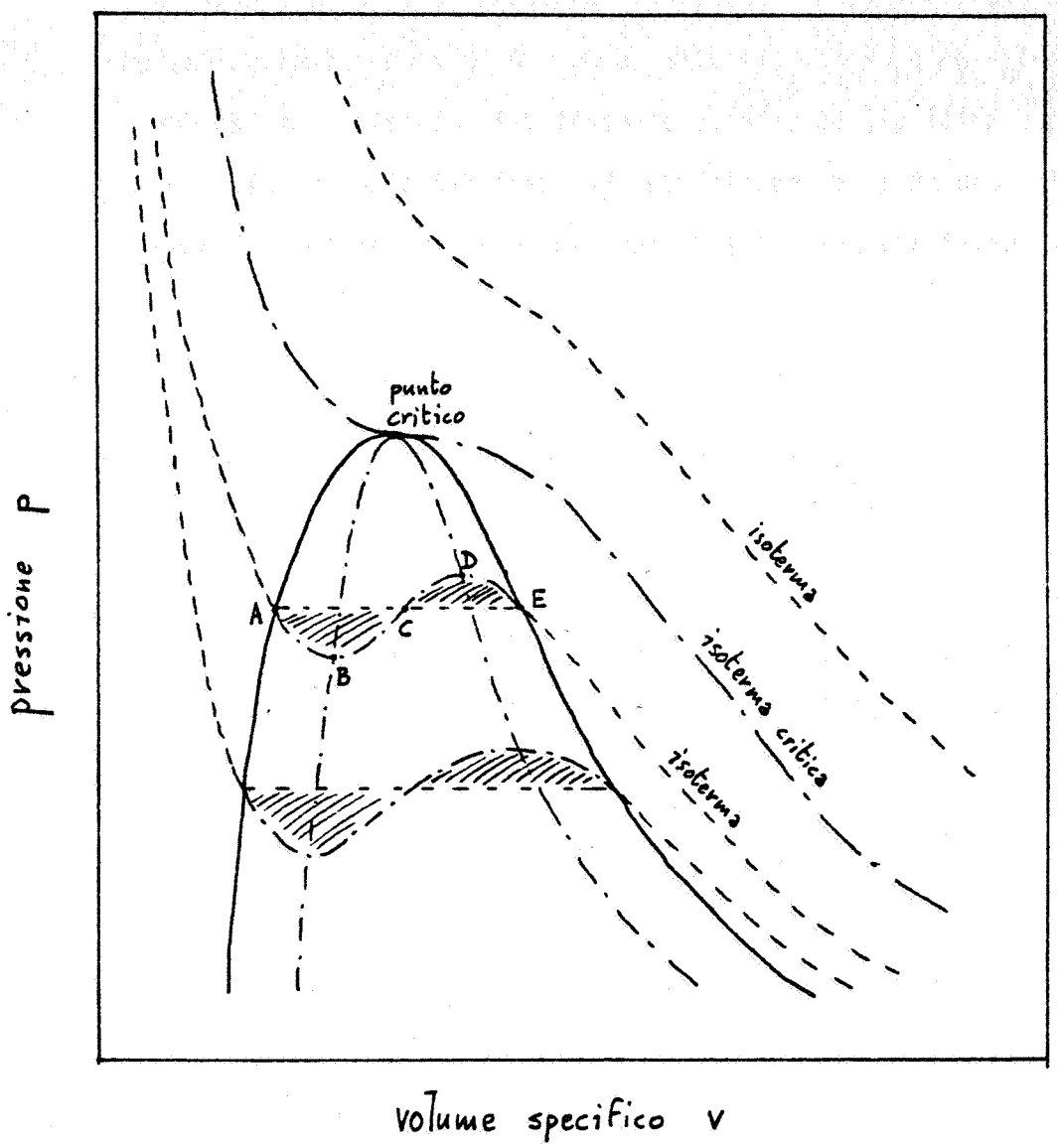


Figura 4.11 - Diagramma p-v per il fluido di van der Waals.

$$v_c = 3b \qquad p_c = \frac{a}{27\ b^2} \qquad T_c = \frac{8a}{27\ Rb} \quad .$$

Così, note le proprietà del punto critico per una sostanza, da queste relazioni si possono calcolare le costanti a e b per tale sostanza. L'equazione di stato può essere scritta anche in termini delle grandezze <u>ridotte</u> v_R, p_R e T_R:

$$\left(p_R + \frac{3}{v_R^2}\right)\left(v_R - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\ T_R \quad ,$$

equazione questa che rappresenta la <u>legge degli stati corrispondenti secondo Van der Waals</u>.

Risulta anche

$$\frac{p_c\ v_c}{R\ T_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

valore che non trova riscontro nella realtà per nessuna sostanza (i valori reali sono nell'intervallo 0.2 - 0.3). E' per questo motivo che si è affermata la validità <u>solo qualitativa</u> e non quantitativa di questa equazione di stato. Si deve tuttavia riconoscere che nel limite di v tendente all'infinito essa si riduce correttamente all'equazione del gas ideale.

Gli stati di coesistenza delle fasi liquido e vapore non sono previsti da tale equazione, che descrive soltanto stati monofase (pressione p_w e temperatura T_w sono infatti sempre variabili indipendentemente) di equilibrio stabile, metastabile ed instabile. Gli stati bifase liquido e vapore con temperature T_w fissata, sono rappresentati sul piano p-v da un segmento orizzontale a pressione

fissata (in accordo con la regola delle fasi). Deve poi risultare $g_\ell = g_v$ come già visto per gli stati bifase.

$$g_\ell = u_\ell - T s_\ell + p v_\ell = u_v - T s_v + p v_v = g_v \quad .$$

Secondo l'espressione di ds, integrata per $T_w = T$ fissata e p_w data l'equazione di stato, si ha

$$s_v - s_\ell = \frac{1}{T}(u_v - u_\ell) + R \ln \frac{v_v - b}{v_\ell - b} + \frac{a}{T}\left(\frac{1}{v_v} - \frac{1}{v_\ell}\right)$$

e la condizione di equilibrio stabile delle due fasi diviene

$$\left[RT \ln (v - b) + \frac{a}{v}\right]_{v=v_\ell}^{v=v_v} = p\,(v_v - v_\ell) \quad .$$

Questa relazione fissa in maniera implicita i punti della curva di saturazione. Infatti, fissato T_w è fissata un'isoterma e le equazioni di stato per liquido saturo e vapore saturo, insieme alla relazione appena ricavata, costituiscono un sistema di tre equazioni nelle tre incognite p, v_v, v_ℓ che sono così implicitamente determinate. Data la difficoltà di risoluzione di tale sistema di equazioni, conviene osservare che l'ultima relazione può anche scriversi come segue

$$\int_{v_\ell}^{v_v} p_w \, dv = p(v_v - v_\ell) \; .$$

Da questa espressione si ricava la <u>regola grafica di Maxwell</u> per tracciare il segmento orizzontale bifase AE (linea di Maxwell) sul pia

no p - v. Tale segmento deve tagliare le isoterme di Van der Waals lasciando aree uguali per le superfici ABCA e CDEC, ciò che è appunto espresso dalla relazione sopra.

Dall'unicità degli stati di equilibrio stabile a valori fissati di volume ed energia (per un sistema semplice monocomponente), segue che gli stati di equilibrio (stabile solo alle piccole variazioni) sui tratti AB e DE sono stati di equilibrio metastabile. Sebbene non quantitativamente, ciò si verifica effettivamente nella pratica.

I problemi più gravi, che sorgono quando si confrontano le previsioni dell'equazioni di Van der Waals nell'intorno dal punto critico con i risultati sperimentali, vengono qui di seguito soltanto brevemente accennati. Nell'intorno del punto critico ($p_R = 1$, $v_R = 1$, $T_R = 1$) l'equazione di stato può essere sviluppato in serie, per rendere

$$p_R - 1 = (T_R - 1)\left[4 - 6\,(v_R - 1) + 9\,(v_R - 1)^2\right] - \frac{3}{2}\,(v_R - 1)^3 \ldots$$

Questa equazione, quando risolta per determinare la forma delle curve di coesistenza delle fasi liquido e vapore nell'intorno del punto critico, non è in buon accordo con l'evidenza sperimentale. Inoltre, il coefficiente K ed il calore specifico c_p tendono all'infinito in maniera diversa da quella osservata sperimentalmente. Infine, il fatto più grave sta nella previsione di comportamento del calore specifico c_v.

Sperimentalmente tale valore tende all'infinito, nell'intorno del

punto critico, mentre l'equazione di Van der Waals prevede soltanto una discontinuità nel valore di c_v.
Numerose sono le equazioni di stato modificate, proposte nel tentativo di poter predire anche questi fatti sperimentali che l'equazione di Van der Waals non prevede. Tuttavia la complessità di tali nuove equazioni sale rapidamente, rendendole interessanti soprattutto per scopi specialistici che sono al di fuori degli scopi del presente volume.

Effetto Poynting. Pressione di vapore.

Si è spesso ripetuto che la condizione di eguaglianza delle pressioni all'equilibrio mutuamente stabile non è così generale come l'eguaglianza delle temperature e dei potenziali totali. In Figura 4.12 sono rappresentati tre casi nei quali può esistere la condizione di equilibrio mutuamente stabile fra un liquido ad un valore della pressione ed il suo vapore ad un valore diverso della pressione. Caso a), una membrana permeabile al solo componente 1 separa un sistema monocomponente bifase da un sistema multicomponente bifase (L = liquido, V = vapore, G = gas). Caso b), una superficie curva separa la fase liquido dalla fase vapore per effetto di capillarità. Caso c), un setto poroso separa dal suo vapore un liquido che non ne bagna le pareti.

Dunque, la pressione del vapore p_v in equilibrio con il liqui

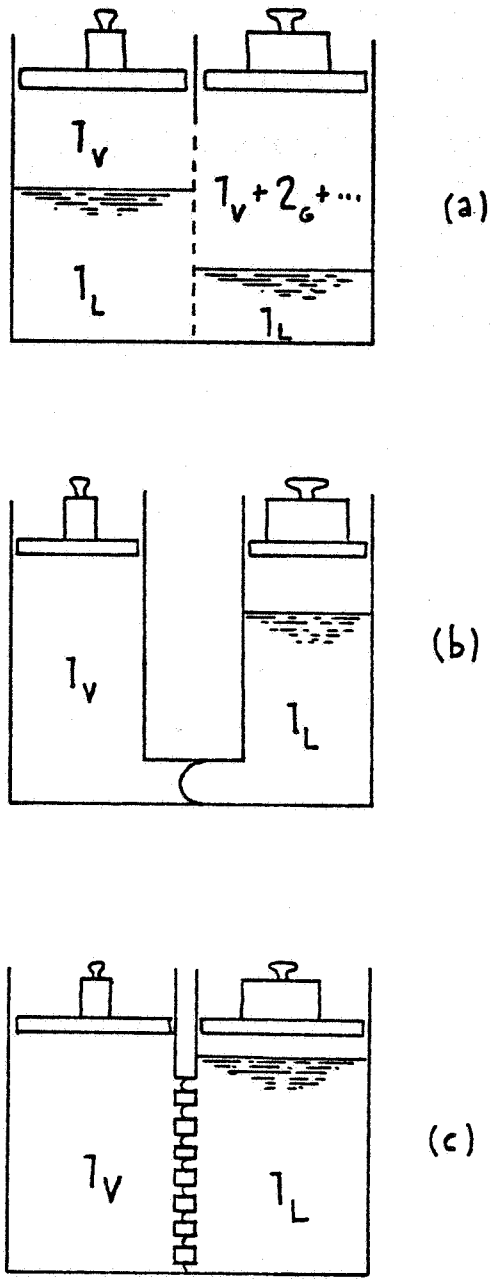


Fig. 4.12

do alla pressione p_L dipende non solo dalla temperatura T ma anche dalla pressione del liquido. Questa dipendenza, che ora si calcolerà in un caso ideale, è di piccola entità ed è nota come <u>effetto Poynting</u>. Si supponga che il vapore si comporti come un gas ideale ed il liquido come un fluido incomprimibile ideale (v_L = costante). La condizione di equilibrio mutuamente stabile è che risulti (a pari temperatura) $\mu_L = \mu_V$.

Si consideri ora lo stesso liquido in equilibrio mutuamente stabile con il suo vapore alla stessa temperatura ma in assenza degli effetti suddetti. Le quantità che si riferiscono a queste situazioni di riferimento saranno soprassegnate. In tal caso, all'equilibrio mutuamente stabile risulta

$$\mu_{\bar{L}} = \mu_{\bar{V}}$$

$$p_{\bar{L}} = p_{\bar{V}}$$

Ora, osservando che $(\partial\mu / \partial p)_T = v$,
si ha

$$\mu_L = \mu_{\bar{L}} + \int_{\bar{L}}^{L} v_L \, dp = \mu_{\bar{L}} + v_L \, (p_L - p_{\bar{L}})$$

$$\mu_V = \mu_{\bar{V}} + \int_{\bar{V}}^{V} v_V \, dp = \mu_{\bar{V}} + RT \ln \frac{p_V}{p_{\bar{V}}}$$

dove $p_{\bar{L}} = p_{\bar{V}}$ è una funzione della sola temperatura. Imponendo la condizione di equilibrio mutuamente stabile $\mu_L = \mu_V$, si ha (effet

to Poynting)

$$RT \ln \frac{p_V}{p_{\bar{V}}} = v_L (p_L - p_{\bar{L}}) \ .$$

Poichè in pratica la variazione da p_V e $p_{\bar{V}}$ è piccola, si può usare l'approssimazione $\ln x \cong x - 1$ e poi ricordare che si è scelto un vapore ideale ($p_V v_{\bar{V}} = RT$). Si ottiene

$$p_V \cong p_{\bar{V}} + \frac{v_L}{v_{\bar{V}}} (p_L - p_{\bar{V}}) \ .$$

Fissate una temperatura, i valori di $p_{\bar{V}} = p_{\bar{L}}$ e $v_{\bar{V}}$ si leggono sulle tabelle del vapore. Ad esempio, per acqua alla temperatura di 100°C si ha $v_L/v_{\bar{V}} = 0.000624$ e $p_{\bar{L}} = p_{\bar{V}} = 1$ atm, così, per avere $p_V = 1.01$ atm (ovvero un effetto Poynting del 1%), occorre che sia $p_L = 17$ atm. Concludendo si nota che se, come visto, la pressione del vapore p_V, dipende da T e, a rigore, anche da p_L, ovvero

$$p_V = p_V (T, p_L) \ ,$$

nella pratica l'effetto di dipendenza da p_L si trascura e si pone

$$p_V = p_V (T, p_L) = p_{\bar{V}} (T) = p_{\bar{V}} \ .$$

Tensione superficiale

Si consideri il sistema di Fig. 4.13 nel quale due sistemi semplici B e D sono contenuti nel volume totale V e separati da un terzo sistema C.

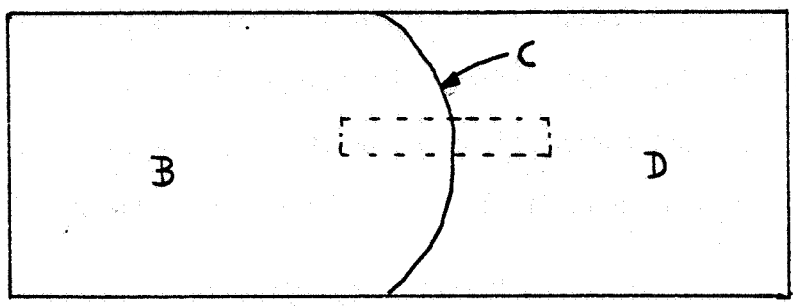


Fig. 4.13

Il sistema C è detto superficie ed ha come unico parametro esterno l'area A della sua superficie. Una superficie è dunque un sistema composto da materi con due soli gradi di libertà traslazionali che tuttavia si estende nello spazio tridimensionale. Le sue proprietà, negli stati di equilibrio stabile, dipendono solo dalla energia E , dalla quantità di materia n e dall'area A.
Inoltre, la descrizione della forma della superficie richiede di conoscere localmente i valori dei due raggi principali di curvatura r_1 e r_2 (se $r_1 = r_2 = r$ in ogni punto dello spazio, la superficie ha forma sferica). La Figura 4.14 rappresenta i raggi r_1 e r_2 che sono rispettivamente il più piccolo ed il più grande fra gli infiniti raggi di curvatura definibili localmente per una superficie. I raggi di curvatura hanno, per convenzione, lo stesso segno se i corrispondenti centri di curvatura si trovano nello stesso semispazio e segno opposto in caso contrario.
Si può dimostrare geometricamente che la variazione di volume dV di un semispazio (quello contenente i centri di curvatura dei raggi positivi di curvatura), corrispondente alla variazione dA di area della superficie, vale

$$dV = \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \, dA \quad ,$$

relazione valida localmente in generale e su tutta l'estensione della superficie solo se i raggi principali r_1 e r_2 sono gli stessi in ogni punto della superficie.

Si definisce ora la tensione superficiale σ della superficie

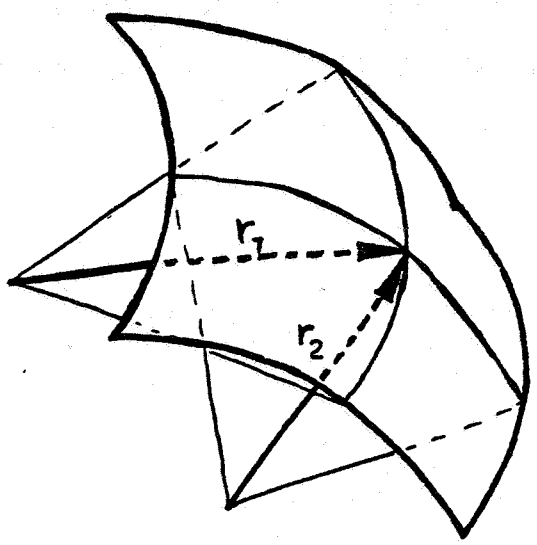


Fig. 4.14

in uno stato di equilibrio stabile come la forza generalizzata coniugata al parametro esterno A

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

Tutte le relazioni dei sistemi semplici possono essere estese alle superfici, semplicemente ostituendo la pressione p con la tensione superficiale cambiata di segno $-\sigma$ ed il volume V con l'area A.

Si applica ora la condizione necessaria per l'equilibrio stabile (Teorema 9) del sistema BCD di Figura 4.13, supponendo già verificate le condizioni di eguaglianza delle temperature ($T_B = T_C = T_D = T$) e dei potenziali totali ($\mu_B = \mu_C = \mu_D = \mu$). La condizione è che per qualsiasi variazione infinitesima risulti

$$(dS)_{E,n,V} = \frac{p_B}{T}\,dV_B + \frac{p_D}{T}\,dV_D - \frac{\sigma}{T}\,dA \leq 0 \quad .$$

Essendo $V = V_B + V_D$, per una tale variazione risulta $dV_D = -\,dV_B$ e la condizione diviene

$$(p_B - p_D)\,dV_B - \sigma\,dA \leq 0$$

e, per l'arbitrarietà del segno di dV_D, essa implica la condizione

$$p_B - p_D = \sigma\,\frac{dA}{dV_B} \quad .$$

Essendo i sistemi B, C, D in equilibrio stabile, le proprietà p_B, σ , p_D assumono valori uniformi all'interno dei rispettivi sistemi. La condizione implica che il valore di dA/dV_B deve essere

costante tutta la superficie, all'equilibrio mutuamente stabile. Utilizzando la relazione geometrica data, ciò implica che i raggi principali di curvatura devono essere costanti su tutta la superficie ed inoltre vale la relazione

$$p_B - p_D = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) .$$

Si deve notare che la presenza di un campo esterno (tipicamente quello gravitazionale) rende valida l'ultima relazione soltanto localmente, infatti in tal caso non si può concludere che i raggi r_1 e r_2 sono costanti su tutta la superficie.

Applicazione. Gocce di liquido e bolle di vapore

Come applicazione della teoria presentata sull'effetto Poynting e sulla tensione superficiale si considera qui il caso in cui una superficie separa del liquido dal suo vapore, la superficie essendo composta dalla stessa sostanza in uno stato bifase.

Si calcola dapprima la dipendenza di σ dalla temperatura T e la differenza di pressione $p' - p''$ fra i due semispazi liquido e vapore separati dalla superficie. Le relazioni di Gibbs-Duhem per le fasi ' e " e per la superficie sono

$$d\mu' = - s' \, dT + v' \, dp'$$

$$d\mu'' = - s'' \, dT + v'' \, dp''$$

$$d\mu = - s \, dT - a \, d\sigma$$

dove i simboli senza apici si riferiscono alla superficie e a è l'area specifica molare della superficie. Dalle prime due relazioni si ottiene

$$d\,(p' - p'') = \left(\frac{s'}{v'} - \frac{s''}{v''}\right) dT + \left(\frac{1}{v'} - \frac{1}{v''}\right) d\mu$$

ove si è già posto che per l'equilibrio mutuamente stabile dei tre sistemi risulta $\mu = \mu' = \mu''$. Risolvendo per $d\mu$, sostituendo nella terza relazione sopra ed, infine, risolvendo per $d\sigma$ si ottiene

$$d\sigma = -\left[\frac{s}{a} - \frac{(s'/v' - s''/v'')}{a\,(1/v' - 1/v'')}\right] dT - \frac{1}{a\,(1/v' - 1/v'')}\, d(p'-p'') .$$

Si consideri ora un sistema semplice ausiliario che abbia la stessa quantità di materia, la stessa composizion y e la stessa temperatura della superficie. Tale sistema semplice ausiliario è, dunque, in uno stato bifase con entropia specifica $s = y\,s' + (1 - y)\,s''$ e volume specifico $v = y\,v' + (1 - y)\,v''$. La precedente espressione diviene

$$d\sigma = -\frac{v}{a}\,\frac{s' - s''}{v' - v''}\, dT + \frac{v'\,v''}{a(v' - v'')}\, d\,(p' - p'') .$$

Infine, ricordando che

$$p' - p'' = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) ,$$

con raggi positivi se i centri di curvatura stanno dalla parte della fase ', si ha

$$\left(\frac{d\sigma}{\sigma}\right)_T = \frac{y' \cdot y''}{a\,(y'' - y')} \left(\frac{dr_1}{r_1^2} + \frac{dr_2}{r_2^2} \right)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{r_1, r_2} = - \frac{\frac{v}{a}\,\frac{s' - s''}{v' - v''}}{1 - \frac{v'\,v''}{a\,(v' - v'')} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)}$$

relazione, questa, analoga a quella di Clausius-Clapeyron per un sistema semplice bifase(si noti che ponendo, per l'analogia già vista, $p \rightarrow -\sigma$ e $v \rightarrow a$, si otterrebbe $d\sigma / dT = - (s' - s'')/(a' - a'')$, relazione che non tiene conto della forma della superficie). La quantità v/a è interpretabile come <u>spessore fittizio</u> della superficie. Per una superficie piana ($r_1 = r_2 = \infty$) che separa acqua liquida dal suo vapore, la tensione superficiale è data, con buona approssimazione, da

$$\sigma = 10^{-5} \times (7564 - 13.91\ t - 0.03\ t^2)$$

con $[\sigma]$ = N/m e $[t]$ = °C. Derivando rispetto a T, si ricava $d\sigma/dT = 10^{-5} \times (- 13.91 - 0.06\ t)$. Per $t = 65°C$, dalle tabelle del vapore si ottiene $s_{LV}/v_{LV} = 344\ N/m^2\ K$ e dalla relazione ricavata per $d\sigma/dT$ si ottiene, in questo esempio,

$$\frac{v}{a} = - \frac{d\sigma/dT}{s_{LV}/v_{LV}} = \frac{17.81 \times 10^{-5}}{344} = 5.2 \times 10^{-7}\ m = 0.52\ \mu m$$

Lo spessore fittizio della superficie è quindi molto piccolo.

Si considera ora l'effetto Poynting per una superficie sferica che separi un liquido dal suo vapore nell'approssimazione di considerare liquido e vapore come fluido e gas ideali. Si ha

$$RT \ln \frac{p_V}{p_{\bar{V}}} = v_L (p_L - p_{\bar{L}})$$

$$p_L - p_V = \frac{2\sigma}{r} \quad .$$

Usando l'approssimazione $p_{\bar{L}} = p_{\bar{V}} \cong p_V$, si ottiene

$$p_V = p_{\bar{V}} \cdot \exp\left(\frac{2\,\sigma\, v_L}{r\,R\,T}\right)$$

nota anche come <u>relazione di Kelvin - Helmholtz.</u>

Se il sistema è costituito da un capillare con una superficie tale da stabilire l'angolo θ (angolo di contatto) come in Figura 4.15, allora le condizioni di cui sopra sono sufficienti per lo equilibrio, ma non per l'equilibrio stabile, nel caso la superficie sia chiusa formare una sfera. Se r è positivo il centro è nella fase liquida e la sfera è detta goccia, se r è negativo il centro è nella fase vapore e la sfera è detta bolla. In presenza di effetti non trascurabili della gravità la terminologia è mantenuta ma la forma sferica è deformata come appare in Figura 4.16.
Si discuterà qui sul la stabilità di gocce e bolle sferiche inizialmente in uno stato di equilibrio per il quale sono soddisfatte le relazioni sopra ricavate. Per fare ciò si farà uso del Teorema di Le Châtelier-Braun applicato ad un sistema come in Figura 4.17, inizialmente in equilibrio mutuamente stabile con un serbatoio a pressione p e temperatura T.

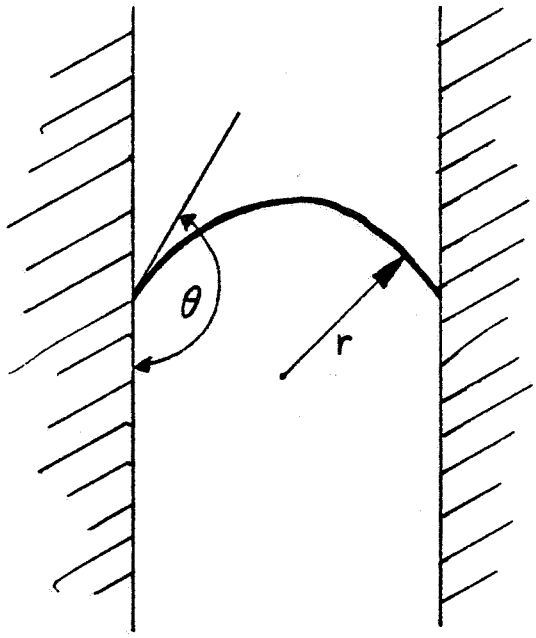


Fig. 4.15

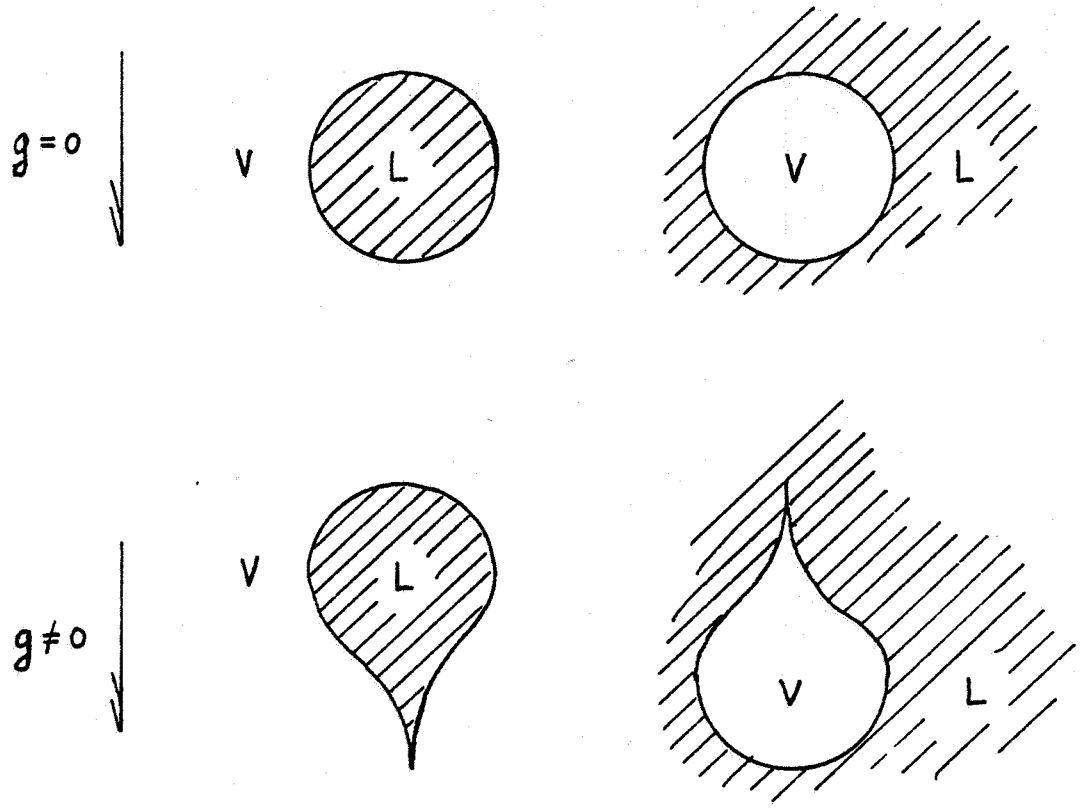


Fig. 4.76

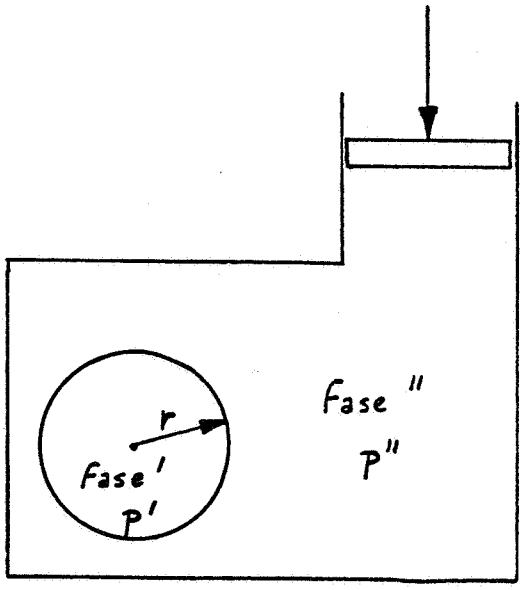


Fig. 4.17

Ad una variazione di volume dV a temperatura costante, imposta dall'esterno, corrisponde evaporazione (se $dV > 0$) o condensazione (se $dV < 0$), infatti risulta, come visto, $v_V > v_L$.
Al caso di evaporazione corrisponde $dr < 0$ sia per una goccia (fase ' = liquido, r positivo, la goccia diviene più piccola) sia per una bolla (fase ' = vapore, r negativo, la bolla diviene più grande).
Al caso di condensazione corrisponde $dr > 0$. Per la stabilità, il Teorema 22 richiede che risulti

$$\left(\frac{\partial p''}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p''}{\partial r}\right)_T \left(\frac{\partial r}{\partial V}\right)_T \leq 0 \quad .$$

Si è appena visto che in ogni caso risulta $(\partial r/\partial V)_T < 0$, dunque occorre che risulti

$$\left(\frac{\partial p''}{\partial r}\right)_T \geqslant 0 \quad .$$

Nel caso di goccia $(p'' = p_V)$, dalla relazione di Kelvin-Helmholtz, si ha

$$\left(\frac{\partial p''}{\partial r}\right)_T = \left(\frac{\partial p_V}{\partial r}\right)_T = -\frac{2\sigma v_L p_V}{r^2 RT} \exp\left(\frac{2\sigma v_L}{r RT}\right) < 0$$

e nel caso di bolla $(p'' = p_L = p_V + \frac{2\sigma}{r})$ si ha

$$\left(\frac{\partial p''}{\partial r}\right)_T = \left(\frac{\partial p_L}{\partial r}\right)_T = \left(\frac{\partial p_V}{\partial r}\right)_T - \frac{2\sigma}{r^2} < 0 \quad .$$

Dunque, in entrambi i casi, il criterio di stabilità è contraddet-

to.

Se la variazione imposta dall'esterno ha provocato evaporazione (o condensazione) il sistema reagisce accentuando la tendenza spontanea all'evaporazione (o condensazione), così una goccia (o bolla) tende a ridurre sempre più le proprie dimensioni fino a scomparire ed una bolla (o goccia) tende ad ingrossarsi sempre più fino ad occupare tutto il volume. Questo, ovviamente, se si è in grado di mantenere costante la temperatura. Se ciò non si verifica, il processo di evaporazione (o condensazione) tende ad abbassare (o alzare) la temperatura, per compensare la variazione di energia dovuta alla transizione di fase e ciò può creare una tendenza opposta a tale processo. In ogni caso l'esistenza ora vista di almeno una variazione che renda $\Delta S > o$ è sufficiente a stabilire che l'equilibrio di gocce e bolle è di tipo instabile.

Esperimenti sulla condensazione del vapore d'acqua per espansione isoterma mostrano che alla temperatura di circa 65°C, appena prima della condensazione il rapporto $p_V/p_{\bar{V}}$ vale circa 5.6. Subito dopo si osserva la formazione rapida di una nebbia di goccioline. E' interessante calcolare le dimensioni della prima goccia che diviene instabile nelle suddette condizioni. Risolvendo la relazione di Kelvin-Helmholtz per r si ha

$$r = \frac{2\sigma v_L}{p_{\bar{V}}\, v_{\bar{V}}\, \ln \frac{p_V}{p_{\bar{V}}}} = \frac{2 \times 0.0653}{25027 \times 6081 \times \ln 5.6} = 5 \times 10^{-10}\ \mathrm{m} = 5 \times 10^{-4}\ \mu\mathrm{m}\ ,$$

essendo $p_V v_V = RT$, $p_V (T \simeq 65°) = 0.247$ atm , $v_V/v_L = 6081$, $\sigma(t = 65°) = 0.065$ N/m . Il valore di r ottenuto è molto grossolanamente approssimato, soprattutto per aver usato per σ la correlazione valida per una superficie piana. Infatti si è visto che, per $r \rightarrow 0$, $(d\sigma/\sigma)_T$ diviene sempre più sensibile al valore del raggio di curvatura. Assumendo comunque questo valore per r , la goccia, di volume 5.24×10^{-28} m^3 e volume specifico 1.84×10^{-5} m^3/mole, contiene quindi 2.85×10^{-23} moli ovvero, moltiplicando per il numero di Avogadro, circa 17 molecole.

Per esercizio, si può apportare la correzione alla stima di σ integrando la relazione $(d\sigma/\sigma)_T$ già ottenuta e ponendo, arbitrariamente, $v_L/a = 10^{-10}$ m (ovvero ponendo lo spessore fittizio della superficie circa pari al raggio del volume "occupato" dalla singola molecola in fase liquida). Si ha

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{v_L\, v_V}{a\, v_{LV}}\, 2 \int_\infty^r \frac{dr}{r^2} = - \frac{2\, v_L\, v_V}{a\, v_{LV}\, r} \simeq - \frac{2 \times 10^{-10}}{r}$$

così che il valore effettivo di σ è minore di quello di una superficie piana e dunque il raggio della goccia è ancora più piccolo e corrisponde a 2-3 molecole soltanto. Ciò spiega, anche se molto grossolanamente, la formazione della nebbiolina molto dispersa che si osserva nei suddetti esperimenti e spiega l'importanza, in questo tipo di fenomeni, dell'effetto Poynting. Queste piccolissime gocce o bolle che divengono istabili sono anche dette nuclei di condensazione o di evaporazione.

CAPITOLO 5

SISTEMI SEMPLICI MULTICOMPONENTI

Introduzione

In questo Capitolo si studiano i sistemi semplici con più di un componente. Avendo già studiato i sistemi semplici monocomponenti, si cercherà, nella prima parte del Capitolo, di stabilire delle relazioni fra le proprietà del sistema multicomponente e le proprietà già note dei sistemi monocomponenti. Stabilite tali relazioni, e definiti opportuni casi ideali particolarmente semplici da studiare, si affrontano le condizioni di equilibrio stabile e si pone l'evidenza sugli effetti di importanza pratica che ne derivano. In tutto il Capitolo la condizione di eguaglianza dei potenziali totali, ricavate al Corollario 15, assume un ruolo dominante, mentre la pressione perde, per questi sistemi, il ruolo di grandezza apparentemente fondamentale che ha giocato nello studio dei sistemi monocomponenti.

Grandezze parziali

Sia Z una generica grandezza estensiva definita per un sistema semplice (energia, entropia, volume, energia libera di Gibbs, quantità totale di materia , capacità termiche a pressione e volume costante, etc). Si definisce grandezza parziale del componente ℓ , la quantità

$$z_\ell = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_\ell}\right)_{T,p,\underline{n}'}$$

Poichè nella definizione compaiono le proprietà T e p , z_ℓ è definita soltanto per gli stati di equilibrio stabile. Essendo una grandezza estensiva, Z dipende dai valori di n_1 , n_2 , ... , n_r , dunque, dalla definizione di z_ℓ , segue che

$$\left(d\,Z\right)_{T,p} = \sum_{i=1}^{r} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,\underline{n}'} dn_i = \sum_{i=1}^{r} z_i\, dn_i \quad .$$

La grandezza z_ℓ , per definizione, ha carattere intensivo o specifico a seconda della natura di Z , comunque il suo valore non dipende dal valore di $\underline{n}$. Segue che, all'interno di una fase del sistema semplice, i valori di T, p, z_i ed i valori di ogni altra grandezza intensiva o specifica, sono uniformi ed indipendenti dalla estensione della fase. E' dunque possibile pensare di aver composto la fase per aggiunte successive di quantità infinitesime di materia con gli stessi valori di T, p e z_i . La variazione totale di Z si otterrà integrando la relazione precedente, per ottenere

$$Z = \sum_{i=1}^{r} n_i\, z_i \quad .$$

Differenziando questa relazione a valori costanti di T e p , e confrontando con la relazione che la precede, risulta

$$\left(\sum_{i=1}^{r} n_i \, dz_i\right)_{T,p} = 0 \quad .$$

Per un sistema semplice composto da f fasi (indicate con gli indici α = a, b, ... , f), in uno stato di equilibrio stabile, i valori di T e p sono uguali per tutte le fasi, mentre i valori di z_i e n_i sono in generale diversi per fasi diverse. Risulta così

$$Z = Z_a + Z_b + \ldots + Z_f = \sum_{\alpha=a}^{f} \sum_{i=1}^{r} n_{\alpha i} \, z_{\alpha i} \quad .$$

E' evidente, infine, che la definizione di proprietà parziale può essere estesa ai sistemi non semplici ponendo

$$z_\ell = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_\ell}\right)_{T, F_j, \beta_j', \underline{n}'}$$

dove F_j sono le forze generalizzate coniugate ai parametri esterni estensivi e β_j' sono i parametri esterni intensivi.

Grandezze specifiche molari e all'unità di massa

Sia Z una generica grandezza estensiva definita per un sistema od una fase.

Si definisce grandezza specifica molare la quantità

$$z = \frac{Z}{n}$$

dove $n = n_1 + n_2 + \dots + n_r$ è la quantità totale di materia componente il sistema o la fase. Si intende che la quantità di materia sia misurata in numero di componenti elementari (molecole, atomi) oppure in multipli di tale numero. Come già visto, un'unità di misura di utilità pratica per tale numero è la mole, composta da 6.0232 x x 10^{23} (il numero di Avogadro) componenti elementari.
Nella pratica risulta spesso utile riferirsi a grandezze specifiche all'unità di massa, definite dalla relazione

$$z^* = \frac{Z}{m}$$

dove m è la massa del sistema o della fase. Per non appesantire la nomenclatura, nella pratica si preferisce spesso non usare simboli diversi per le due diverse grandezze specifiche e lasciare che il contesto renda chiaro di quale delle due si tratti.

E' utile ricavare la relazione che intercorre fra la generica grandezza specifica molare z e la corrispondente grandezza specifica all'unità di massa z^*.
L'origine della differenza fra z e z^*, relativi alle stesse grandezze Z, è che diversi componenti elementari hanno diversa massa. Si è già notato che la massa, nei casi di importanza pratica, si

differenzia di poco dalla massa a riposo. Occorre perciò specificare la massa a riposo M_ℓ corrispondente all'unità di misura della quantità dei componenti elementari di ciascun tipo ℓ. M_ℓ è detta <u>massa molecolare</u> (o atomica, se il componente elementare è un atomo) del componente ℓ-esimo.

Segue che la massa m del sistema (o della fase) composto da $n = n_1 + n_2 + \ldots + n_r$ moli, vale

$$m = n_1 M_1 + n_2 M_2 + \ldots + n_r M_r = \sum_{i=1}^{r} n_i M_i \quad .$$

Noti i valori delle masse molecolari M_i, la composizione del sistema può essere specificata assegnando per ciascun componente ℓ, i valori di n_ℓ o m_ℓ indifferentemente, in quanto vale la relazione

$$m_\ell = n_\ell M_\ell \quad .$$

Osservando che $z/z^* = m/n$, è immediato ricavare la relazione

$$\frac{z}{z^*} = \frac{m}{n} = \sum_i \frac{n_i}{n} M_i = \frac{1}{\sum_i \frac{m_i}{m} \frac{1}{M_i}}$$

dove le grandezze n_i/n e m_i/m sono oggetto della seguente definizione.

La quantità m/n è anche detta <u>massa molecolare fittizia</u> del sistema o della fase nello stato con la data composizione.

Frazione molare e frazione màssica

Si definisce frazione molare y_ℓ del componente ℓ-esimo di un sistema o di una fase, la quantità

$$y_\ell = \frac{n_\ell}{n}$$

dove $n = \sum_i n_i$.

Si definisce frazione massica x_ℓ del componente ℓ-esimo di un sistema o di una fase, la quantità

$$x_\ell = \frac{m_\ell}{m}$$

dove $m = \sum_i m_i$.

Dalle definizioni che precedono si vede che y_ℓ e x_ℓ sono esempi di grandezze specifiche ove si sia posto, rispettivamente, $Z = n_\ell$ e $Z = m_\ell$.

E' anche immediato dimostrare che la massa molecolare M_ℓ è uguale alla massa parziale del componente ℓ. Infatti, ricordando che

$m = \sum_i n_i M_i$, risulta

$$\left(\frac{\partial m}{\partial n_\ell}\right)_{T,P,\underline{n}'} = M_\ell \quad .$$

Per un sistema composto da f fasi (indice α = a, b, ... , f), ciascuna con quantità di materia

$$n_\alpha = \sum_i n_{i\alpha} \text{ e massa}$$

$$m_\alpha = \sum_i n_{i\alpha} M_i,$$ si definisce la <u>frazione molare della fase α</u>

$$y_\alpha = \frac{n_\alpha}{n}$$

e la <u>frazione massica della fase α</u>

$$x_\alpha = \frac{m_\alpha}{m}$$

dove n e m sono quantità di materia e massa dell'intero sistema

$$\left(n = \sum_\alpha n_\alpha \quad \text{e} \quad m = \sum_\alpha m_\alpha \right).$$

Relazioni utili per ricavare i valori di y_i da quelli di x_i e viceversa, noti i valori di M_i, sono

$$x_\ell = \frac{y_\ell M_\ell}{\sum_i y_i M_i}$$

$$y_\ell = \frac{x_\ell / M_\ell}{\sum_i x_i / M_i} .$$

Altre relazioni utili, ricavabili immediatamente dalle relazioni discusse precedentemente, sono

$$z = \sum_{i=1}^{r} y_i \, z_i$$

$$\left(\sum_i y_i \, dz_i \right)_{T,P} = 0 \quad .$$

Concentrazione e densità

Si definisce concentrazione c_ℓ del componente ℓ-esimo di un sistema semplice, la quantità

$$c_\ell = \frac{n_\ell}{V} = \frac{y_\ell}{v}$$

dove V è il volume del sistema e v il volume specifico molare.
Si definisce densità ρ del sistema semplice la quantità

$$\rho = \frac{1}{v^*} = \frac{m}{V} = \frac{\sum_i y_i M_i}{v} \quad .$$

Miscele e soluzioni

E' opportuno ricordare che in questo Capitolo si studiano gli stati di equilibrio stabile dei sistemi semplici multicomponenti.
Tali stati possono essere omogenei od eterogenei. Qui si considera

soltanto il caso di sistemi in stati eterogenei che possono essere considerati come composti da diversi sistemi semplici omogenei o fasi. Ciascuna fase di un tale sistema eterogeneo è dunque un sistema semplice multicomponente che si trova in uno stato omogeneo. Poichè gli stati considerati sono quelli di equilibrio stabile, le diverse fasi del sistema si trovano ciascuna in equilibrio stabile e tutte in equilibrio mutuamente stabile.

Una fase, di un sistema semplice multicomponente così definito, nella quale sono presenti quantità finite di almeno due componenti è detta miscela. Se sono permesse reazioni chimiche fra i componenti della miscela, la miscela si dice reattiva. Le miscele reattive sono l'oggetto di studio del Capitolo 7. Il presente Capitolo è dedicato allo studio dei sistemi multicomponenti non reattivi, le cui fasi componenti sono quindi miscele non reattive o soluzioni.

E' bene notare che esistono casi importanti di sistemi semplici multicomponenti in stati eterogenei che non possono essere considerati come composti da diversi sistemi semplici in stati omogenei bensì devono essere considerati come composti da diversi sistemi non semplici in stati omogenei. Esempi tipici sono le dispersioni colloidali e le sospensioni per le quali gli effetti di superficie devono essere considerati. Le fasi componenti, in questo caso, sono sistemi (non semplici) con più di un parametro esterno.

Un aspetto importante dello studio delle miscele è la ricerca di relazioni fra i valori delle proprietà parziali di ciascun componente della miscela ed i valori delle proprietà specifiche degli

stessi componenti, quando essi formano sistemi semplici monocomponenti. Infatti si è visto che, nota la composizione della miscela e note le proprietà parziali di tutti i componenti, è possibile risalire alle proprietà estensive della miscela. La ricerca delle suddette relazioni è l'obbiettivo della prima parte del presente Capitolo. Si definiscono poi miscele di tipo ideale che permettono la semplificazione delle relazioni e che spesso costituiscono un sufficiente approssimazione delle miscele reali. Infine si applicano le relazioni ottenute allo studio dei fenomeni principali e più significativi che esse permettono di chiarire.

Si usa chiamare solvente il componente di una soluzione che domina nella determinazione dello stato della soluzione. Gli altri componenti sono detti soluti. In una soluzione liquida di acqua e sale, l'acqua(liquida, se pura)è il solvente ed il sale (solido,se puro) è il soluto,in quanto è l'acqua a dominare nella determinazione del tipo di fase (liquido) della soluzione. Se il tipo di fase è lo stesso, in genere domina la specie presente in maggiore quantità. Se la quantità di solvente è molto maggiore di quella dei soluti, la soluzione si dice debole. Una soluzione si dice satura se essa si trova in equilibrio mutuamente stabile con un sistema semplice aperto formato dal solo soluto. Per solubilità di un soluto in un dato solvente, ad una data temperatura, si intende la frazione molare della corrispondente soluzione satura.

Sistema vuoto e pressione nulla

La pressione di un sistema semplice vuoto è nulla. Ciò segue dall'equazione di Eulero e dal fatto che energia ed entropia sono proprietà estensive ed il loro valore si annulla per una quantità nulla di materia, quale è quella di un sistema vuoto.
Ponendo $E = S = n_i = o$ nell'equazione di Eulero si ottiene $pV = o$ e, il volume non essendo necessariamente nullo, si ha $p = o$.

Potenziale chimico e proprietà parziali delle miscele

Il potenziale totale μ_i di un sistema semplice è detto potenziale chimico.

$$\mu_{ci} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,\underline{n}'} .$$

Quando non vi sia possibilità di confusione l'indice c viene omesso, infatti la distinzione fra potenziale totale e potenziale chimico di un componente appare chiara solo quando si considerino sistemi in campi esterni.
Le seguenti relazioni sono facilmente verificabili

$$\mu_{ci} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,\underline{n}'} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,\underline{n}'} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,S,\underline{n}'} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,\underline{n}'} .$$

Si dimostrerà invece il seguente Corollario di notevole importanza.

<u>L'energia libera di Gibbs parziale del componente ℓ coincide con il potenziale totale dello stesso componente per un sistema semplice, ovvero</u>

$$g_\ell = \left(\frac{\partial G}{\partial n_\ell}\right)_{T,p,\underline{n}'} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_\ell}\right)_{S,V,\underline{n}'} = \mu_\ell \quad .$$

Dalle relazioni che precedono segue infatti che

$$(dG)_{T,p} = \sum_{i=1}^{r} g_i \, dn_i \quad .$$

Ma, in occasione della definizione di G si era visto che, per un sistema semplice , risulta anche

$$(dG)_{T,p} = \sum_{i=1}^{r} \mu_i \, dn_i$$

e dunque

$$\sum_{i=1}^{r} (g_i - \mu_i) \, dn_i = 0 \quad .$$

Scegliendo una variazione di composizione a T e p costante e con $dn_\ell \neq 0$ e $dn_i = 0$ per ogni $i \neq \ell$, la tesi segue immediatamente.

Ricordando poi che, per un sistema semplice, valgono le relazioni

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_\ell}\right)_{p,T,\underline{n}} = g_\ell = \mu_\ell \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\underline{n}} = V \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\underline{n}} = -S$$

si ha, per il <u>volume parziale del componente ℓ</u>,

$$v_\ell = \left(\frac{\partial V}{\partial n_\ell}\right)_{p,T,\underline{n}'} = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial n_\ell}\right)_{T,p,\underline{n}'}\right]_{T,\underline{n}} = \left(\frac{\partial \mu_\ell}{\partial p}\right)_{T,\underline{n}} ,$$

per l'<u>entropia parziale del componente ℓ</u>

$$-s_\ell = \left(\frac{\partial S}{\partial n_\ell}\right)_{p,T,\underline{n}'} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_\ell}\right)_{T,p,\underline{n}'}\right]_{p,\underline{n}} = \left(\frac{\partial \mu_\ell}{\partial T}\right)_{p,\underline{n}}$$

e, ricordando che $\mu_\ell = g_\ell = h_\ell - Ts_\ell$, si ha, per l'<u>entalpia parziale del componente ℓ</u>,

$$h_\ell = \mu_\ell + Ts_\ell = \mu_\ell - T\left(\frac{\partial \mu_\ell}{\partial T}\right)_{p,\underline{n}} = -T^2\left(\frac{\partial \mu_\ell/T}{\partial T}\right)_{p,\underline{n}} .$$

Infine l'energia interna parziale del componente ℓ vale

$$u_\ell = h_\ell - pv_\ell = \mu_\ell - T\left(\frac{\partial \mu_\ell}{\partial T}\right)_{p,\underline{n}} - p\left(\frac{\partial \mu_\ell}{\partial p}\right)_{T,\underline{n}} .$$

Potenziale chimico e fugacità

Per un sistema semplice monocomponente, si è già vista l'espressione del potenziale chimico μ in funzione di temperatura e pressione

$$\mu = \mu_0 + \int_{T_0}^{T} c_p dT - T\int_{T_0}^{T} c_p \frac{dT}{T} + \int_{p_0}^{p} (1-T\alpha)v dp + T\int_{p_0}^{p} \alpha v \, dp .$$

Se il sistema è un gas ideale ($\alpha = 1/T$ e $v\alpha = v/T = R/p$) si ottiene

$$\mu(p, T) = b(T) + RT \ln p$$

dove in b (T) si sono raccolte tutte le costanti e le funzioni della sola temperatura.

Per altri tipi di sistemi l'espressione di μ è più complessa , ma può sempre essere scritta nella forma

$$\mu(p,T) = \beta(T) + RT \ln \pi(p,T)$$

dove in $\beta(T)$ si raccolgono le costanti e le funzioni della sola T ed il resto è posto uguale al secondo termine. Questa espressione definisce la funzione $\pi(p,T)$, detta <u>fugacità</u>, la quale tende a diventare indipendente da T ed uguale alla pressione p nel limite di $v \to \infty$ nel quale tutti i sistemi semplici si comportano come gas ideali ($\pi \to p$ e $\beta \to b$).

Pressione parziale

La pressione $p_{\ell\ell}$ di un sistema semplice monocomponente che abbia gli stessi valori di temperatura e potenziale chimico di una data miscela ($T_{\ell\ell} = T$ e $\mu_{\ell\ell} = \mu_\ell$), è detta pressione parziale del componente ℓ nella miscela. Si deve notare che questa non è una grandezza parziale nel senso precedentemente definito.
La pressione parziale di un componente in una miscela non è una grandezza misurabile direttamente sulla miscela; occorre adottare, come del resto anche per la sua definizione, un sistema monocomponente ausiliario (simboli con gli indici raddoppiati).

Un modo per visualizzare la definizione dei sistemi monocomponenti associati alla miscela è quello in Figura 5.1, dove la miscela (n,p,V,T) è in contatto, mediante membrane semipermeabili ciascuna ad un componente, con i sistemi monocomponenti ($n_{\ell\ell}$, $p_{\ell\ell}$, $V_{\ell\ell}$, T). La condizione $T_{\ell\ell} = T$ e $\mu_{\ell\ell} = \mu$ per ogni ℓ equivale alla condizione di equilibrio mutuamente stabile di ciascun sistema monocomponente con la miscela. Si vede anche che la pressione parziale $p_{\ell\ell}$ eguaglia la pressione che sussisterebbe qualora il solo componente ℓ fosse presente nel volume V ed in quantità n_ℓ, ciò che segue dalle condizioni di equilibrio stabile attraverso la membrana semimpermeabile $\ell\ell$, che in questo caso non ha alcun effetto. Nel caso di miscela di gas ideali si ha dunque

$$p_{\ell\ell} = \frac{n_\ell RT}{V}$$

dove p, T e n_ℓ assumono gli stessi valori che per la miscela.

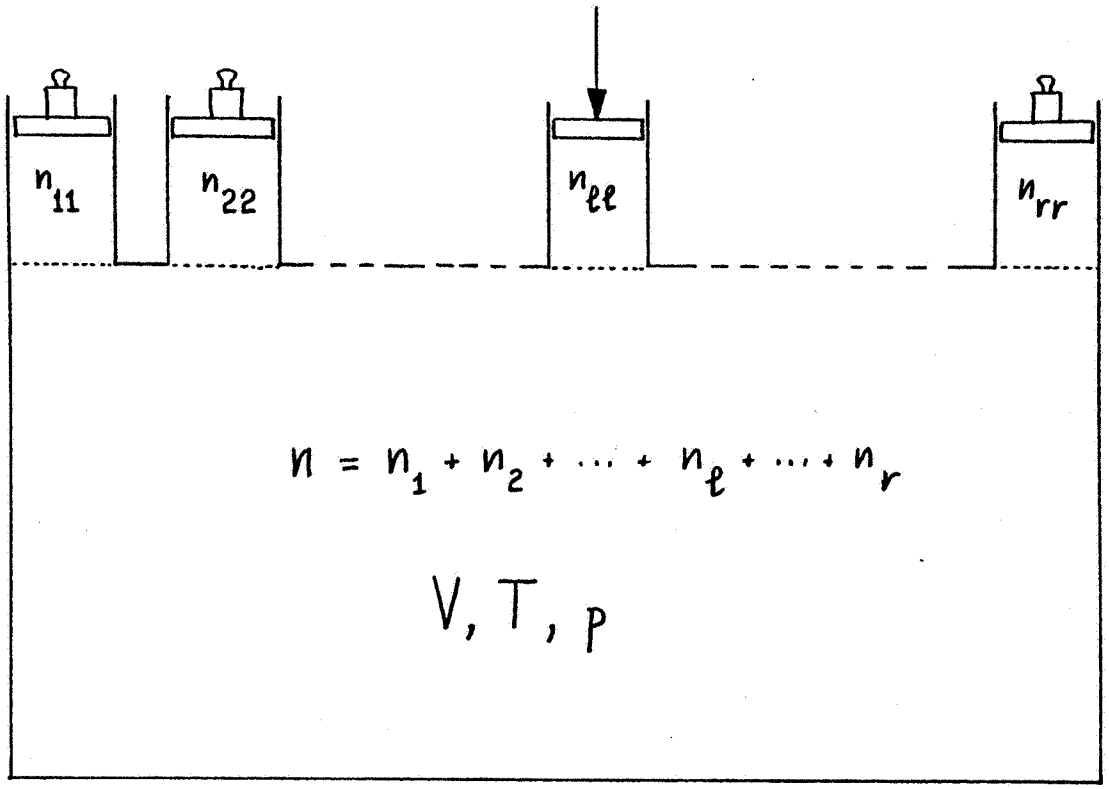


Fig. 5.1

Volume proprio

Il volume V_ℓ' di un sistema semplice monocomponente che abbia gli stessi valori di temperatura e pressione ($T_\ell' = T$ e $p_\ell' = p$) e composto dalla stessa quantità di materia del tipo ℓ ($n_\ell' = n_\ell$) di una data miscela, è detto volume proprio del componente ℓ nella miscela. Il volume proprio si distingue in generale dal volume parziale v_ℓ e dal volume $V_{\ell\ell}$ della Figura 5.3.
Non è una grandezza direttamente misurabile sulla miscela; occorre disporre di un sistema monocomponente ausiliario. I sistemi monocomponenti associati alla miscela da questa definizione sono visualizzati in Figura 5.2.Nel caso di miscela di gas ideali si ha, per le definizioni di gas ideale e di volume proprio,

$$V_\ell' = \frac{n_\ell \; RT}{p}$$

dove p, T e n_ℓ assumono gli stessi valori che per la miscela.

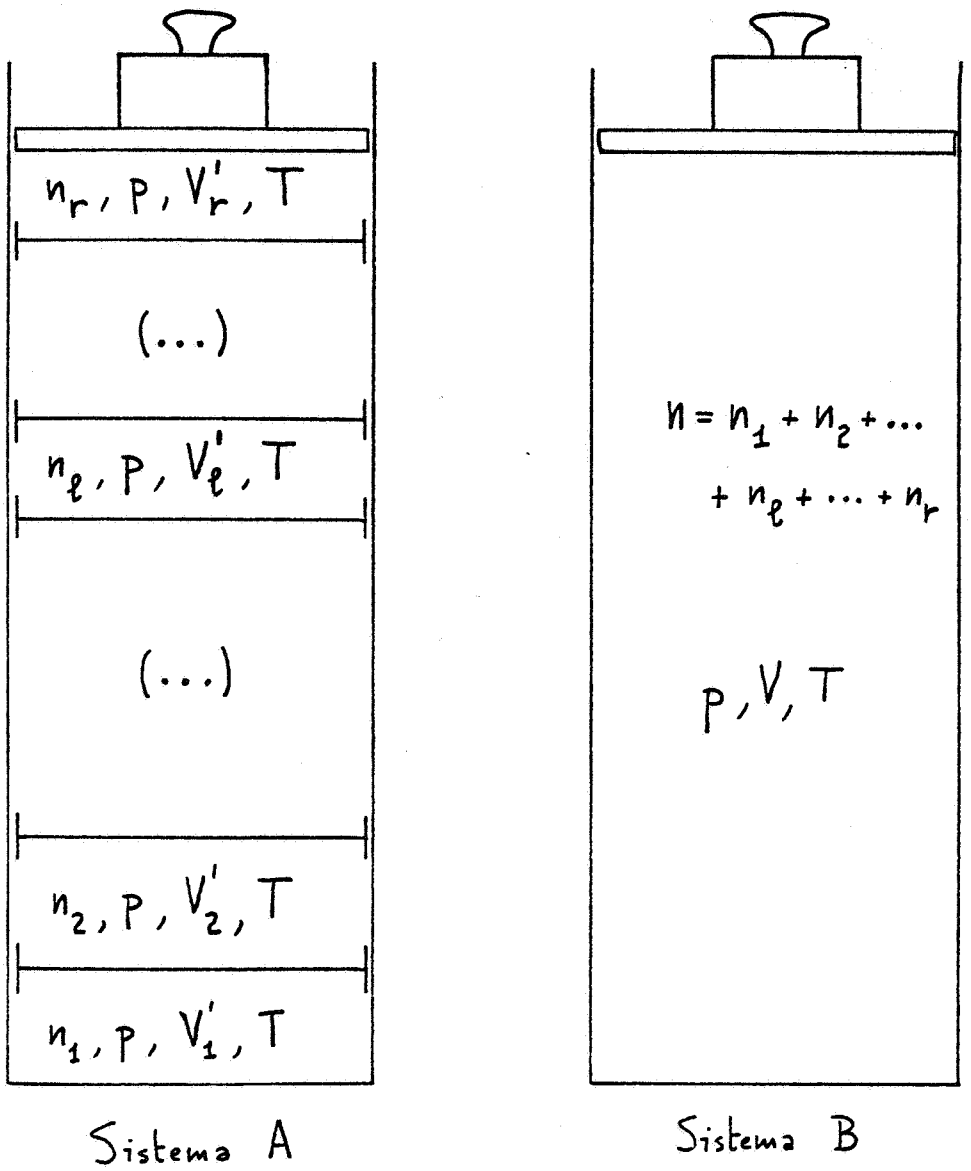

n_r, p, V'_r, T
(...)
n_ℓ, p, V'_ℓ, T
(...)
n_2, p, V'_2, T
n_1, p, V'_1, T
Sistema A
$n = n_1 + n_2 + \dots + n_\ell + \dots + n_r$
p, V, T
Sistema B

Fig. 5.2

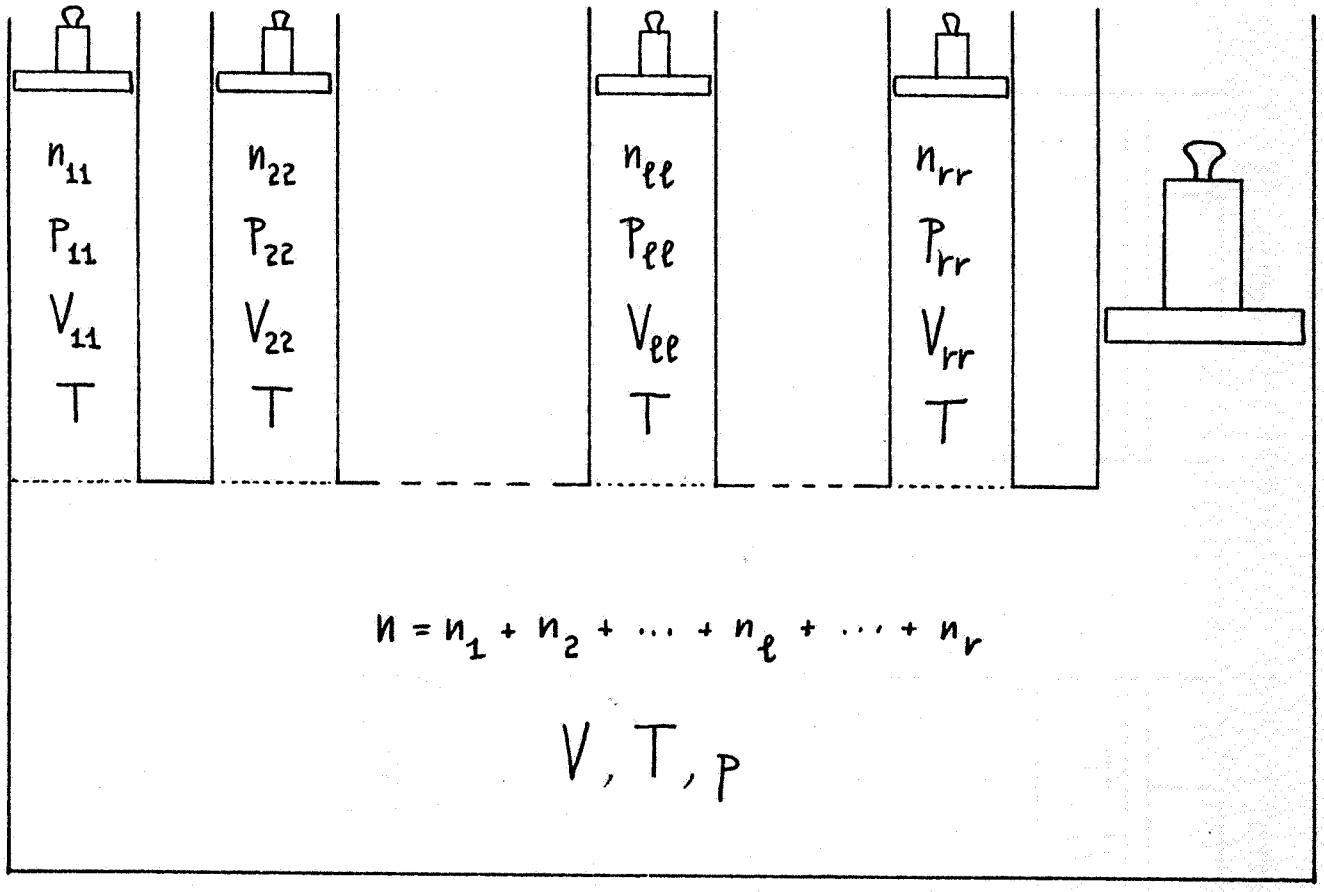

n_{11}
P_{11}
V_{11}
T
n_{22}
P_{22}
V_{22}
T
$n_{\ell\ell}$
$P_{\ell\ell}$
$V_{\ell\ell}$
T
n_{rr}
P_{rr}
V_{rr}
T
$n = n_1 + n_2 + \dots + n_\ell + \dots + n_r$
V, T, P

Fig. 5.3

Teorema di Gibbs-Dalton

Per una miscela di r componenti in equilibrio stabile, vale la seguente relazione (per ciascun componente ℓ)

$$\frac{Vdp}{n_\ell} = \frac{V_{\ell\ell}\ dp_{\ell\ell}}{n_{\ell\ell}}$$

dove p, V e n_ℓ si riferiscono alla miscela e $p_{\ell\ell}$, $V_{\ell\ell}$ e $n_{\ell\ell}$ si riferiscono al sistema monocomponente di Figura 5.3 (ovvero con stessa temperatura e potenziale chimico $\mu_{\ell\ell} = \mu_\ell$).

Dimostrazione. La miscela ed i sistemi semplici monocomponenti corrispondenti a ciascun componente (simboli con gli indici raddoppiati) sono tutti in equilibrio stabile: vale perciò l'equazione di Gibbs-Duliem (Teorema I7), per ciascuno di essi. Per la miscela risulta

$$S\ d\ T + \sum_{i=1}^{r} n_i\ d\mu_i - Vdp = o$$

e per ciascuno dei sistemi monocomponenti risulta

$$S_{\ell\ell}\ d\ T_{\ell\ell} + n_{\ell\ell}\ d\mu_{\ell\ell} - V_{\ell\ell}\ d\ p_{\ell\ell} = o \quad .$$

Le relazioni valgono per una variazione qualunque (fra stati adiacenti di equilibrio stabile). Si scelga una variazione tale che risulti

$dT = o$ e $d\mu_i = o$ per ogni $i \neq \ell$. Imponendo che sia $T_{\ell\ell} = T$ e $\mu_{\ell\ell} = \mu$, segue che $dT_{\ell\ell} = o$ e $d\mu_{\ell\ell} = d\mu_\ell$. Per queste variazioni risulta

$$n_\ell \, d\mu_\ell = V \, dp$$

$$n_{\ell\ell} \, d\mu_\ell = V_{\ell\ell} \, dp_{\ell\ell}$$

Eliminando $d\mu_\ell$ la tesi segue immediatamente.

<u>Commento</u>. Il Teorema può anche essere espresso mediante la relazione

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial p_{\ell\ell}}\right)_{T,\mu_{i\neq\ell}} = \frac{c_\ell}{c_{\ell\ell}}\right]_{T = T_{\ell\ell}\,,\,\mu_\ell = \mu_{\ell\ell}}$$

dove si è usata la definizione di concentrazione ($c_\ell = n_\ell / V$ e $c_{\ell\ell} = n_{\ell\ell} / V_{\ell\ell}$). Questa relazione indica un possibile esperimento per misurare il rapporto $c_\ell / c_{\ell\ell}$. La Figura 5.3 rappresenta la miscela in contatto con r sistemi semplici monocomponenti mediante membrane rigide (sopportano differenza di pressione) semipermeabili ciascuna ad un solo componente. La condizione di equilibrio mutuamente stabile è che risulti $T = T_{\ell\ell}$ e $\mu_\ell = \mu_{\ell\ell}$ per ciascun valore di ℓ . Si noti che la condizione di eguaglianza delle pressioni non è necessaria in questo caso, per la natura delle membra -

ne. Si supponga di variare la pressione $p_{\ell\ell}$ di una quantità piccolissima $dp_{\ell\ell}$. Raggiunto nuovamente l'equilibrio stabile con valori invariati di T e μ_i per ogni valore di $i \neq \ell$ (in generale sarà necessario uno scambio di calore per mantenere tale condizione), la pressione p della miscela sarà variata di dp. Il rapporto fra le due variazioni di pressione eguaglia $c_\ell / c_{\ell\ell}$.

Infine, come applicazione del Teorema di Gibbs-Dalton si dimostra il seguente Corollario:

Una miscela di gas ideali è un gas ideale.

Infatti, su supponga di formare la miscela con un sistema come quello in Figura 5.3, iniziando da un valore nullo della pressione nei sistemi monocomponenti ($V_{\ell\ell} \rightarrow \infty$), e perciò anche nella miscela. Si aumentino poi le pressioni $p_{\ell\ell}$ di tutti i sistemi monocomponenti fino a che la miscela raggiunga la pressione finale p, con l'avvertenza, durante tutto il processo, di mantenere i rapporti $c_\ell / c_{\ell\ell}$ e la temperatura costanti ai loro valori finali. Dal Teorema sopra dimostrato, per un tale processo, risulta

$$dp = \sum_i \frac{c_i}{c_{ii}} \, d\, p_{ii}$$

e, integrando da p = o al valore finale della pressione,

$$p = \sum_i \frac{c_i}{c_{ii}} \, p_{ii} \quad .$$

Ora, se i componenti dei sistemi monocomponenti sono gas ideali, risulta $p_{ii} = c_{ii}\ RT$ e, dunque, (si ricorda che $c_i = n_i/V$)

$$p = RT \sum_i c_i = \frac{RT}{V} \sum_i n_i = n\ \frac{RT}{V} \quad .$$

che è la tesi.

Miscela ideale o di Amagat-Leduc

Si dice miscela ideale o miscela di Amagat-Leduc una miscela tale che per tutti i suoi stati di equilibrio stabile il volume totale eguagli la somma dei volumi propri di ciascun componente, ovvero risulti

$$V = V_1' + V_2' + \ldots + V_r' = \sum_i V_i' \quad .$$

La miscela ideale è un sistema non esistente in natura, tuttavia tutte le miscele, in stati di temperatura sufficientemente elevata e di pressione sufficientemente ridotta (rispetto a temperatura e pressione critiche), tendono a presentare le stesse ceratteristiche della miscela ideale.

Si è già visto che una miscela di gas ideali è un gas ideale, ora si vedrà che tale miscela è anche una miscela ideale (regola di Amagat, 1870). Infatti

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{RT}{P} \sum_i n_i = \sum_i \frac{n_i\ RT}{P} = \sum_i V_i' \quad .$$

Si noti, poi, che anche una miscela di fluidi incomprimibili ideali è una miscela ideale. Inoltre, anche le soluzioni deboli di sostanze reali si comportano, con ottima approssimazione, quanto più la soluzione è debole, come le miscele ideali. Infatti, in tal caso risulta

$$V_1' \gg V_2', V_3', \dots, V_r' \quad e \quad V \simeq V_1' \quad .$$

Per una miscela ideale risulta

$$v = \frac{V}{n} = \sum_i \frac{V_i'}{n} = \sum_i \frac{n_i}{n} \; v_i' = \sum_i y_i \; v_i' \quad .$$

Dunque il volume proprio specifico v' eguaglia il volume parziale v .

Miscela di Gibbs-Dalton

Si dice miscela di Gibbs-Dalton una miscela tale che, per tutti i suoi stati di equilibrio stabile, la pressione eguagli la somma delle pressioni parziali di ciascun componente, ovvero risulti

$$p = p_{11} + p_{22} + \dots + p_{rr} = \sum_i p_{ii} \quad .$$

Dal teorema dimostrato in precedenza si vede che questa condizione è del tutto equivalente a porre $c_\ell / c_{\ell\ell} = 1$, ov

vero

$$\frac{V}{n_\ell} = \frac{V_{\ell\ell}}{n_{\ell\ell}} = v_{\ell\ell} \quad .$$

Ciò significa che un sistema monocomponente con quantità n_ℓ, temperatura T e pressione $p_{\ell\ell}$ occuperebbe lo stesso volume V che la miscela occupa alla pressione p. Ovvero, per una miscela di Gibbs-Dalton, la pressione p eguaglia la somma delle pressioni $p_{\ell\ell}$ che esisterebbero se i di - versi componenti occupassero da soli tutto il volume V. Ciò consente di interpretare questo particolare tipo di miscela come una nella quale ogni diverso componente non sente la presenza degli altri componenti. Si verifica sperimentalmente che ciò avviene nel limite di V tendente all'infinito per valori fissati della quantità di materia, ovvero a bassi valori della pressione ed alti valori della temperatura (rispetto ai valori del punto critico).

Si deve notare che una miscela di gas ideali è una miscela di Gibbs-Dalton. Infatti

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_i n_i \quad = \quad \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \sum_i p_{ii}$$

ed inoltre, solo per i gas ideali,

$$y_\ell = \frac{n_\ell}{n} = \frac{p_{\ell\ell}\ V/RT}{pV/RT} = \frac{p_{\ell\ell}}{p} \quad .$$

Per una miscela di Gibbs-Dalton si ha in generale

$$y_\ell = \frac{n_\ell}{n} = \frac{n_\ell}{V} v = \frac{v}{v_{\ell\ell}} ,$$

quindi

$$\frac{1}{v} = \sum_i \frac{1}{v_{ii}}$$

e, ricordando che l'energia libera di Gibbs parziale $g_\ell = \mu_\ell$ e

che $\mu_\ell = \mu_{\ell\ell} = g_{\ell\ell}$, si ha

$$\frac{g}{v} = \frac{G}{V} = \sum_i \frac{n_i \mu_i}{V} = \sum_i \frac{g_{ii}}{v_{ii}} .$$

Dall'equazione di Gibbs-Duhem per la miscela e per il sistema monocomponente, imponendo una variazione tale che risulti $d\mu_j = o$ per ogni valore di j, si ricava

$$\frac{S}{V} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mu_j} \quad e \quad \frac{S_{\ell\ell}}{V_{\ell\ell}} = \left(\frac{\partial p_{\ell\ell}}{\partial T}\right)_{\mu_{\ell\ell}}$$

quindi, ricordando che $p = \sum_i p_{ii}$, si ha (per ogni valore di j)

$$\frac{s}{v} = \frac{S}{V} = \sum_i \left(\frac{\partial p_{ii}}{\partial T}\right)_{\mu_j} = \sum_i \left(\frac{\partial p_{ii}}{\partial T}\right)_{\mu_{ii}} = \sum_i \frac{s_{ii}}{v_{ii}} =$$

$$= \sum_i \frac{s_{ii}}{v_{ii}}$$

essendo μ_{ii} l'unico potenziale chimico fra i μ_j che può influenzare il valore di p_{ii}.

Infine, ricordando la definizione di G, si ottengono le analoghe relazioni per l'energia U, l'entalpia H e le capacità termiche C_v e C_p.

Riassumendo, per una miscela di Gibbs-Dalton valgono le seguenti relazioni

$$y_i = \frac{v}{v_{ii}}$$

$$\frac{1}{v} = \sum_i \frac{1}{v_{ii}}$$

$$\frac{z}{v} = \sum_i \frac{z_{ii}}{v_{ii}}$$

$$z = \sum_i y_i \, z_{ii}$$

dove z sta per g, s, u, h, c_v, c_p. L'ultima relazione, confrontata con la $z = \sum_i y_i z_i$, significa che per le miscele di Gibbs-Dalton è possibile sostituire, sotto il segno di sommatoria, proprietà parziali z_ℓ della miscela con proprietà specifiche $z_{\ell\ell}$ di sistemi monocomponenti in equilibrio mutuamente stabile con la miscela (cf. Figura 5.3).

Ciò che conferma l'interpretazione già data di questo tipo di miscela.

Riassumendo. La miscela ideale (di Amagat-Leduc) è una valida approssimazione per tutte le soluzioni deboli, indipendentemente da natura, fase e stato della miscela. La miscela di Gibbs-Dalton è una valida approssimazione per miscele di ogni composizione ma con volume specifico sufficientemente grande, dunque tipicamente per la fase gassosa. Una miscela di gas ideali è insieme un gas ideale, una miscela ideale (di Amagat-Leduc) e una miscela di Gibbs-Dalton.

Entropia di miscelamento di gas ideali

Si considerino i sistemi A e B di Figura 5.2 ove i vari sottosistemi di A siano gas ideali. Allora B è una miscela di gas ideali. Essendo quindi una miscela di Gibbs-Dalton, risulta

$$\frac{1}{v_B} - \frac{1}{v_A} = \sum_i \frac{1}{v_{ii}(p_{ii}, T)} - \frac{1}{\sum_i y_i \, v_{ii}(p,T)}$$

$$z_B - z_A = \sum_i y_i \; z_{ii} \; (p_{ii}, T) - \sum_i y_i \; z_{ii} \; (p, T)$$

dove z sta per s, u, h, etc. Ma la miscela è anche una miscela ideale, dunque $v_A = v_B$. Inoltre, poichè per un gas ideale u ed h dipendono dalla sola temperatura, si ha $u_A = u_B$ e $h_A = h_B$.

L'entropia dipende invece dalla pressione, infatti

$$s_{ii} \; (p_{ii} \; T) - s_{ii} \; (p, T) = - \int_{p_0}^{p_{ii}} R \frac{dp}{p} + \int_{p_0}^{p} R \frac{dp}{p} =$$

$$= - R \ln \frac{p_{ii}}{p} = - R \ln y_i$$

e quindi

$$s_B - s_A = - R \sum_i y_i \ln y_i \geq 0 \quad .$$

La differenza $s_A - s_B$, sempre strettamente positiva se $y_i \neq 1$ per ogni i, è detta <u>entropia di miscelamento</u>, infatti il sistema A è ottenibile dal sistema B (nel caso di gas ideali) per eliminazione delle partizioni che separano i sottosistemi di B e successivo miscelamento spontanea dei gas, processo irreversibile possibile in quanto l'entropia aumenta ad energia, volume e quantità di materia costanti.

Può essere istruttivo per il lettore immaginare un processo reversibile adiabatico che realizzi il miscelamento dei sottosistemi di B mantenendo volume e quantità di materia costanti ma estraendo come lavoro la disponibilità adiabatica di B (si pensi, ad esempio, all'uso di membrane semipermeabili rigide e mobili).

Potenziale chimico e proprietà parziali delle miscele ideali

Per una miscela ideale (di Amagat-Leduc) con composizione $y_1, y_2, \ldots, y_r$ alla pressione p e temperatura T, vale la seguente espressione per il potenziale chimico

$$\mu_\ell(p, T, y_\ell) = \mu_{\ell\ell}(p, T) + RT \ln y_\ell$$

dove $\mu_{\ell\ell}(p,T)$ è il potenziale chimico del sistema monocomponente $\ell\ell$ con stessa pressione e temperatura della miscela (e dunque non in equilibrio mutamente stabile con essa, secondo la Figura 5.3).

Per dimostrare ciò si considerino i sistemi A e B di Figura 5.2.

Si procede a calcolare l'energia libera di Gibbs G_B in funzione delle proprietà di sottosistemi di A ed, infine,

si scrive G_B nella forma $G_B = \sum_i n_i \mu_i$.
Si scrive

$$G_B - G_A = G_B - G_{B_\infty} + G_{B_\infty} - G_{A_\infty} + G_{A_\infty} - G_A$$

dove A_∞ e B_∞ sono gli stati dei sistemi A e B, con temperatura T fissata al valore iniziale, nel limite di $V \to \infty$

(limite nel quale i sottosistemi di A si comportano come gas ideali e la miscela B si comporta come miscela di Gibbs-Dalton di gas ideali).
Poichè in tale limite $pV = nRT$ e i valori di n, R, T sono costanti, risulta $p \to o$.
Dalla definizione di energia libera di Gibbs risulta

$$dG = - SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

dunque

$$G_B - G_{B_\infty} = \int_o^p (dG)_{T,\underline{n}} = \int_o^p V\, dp$$

$$G_{A_\infty} - G_A = \int_p^o (dG)_{T,\underline{n}} = \int_p^o \left(\sum_i V_i'\right) dp$$

mentre

$$G_{B_\infty} - G_{A_\infty} = (H_{B_\infty} - H_{A_\infty}) - T\,(S_{B_\infty} - S_{A_\infty}) =$$

$$= RT \sum_i n_i \; y_i \quad .$$

Infatti, il processo B_∞ A_∞ corrisponde ad un miscelamento di gas ideali, per la quale si è appena visto che la variazione di entalpia è nulla mentre non lo è la variazione di entropia.

Finalmente

$$G_B - G_A = \int_0^p (V - \sum_i V_i') \, dp + RT \sum_i n_i \ln y_i \quad .$$

Per la miscela ideale, la funzione integranda è nulla e si ha

$$G_B = \sum_i n_i \, g_{ii} + RT \sum_i n_i \ln y_i = \sum_i n_i \, (\mu_{ii} + RT \ln y_i)$$

ciò che dimostra la tesi.

Ora, ricordando le relazioni già ricavate per le proprietà parziali di una miscela ed utilizzando la relazione qui dimostrata, si ha, per una miscela ideale,

$$v_\ell \, (p,T) = \left(\frac{\partial \mu_\ell}{\partial p}\right)_{T,\underline{n}} = v_{\ell\ell} \, (p,T)$$

$$s_\ell \, (p,T) = - \left(\frac{\partial \mu_\ell}{\partial T}\right)_{p,\underline{n}} = s_{\ell\ell} \, (p,T) - R \ln y_\ell$$

$$h_\ell (p,T) = -T^2 \left(\frac{\partial \mu_\ell / T}{\partial T}\right)_{p,\underline{n}} = h_{\ell\ell} (p, T)$$

$$u_\ell (p,T) = h_\ell - pv_\ell = u_{\ell\ell} (p,T) \quad .$$

Infine si osserva quanto segue. Per la definizione del sistema monocomponente $\ell\ell$ deve essere $\mu_\ell (p, T, y_\ell) = \mu_{\ell\ell} (p_{\ell\ell}, T)$. Sostituendo nella relazione sopra ricavata per μ_ℓ, si ha

$$\mu_{\ell\ell} (p_{\ell\ell}, T) - \mu_{\ell\ell} (p, T) = RT \ln y_\ell = RT \ln \frac{\pi_{\ell\ell}(p_{\ell\ell}, T)}{\pi_{\ell\ell}(p, T)}$$

dove l'ultima eguaglianza segue dalla definizione di fugacità π.
Si vede così che, per una miscela ideale, la frazione molare eguaglia il rapporto delle fugacità dei sistemi monocomponenti alle pressioni $p_{\ell\ell}$ e p

$$y_\ell = \frac{\pi_{\ell\ell}(p_{\ell\ell}, T)}{\pi_{\ell\ell}(p, T)} \quad .$$

Come già visto, per una miscela di gas ideali la relazione si riduce a $y_\ell = p_{\ell\ell}/p$.

Potenziale chimico e attività per le miscele non ideali

Per una miscela non ideale ($V \neq \sum_i V_i'$)

$$G_B = \sum_i n_i (\mu_{ii} + RT \ln y_i) + \int_0^p (V - \sum_i V_i') \, dp =$$

$$= \sum_i n_i \left[\mu_{ii} + RT \ln y_i + \int_0^p (v_i - v_i') \, dp \right] .$$

L'espressione di $\mu_\ell(p, T, y_\ell)$ che ne deriva

$$\mu_\ell(p, T, y_\ell) = \mu_{\ell\ell}(p, T) + RT \ln y_\ell + \int_0^p (v_\ell - v_\ell') \, dp$$

può sempre essere scritta come segue

$$\mu_\ell(p, T, y_\ell) = \mu_{\ell\ell}(p,T) + RT \ln a_\ell$$

dove la proprietà

$$a_\ell = y_\ell \exp\left(\frac{1}{RT} \int_0^p (v_\ell - v_\ell') \, dp \right) = a_\ell(y_\ell, p, T)$$

è detta <u>attività del componente ℓ</u> nella miscela. L'attività tende alla frazione molare al tendere della miscela al comportamento ideale. Il rapporto a_ℓ/y_ℓ, anche detto <u>coefficente di attività</u>, tende ovviamente all'unità nel caso ideale e misura appunto di quanto la situazione reale è discosta da quella ideale. Se la miscela è satura nel componente ℓ allora risulta $a_\ell = 1$, infatti la miscela satura si trova per definizione in equilibrio mutuamente stabile con un sistema aperto monocomponente nelle stesse condizioni di pressione e temperatura formato dal solo componente ℓ e quindi deve risultare

$$\mu_\ell(p, T, y_\ell) = \mu_{\ell\ell}(p, T).$$

Dalla definizione di pressione parziale, $\mu_\ell(p, T, y_\ell) = \mu_{\ell\ell}(p_{\ell\ell}, T)$, segue che

$$\mu_{\ell\ell}(p_{\ell\ell}, T) - \mu_{\ell\ell}(p, T) = RT \ln a_\ell \ .$$

Dunque, per una miscela qualsiasi, risulta valida la seguente relazione generale fra attività e fugacità di un componente

$$a_\ell(y_\ell, p, T) = \frac{\pi_{\ell\ell}(p_{\ell\ell}, T)}{\pi_{\ell\ell}(p, T)}$$

che, a valori fissati di p e T, lega il valore della frazione molare del componente nella miscela alla pressione parziale dello stesso componente.

Inoltre, dalle relazioni viste per v_ℓ, s_ℓ, h_ℓ, e u_ℓ, segue che

$$\left(\frac{\partial \ln a_\ell}{\partial T}\right)_{p,\underline{n}} = -\frac{1}{RT^2}\left[h_\ell(p,T) - h_{\ell\ell}(p, T)\right]$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_\ell}{\partial p}\right)_{T,\underline{n}} = \frac{1}{RT}\left[v_\ell(p, T) - v_{\ell\ell}(p, T)\right] \ .$$

Queste relazioni sono importanti perchè correlano le variazioni della attività a_ℓ con la pressione e la temperatura, alle quantità facilmente misurabili dette <u>entalpia di dissolvimento</u> $(h_\ell - h_{\ell\ell})$ e <u>volume di dissolvimento</u> $(v_\ell - v_{\ell\ell})$.

Entalpia e volume di dissolvimento

Si consideri la fig. 5.4.
La partizione, che separa la quantità dn_ℓ del componente ℓ puro dalla miscela con uguali valori di p e T, viene tolta e si suppone che la miscela con la nuova composizione abbia raggiunto un nuovo stato di equilibrio stabile con gli stessi valori di p e T.
Le variazioni di entalpia e volume fra stato iniziale e stato finale, a dissolvimento completato delle quantità dn_ℓ, valgono

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial n_\ell}\right)_{T,p} dn_\ell - dH_{\ell\ell} = (h_\ell - h_{\ell\ell})\, d\, n_\ell = - RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_\ell}{\partial T}\right)_{p,\underline{n}} dn_\ell$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_\ell}\right)_{T,p} dn_\ell - dV_{\ell\ell} = (v_\ell - v_{\ell\ell})\, dn_\ell = RT \left(\frac{\partial \ln a_\ell}{\partial p}\right)_{T,\underline{n}} dn_\ell$$

Queste due relazioni chiariscono il significato fisico delle quantità entalpia e volume di dissolvimento appena definite.
Come già visto, tali quantità sono nulle se la miscela è ideale.
Non è nulla invece l'entropia di dissolvimento dS neppure per una miscela ideale, infatti risulta

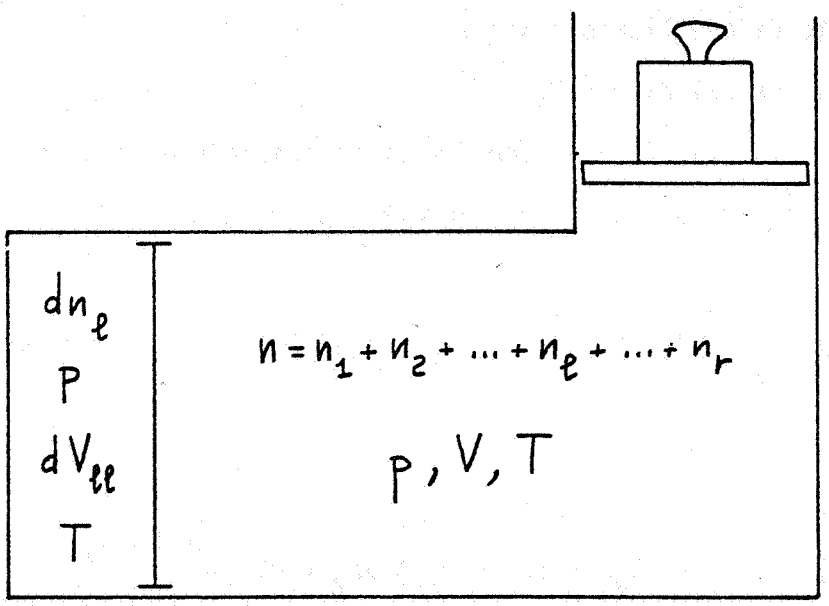


Fig. 5.4

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial n_\ell}\right)_{T,p} dn_\ell - dS_{\ell\ell} = (s_\ell - s_{\ell\ell})\, dn_\ell = - R \left[\ln a_\ell + \right.$$

$$\left. + \; T \left(\frac{\partial \ln a_\ell}{\partial T}\right)_{p,\underline{n}} \right] dn_\ell$$

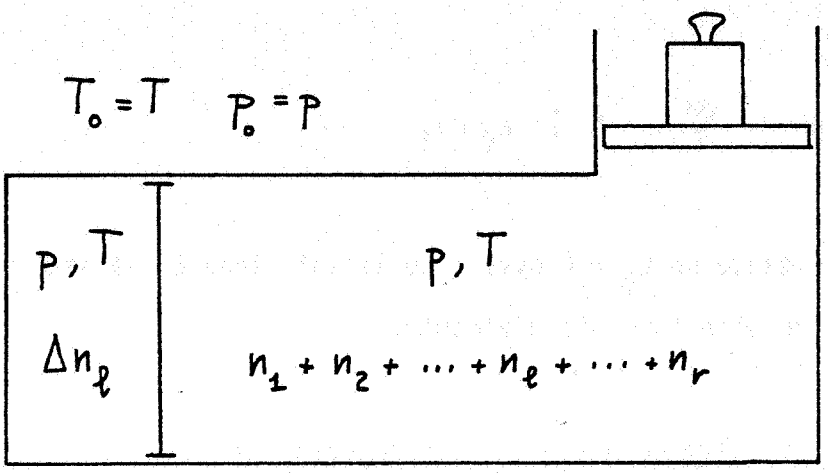
ovvero

$$dS = \frac{dH}{T} - R \ln a_\ell \, dn_\ell$$

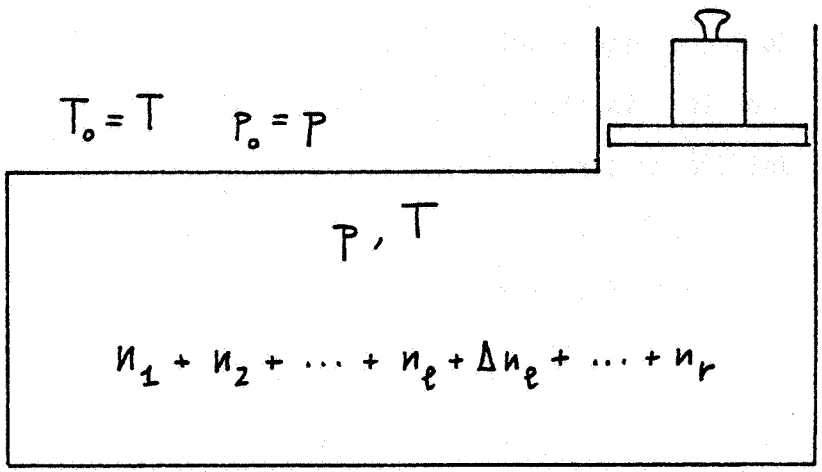
e $\ln a_\ell$ è nullo soltanto se $a_\ell = 1$ ovvero se la soluzione è già satura e dunque non avviene ulteriore dissolvimento.

Lavoro massimo di dissolvimento e minimo di separazione

Il sistema in Fig. 5.5 assume due stati A e B con valori fissati di pressione e temperatura. Mentre lo stato B è di equilibrio stabile, lo stato A non lo è, infatti i potenziali chimici dei due sottosistemi non sono uguali (a meno che la miscela non sia satura del componente ℓ). Si è già visto che se la miscela non è ideale il volume dei due stati A e B non è generalmente lo stesso. Secondo il Lemma 13, allora il lavoro scambiato nei pro-


$T_0 = T$
$p_0 = p$
p, T
Δn_ℓ
p, T
$n_1 + n_2 + \dots + n_\ell + \dots + n_r$

A


$T_0 = T$
$p_0 = p$
p, T
$n_1 + n_2 + \dots + n_\ell + \Delta n_\ell + \dots + n_r$

B

Fig. 5.5

cessi reversibili che abbiano come stato iniziale e finale gli stati A e B (dissolvimento) o B e A (separazione) eguaglia la variazione della funzione di disponibilità Φ. Si è già osservato che, se gli stati iniziali e finali hanno la stessa pressione $p = p_0$ e la stessa temperatura $T = T_0$ del serbatoio con il quale il sistema è in combinazione, allora $\Delta\Phi = (\Delta G)_{T_0,p_0}$ (infatti $\Delta\Phi = \Delta E - T_0\Delta S + p_0\Delta V$).

Ricordando che $G = \sum_i n_i \mu_i$, si ha

$$G_A = \sum_i n_i \mu_i (p, T, y_i^A) + \Delta n_\ell \mu_\ell (p, T)$$

$$G_B = \sum_i n_i \mu_i (p, T, y_i^B) + \Delta n_\ell \mu_\ell (p, T, y_\ell^B) \quad .$$

Essendo

$$\mu_i (p, T, y_i) = \mu_{ii} (p, T) + RT \ln a_i (p, T, y_i) \quad ,$$

si ha finalmente

$$\Phi_A - \Phi_B = G_A - G_B = \sum_i n_i RT \ln (a_i^A/a_i^B) - \Delta n_\ell RT \ln a_\ell^B \quad .$$

Poichè Φ assume il valore minimo allo stato di equilibrio stabile (si ha $\Phi_B < \Phi_A$), nel processo AB di dissolvimento l'ultima relazione fornisce il massimo lavoro estraibile dal sistema $W_{max}^{AB} = \Phi_A - \Phi_B$, mentre nel processo BA di separazione essa fornisce il minimo lavoro che occorre fornire al sistema $W_{min}^{BA} = \Phi_A - \Phi_B$

(negativo in quanto ricevuto dal sistema).

Nel caso di soluzione binaria debole ed ideale, si ha $a_1 = y$, $a_2 = 1 - y$, $y \ll 1$, $\ln(1-y) \simeq -y$ e quindi

$$\Phi_A - \Phi_B = n_1 RT \ln (y^A/y^B) + n_2 RT (y^B - y^A) - \Delta n_\ell RT \ln y_\ell^B$$

con $y_\ell = y$ se $\ell = 1$ (dissoluzione o separazione del soluto) oppure $y_\ell = 1 - y$ se $\ell = 2$ (del solvente).

Se, allo stato A, soluto 1 e solvente 2 sono completamente separati ($n_1 = o$, $a_2^A = 1$) ed allo stato B la soluzione è satura nel soluto ($a_1^B = 1$), risulta

$$\Phi_A - \Phi_B = -n_2 RT \ln a_2^B \simeq n_2 RT \ln y^B \simeq \Delta n_1 RT$$

essendo $y^B = \Delta n_1/(n_2 + \Delta n_1) \ll 1$ da cui $\Delta n_1 \ll n_2$ e quindi $y^B \simeq \Delta n_1/n_2$.

Come esempio si ponga 1 = NaCl, 2 = H_2O, $x^B = 0.035$

($y^B = (35/58.5)/(965/18 + 35/58.5) = 0.011$), $\Delta n_2 = 1000/18$ moli.

In questo caso il processo BA corrisponde alla desalinizzazione di circa 1 kg di acqua di mare. Se la quantità di acqua pura separata è trascurabile rispetto all'acqua marina del sistema nello stato A ($\Delta n_2 \ll n_2$) allora la frazione molare di sale può considerarsi inalterata nel processo ($y^A \simeq y^B$) e si ha

$$\Phi_A - \Phi_B = -\Delta n_2 RT \ln(1 - y^B) = \Delta n_2 RT y^B$$

e dunque il minimo lavoro di desalinizzazione è pari a circa 1.4 kJ alla temperatura di 10°C. Nel caso invece il sistema nello stato A sia acqua pura e sale puro separati ($n_2 = o$, $a_1^A = 1$, $n_1 \simeq y^B \Delta n_2$) risulta

$$\Phi_A - \Phi_B = \Delta n_2 RT y^B - n_1 RT \ln y^B \simeq \Delta n_2 RT y^B (1 - \ln y^B)$$

valore molto maggiore del caso precedente.

Pressione osmotica

Una miscela di un componente 1 ed altri componenti è in equilibrio mutuamente stabile attraverso una membrana permeabile al solo componente 1 con un sistema semplice monocomponente formato dal solo componente 1 (Fig. 5.6).
Per l'equilibrio è necessaria l'eguaglianza
dei potenziali chimici

$$\mu_{11}(p_{11}, T) = \mu_{11}(p, T) + RT \ln a_1(p, T, y_1)$$

dove si sono usate relazioni già viste più volte in precedenza. Osservando che

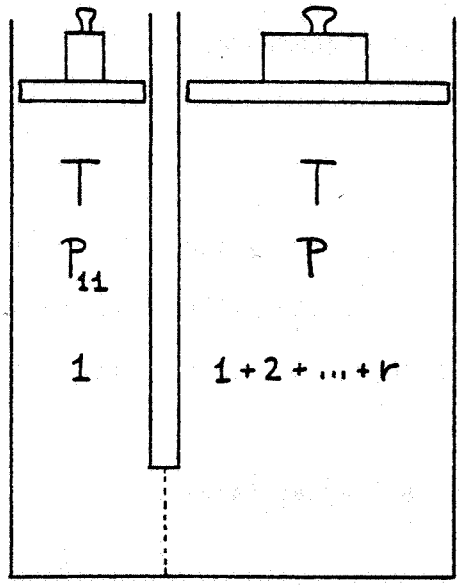


Fig. 5.6

$$\mu_{11}(p_{11},T) - \mu_{11}(p,T) = \int_p^{p_{11}} \left(\frac{\partial \mu_{11}}{\partial p}\right)_T dp = \int_p^{p_{11}} v_{11}\, dp$$

e ricordando la definizione di attività

$$RT \ln a_1 = RT \ln y_1 + \int_0^p (v_1 - v_1')\, dp \quad ,$$

la condizione di equilibrio diviene

$$\int_p^{p_{11}} v_{11}\, dp = RT \ln y_1 + \int_0^p (v_1 - v_1')\, dp \quad .$$

La differenza $\Delta p = p - p_{11}$ che ne risulta è detta <u>pressione osmotica</u> ed è interpretabile come la pressione necessaria per impedire il flusso, attraverso la membrana, del componente 1 nella miscela (si noti che la membrana deve poter sopportare tale differenza di pressione). Nel caso di soluzione ideale , $v_1 = v_1'$, il secondo integrale svanisce. Se poi la soluzione è debole ed il componente 1 è il solvente ed è assimilabile ad un liquido incomprimibile ideale, allora $y_1 \simeq 1$, $\ln y_1 \simeq y_1 - 1$ e v_{11} = cost. La pressione osmotica Δp in questo caso particolare è data dalla relazione

$$\Delta p = \frac{RT}{v_{11}} (1 - y_1) = \frac{RT}{v_{11}} \sum_{i=2}^{r} y_i$$

nota come <u>relazione di van't Hoff</u> (1885) formalmente simile all'equazione di stato di un gas ideale.

Si deve notare come la pressione osmotica Δp sia indipendente dalle proprietà dei soluti 2, 3, ... , r e sia di entità non trascurabile. Membrane semipermeabili e pressione osmotica giocano un ruolo di grande importanza nel metabolismo degli esseri vegetali ed animali. Come esempio si considera il tubo verticale in presenza di gravità di Fig. 5.7 contenente una miscela di due componenti 1 e 2 ed in contatto all'estremità inferiore, attraverso una membrana permeabile al solo componente 1, con il sistema monocomponente 1. La differenza di pressione Δp sulla membrana è data dalla pressione idrostatica del fluido nel tubo verticale, $\Delta p = \rho g h$.

Se la frazione molare y_2 è nulla, anche il sistema nel tubo è monocomponente e la condizione di equilibrio alla membrana richiede che sia $\Delta p = o$ e quindi $h = o$. Se invece $o < y_2 \ll 1$, allora Δp alla membrana eguaglia, all'equilibrio, la pressione osmotica

$$\Delta p = \rho g h = RT\, y_2/v_{11} = RT\, y_2\, \rho_{11}/M_1 \quad .$$

Nel caso il componente 1 sia acqua alla temperatura di 298K, ponendo $\rho \simeq \rho_{11}$ e $x_2 \simeq y_2\, M_2/M_1$, si ha

$$h \approx \frac{RT}{g\, M_2}\, x_2 \quad .$$

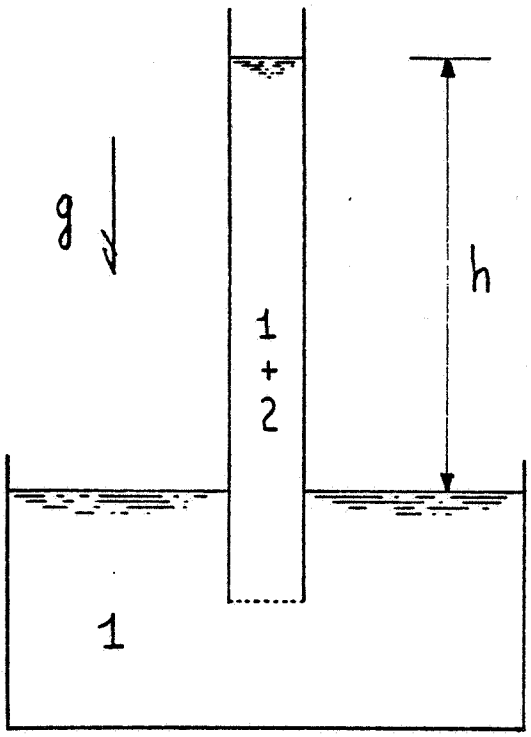


Fig. 5.7

Se il componente 2 è NaCl (M_2 = 58.5 gr/mole) e la frazione massica è x_2 = 0.001, l'altezza h risulta pari a circa 4.3m. Questo effetto,di entità tutt'altro che trascurabile, insieme con gli effetti di capillarità, permette di spiegare come i rami più alti di un albero possano ricevere le sostanze nutritive necessarie al loro metabolismo.

In Fig. 5.8, il sistema monocomponente e la miscela sono alla stessa pressione. E' perciò possibile, per quanto visto, che il componente 1 fluisca nella miscela.

Un tale processo è detto osmosi ed è quello che regola gli scambi di materia attraverso le membrane cellulari degli esseri viventi.

Il processo inverso è detto osmosi inversa ed è possibile se la pressione della miscela è posta ad un valore maggiore della pressione del sistema monocomponente sommata alla pressione osmotica.

Il processo di osmosi inversa può essere usato, ad esempio, per desalinizzare l'acqua marina. Se la differenza di pressione è appena superiore alla pressione osmotica, il lavoro utile necessario per separare Δn_2 di acqua vale

$$|W_u| = \Delta p \ \Delta V = \frac{RT}{v_2} y^B v_2 \Delta n_2 = \Delta n_2 \ RT \ y^B$$

ed eguaglia il minimo lavoro necessario per un tale processo, come visto più sopra.

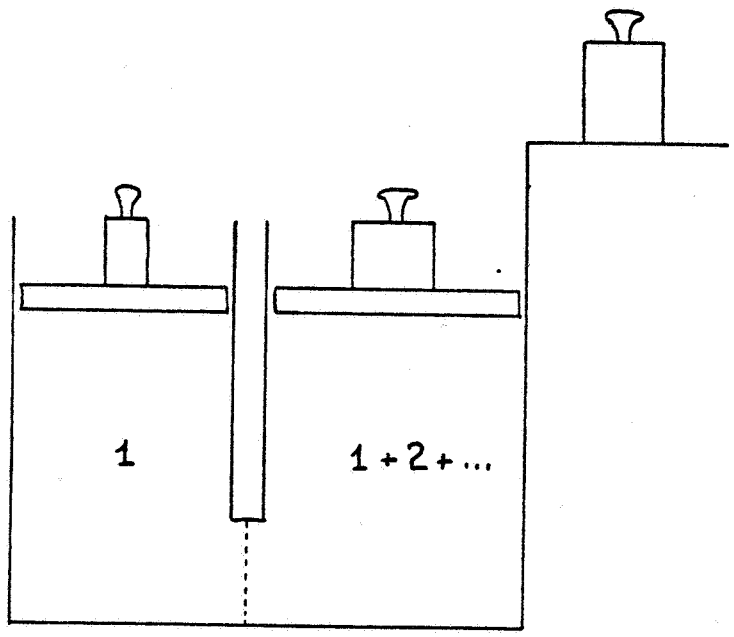


Fig. 5.8

Miscela di gas e un vapore condensabile.

Si considera la condizione di equilibrio mutuamente stabile di un liquido puro con il suo vapore in miscela con altri gas. La condizione di equilibrio dei tre sistemi di Figura 5.9 è che risulti

$$\mu_1^L (p, T) = \mu_1 (p, T, y_1) = \mu_1^V (p_{11}^V, T) \quad .$$

Se si trascura l'effetto Poynting della pressione del liquido sulla pressione del vapore, la condizione si riduce, ricordando la definizione di pressione parziale, a

$$p_{11}^V = p_1^V (T)$$

dove $p_1^V (T)$ è la pressione del sistema monocomponente in stato bifase della temperatura T, detta anche pressione di vapore del componente 1. Il caso in cui il componente 1 sia acqua ed il gas di miscela sia aria è di notevole interesse pratico ed è trattato a fine Capitolo come esempio di applicazione della teoria, sotto il titolo di aria umida.

Temperatura di ebollizione e di congelamento di una soluzione

Si ricava ora la condizione di equilibrio del sistema in Figura 5.10 genericamente composto da una miscela bifase di r componenti. Si impone l'eguaglianza di potenziali chimici del componente 1 nelle due fasi (si suppone inoltre fissata la pressione p).

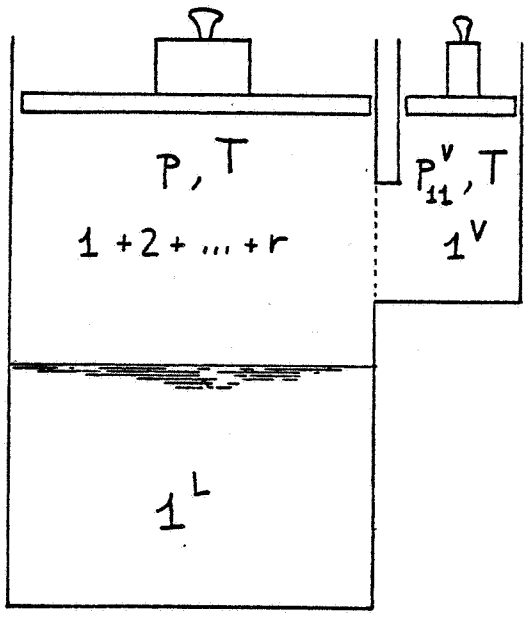


Fig. 5.9

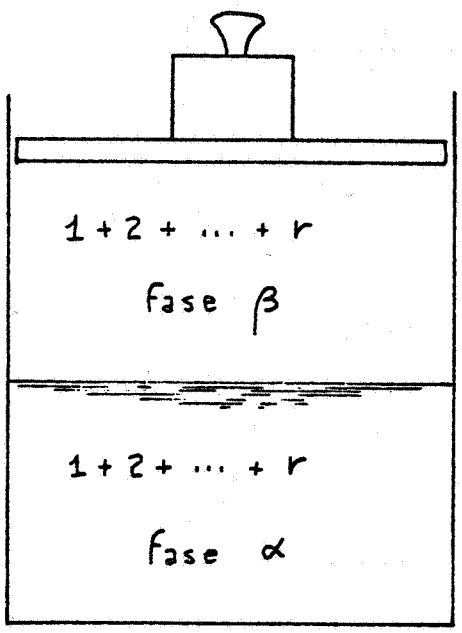


Fig. 5.10

$$\mu_{1\alpha}(T) = \mu_{11\alpha}(T) + RT \ln a_1 = \mu_{11\beta}(T) + RT \ln a_{1\beta} = \mu_{1\beta}(T) \quad .$$

Si noti che la regola delle fasi impone che la varianza sia $r + 2 - 2 = r$.

Fissata la pressione p è anche fissata la temperatura $T'(p)$ alla quale il sistema monocomponente 1 è in equilibrio bifase e quindi risulta

$$\mu_{11\alpha}(T') = \mu_{11\beta}(T') \quad .$$

Ricordando che $(\partial\mu/\partial T)_p = -s$ ed integrando fra T' e T, la condizione di equilibrio diviene

$$\ln(a_{1\alpha}/a_{1\beta}) = \frac{1}{RT}\int_{T'(p)}^{T} (s_{11\alpha} - s_{11\beta})_p \, dT$$

e relazioni analoghe valgono per gli altri componenti.

Differenziando tale relazione si ottiene

$$\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln(a_{1\alpha}/a_{1\beta})}\right)_p = \frac{1}{(s_{11\alpha} - s_{11\beta})_{p,T}/R - \ln(a_{1\alpha}/a_{1\beta})}$$

relazione che esprime la variazione logaritmica (o percentuale) di temperatura dello stato bifase che corrisponde ad una variazione logaritmica (o percentuale) del rapporto delle attività di un componente nelle due fasi.

Si consideri, ad esempio, il caso in cui il componente 1 sia il solvente si una soluzione debole liquida (fase $\alpha = L$) di soluti non solubili nella fase β (ad esempio, solido $\beta = S$ o vapore

$\beta = V$). Allora si ha $a_{1\beta} = y_{1\beta} = 1$, $a_1^L = y_1^L \simeq 1$, $\ln \gamma_1^L \simeq$ $\simeq y_1^L - 1 \simeq 0$, $d \ln y_1^L \simeq dy_1^L$ e risulta quindi

$$\left(\frac{\partial \ln T}{\partial y_1^L}\right)_p \simeq \frac{R}{(s_{11}^L - s_{11\beta})_{p,T}} \simeq - \frac{R}{s_{11L\beta}(p, T'(p))} .$$

Osservando poi che $dy_1^L = - d\left(\sum_{i=2}^{r} y_i^L\right)$, si ricava l'espressione della variazione della temperatura dello stato bifase per la soluzione debole, corrispondente ad una variazione a pressione costante delle frazioni molari dei soluti

$$dT = T \left(\frac{\partial \ln T}{\partial y_1^L}\right)_p dy_1^L \simeq \frac{RT}{s_{11L\beta}} d\left(\sum_{i=2}^{r} y_i^L\right) =$$

$$= \frac{RT^2}{h_{11L\beta}} d\left(\sum_{i=2}^{r} y_i^L\right)$$

ove si è ricordato che $h_{\alpha\beta} = T s_{\alpha\beta}$.

Questa relazione è di notevole importanza qualora si desideri misurare sperimentalmente la massa molecolare di soluto, oppure il valore $h_{11L\beta}$ del solvente. Metodi sperimentali basati su questa relazione sono detti metodi <u>ebullioscopico</u> o <u>crioscopico</u> per i motivi che vengono chiariti di seguito.

Se β è la fase solida, essendo $h_{LS} = h_S - h_L < 0$, in corrispondenza di un aumento della frazione molare dei soluti si ha un abbassamento della temperatura di congelamento della soluzione. Se β è la fase vapore, essendo $h_{LV} = h_V - h_L > 0$, in corrispondenza di un aumento della frazione molare dei soluti si ha un innalzamento della temperatura di ebolizione della soluzione. Ad esempio, per l'acqua a 100°C e 1 atm, $RT^2/h_{LV} \simeq 28$°C; così, dissolvendo 120 g di NaCl (M = 58.5 g /mole) in 1 kg di H_2O (M = 18 g /mole), si porta la frazione molare del soluto da zero a

$$y_2 = \frac{x_2/M_2}{x_1/M_1 + x_2/M_2} = \frac{20/58.5}{980/18 + 20/58.5} = 0.0356$$

e la temperatura di ebollizione sale da 100°C a circa 101°C.

Legge di Raoult della pressione di vapore

Si supponga ora fissata la temperatura T e si riscriva la condizione di eguaglianza dei potenziali chimici del componente 1

$$\mu_{1\alpha}(p) = \mu_{11\alpha}(p) + RT \ln a_{1\alpha} = \mu_{11\beta}(p) + RT \ln a_{1\beta} =$$
$$= \mu_{1\beta}(p).$$

Fissata la temperatura è anche fissata la pressione $p'(T) = p_1^V(T)$ alla quale il sistema monocomponente 1 è in equilibrio bifase e quindi risulta

$$\mu_{11\alpha}(p') = \mu_{11\beta}(p') \quad .$$

Ricordando che $(\partial\mu/\partial p)_T = v$ ed integrando fra p' e p, la condizione di equilibrio diviene

$$\ln(a_{1\alpha}/a_{1\beta}) = \frac{1}{RT} \int_{p'(T)}^{p} (v_{11\beta} - v_{11\alpha})\, dp$$

e relazione analoghe valgono per gli altri componenti.

Differenziando a temperatura T costante rispetto a p si ottiene

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \ln(a_{1\alpha}/a_{1\beta})}\right)_T = \frac{RT}{v_{11\beta} - v_{11\alpha}}$$

relazione che esprime la variazione di pressione dello stato bifase che corrisponde ad una variazione logaritmica (o percentuale) del rapporto delle attività di un componente nelle due fasi.

Si consideri, ad esempio, il caso in cui il componente 1 sia il solvente di una soluzione ideale liquida (α = L) di soluti volatili in equilibrio con una miscela di gas e vapori (β = V) idea

li.

In tal caso, $v_{11}^{V} \gg v_{11}^{L}$ e $v_{11}^{V} = RT/p$. Sostituendo nell'integrale più sopra, si ottiene

$$\ln(a_1^L/a_1^V) \simeq \ln(p/p'(T)) \ .$$

Inoltre risulta $p'(T) = p_1^V(T)$, $a_1^L = y_1^L$, $a_1^V = y_1^V = p_{11}^V/p$ e quindi la condizione diviene

$$p_{11}^V = y_1^L \ p_1^V(T)$$

relazione nota come <u>legge di Raoult</u> (1886) e valida in generale solo quando sono valide le ipotesi adottate ovvero per una soluzione liquida ideale in equilibrio con una miscela ideale di gas e vapori ideali. Tale situazione ideale costituisce una buona approssimazione del comportamento di una soluzione liquida reale soltanto nel caso in cui risulti $y_1^L \rightarrow 1$, ovvero nel caso in cui il componente 1 sia il solvente di una soluzione debole.

Legge di Henry

Le espressioni dei potenziali chimici del componente 1 di una miscela nelle fasi α e β si possono scrivere nel seguente modo, utilizzando le definizioni di attività a , fugacità π e pressione parziale p_{11}.

$$\mu_{1\alpha}(p, T, y_{1\alpha}) = \mu_{11\alpha}(p, T) + RT \ln a_{1\alpha}(y_{1\alpha}, p, T)$$

$$\mu_{1\beta}(p, T, y_{1\beta}) = \mu_{11\beta}(p_{11\beta}, T) = \beta_{11\beta}(T) + RT \ln \pi_{11}(p_{11\beta}, T)$$

L'eguaglianza $\mu_{1\alpha} = \mu_{1\beta}$ è una delle condizioni necessarie per l'equilibrio bifase della miscela

$$\pi_{11}(p_{11\beta}, T) = a_{1\alpha}(y_{1\alpha}, p, T) \exp\left[\frac{\mu_{11\alpha}(p, T) - \beta_{11\beta}(T)}{RT}\right].$$

Tale relazione è del tipo $f(p_{11\beta}, y_{1\alpha}, p, T) = 0$ ed è indipendente dalle proprietà degli altri componenti la miscela.

Nel caso la fase β sia vapore ($\beta = V$) e si comporti come un gas ideale ($\pi_{11} \rightarrow p_{11}^V$) e la fase α sia liquida ($\alpha = L$) e si comporti da soluzione ideale ($a_{1\alpha} \rightarrow y_{1\alpha}$), la condizione diviene

$$p_{11}^V = y_1^L f_1^H(p, T)$$

relazione nota come legge di Henry(1803), dove f_H è la funzione esponenziale sopra ricavata.

La legge di Henry vale dunque solo per una soluzione liquida i

deale e quindi, nella pratica, per le soluzioni reali deboli. In una tale soluzione il componente 1 può essere sia il solvente ($y_1^L \rightarrow 1$) sia il soluto ($y_1^L \rightarrow 0$). Nel primo caso è facile dimostrare che $f_1^H = p_1^V(T)$ e quindi la legge di Henry si riduce alla legge di Raoult. Nel secondo caso invece la funzione f_1^H non è generalmente uguale a $p_1^V(T)$, ciò che si verifica soltanto nel raro caso di soluzioni reali non necessariamente deboli che si comportano da soluzioni ideali a tutte le possibili composizioni.

La Figura 5.11 rappresenta il tipico andamento della relazione $f(p_{11}^V, y_1^L, p, T) = 0$ su di un piano a p e T fissati per una soluzione reale.
Nei due limiti $y_1^L \rightarrow 0$ e $y_1^L \rightarrow 1$ il comportamento è bene approssimato dalle leggi di Henry e di Raoult.

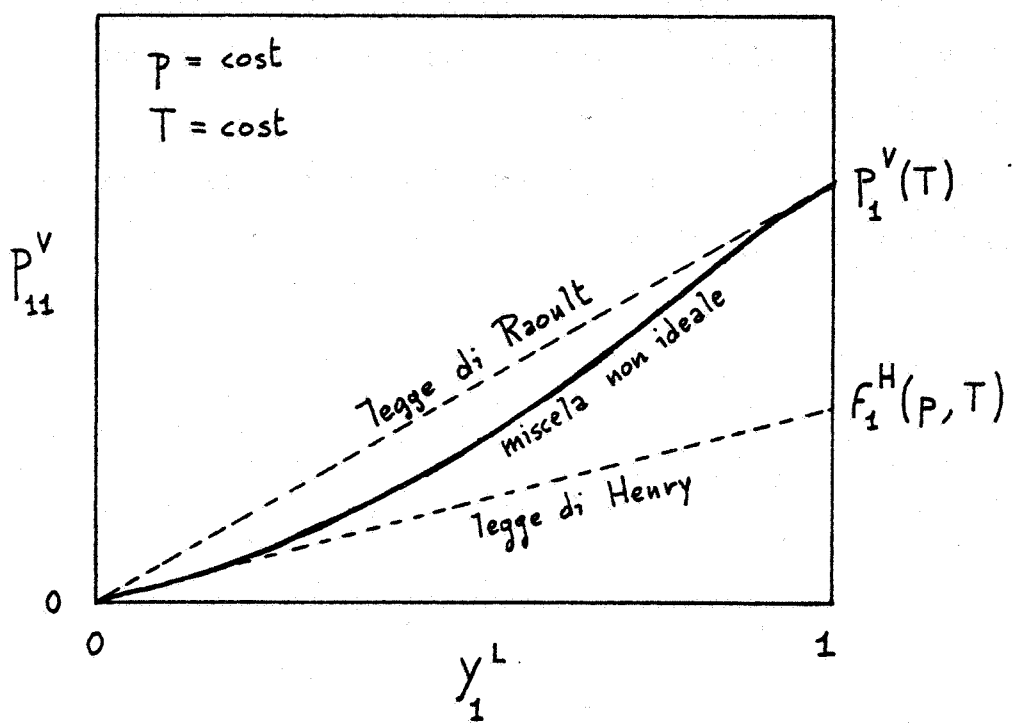

p = cost
T = cost
P_{11}^{V}
$P_1^V(T)$
legge di Raoult
miscela non ideale
$f_1^H(p,T)$
legge di Henry
0
0
1
y_1^L

Fig. 5.11

Relazione di Duhem-Margules

Dalla relazione di Gibbs-Duhem

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i \, d\mu_i = 0$$

segue che per variazioni a p e T costanti si ha

$$\left(\sum_i n_i \, d\mu_i\right)_{p,T} = 0 \quad .$$

S consideri due miscele degli stessi componenti in due fasi diverse α e β in equilibrio mutuamente stabile alla temperatura T ed alla pressione p. I potenziali chimici dei diversi componenti devono soddisfare le condizioni

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} \quad .$$

Ad una variazione $dy_{i\alpha}$ della composizione della fase α corrisponde una variazione dei potenziali chimici del componente i-esimo nelle due fasi pari a

$$(d\mu_{i\alpha})_{p,T} = (d\mu_{i\beta})_{p,T} = RT\left(\frac{\partial \ln \pi_{ii}(p_{ii\beta})}{\partial y_{i\alpha}}\right)_{p,T} dy_{i\alpha} \quad .$$

Ricordando che $y_{i\alpha} = n_{i\alpha} / \sum_i n_{i\alpha}$ si ha, sostituendo nell'equazione di Gibbs-Duhem,

$$\left(\sum_i y_{i\alpha} \, d\mu_{i\alpha}\right)_{p,T} = RT \sum_i \left(\frac{\partial \ln \pi_{ii}(p_{ii\beta})}{\partial y_{i\alpha}}\right)_{p,T} dy_{i\alpha} = 0 \quad .$$

Per una miscela binaria risulta $dy_{1\alpha} = - dy_{2\alpha}$ e si ottiene la relazione

$$\left(\frac{\partial \ln \pi_{ii}(p_{11\beta})}{\partial \ln y_{1\alpha}} = \frac{\partial \ln \pi_{22}(p_{22\beta})}{\partial \ln y_{2\alpha}}\right)_{p,T}$$

nota come relazione di Duhem-Margules. Nel caso la miscela nella fase $\beta = V$ sia una miscela di gas ideali si ha, ponendo anche $\alpha = L$,

$$\left(\frac{\partial \ln p_{11}^{V}}{\partial \ln y_1^{L}} = \frac{\partial \ln p_{22}^{V}}{\partial \ln y_2^{L}}\right)_{p,T} .$$

Dall'ultima relazione segue che se il componente 1 è il solvente di una soluzione binaria debole per la quale vale la legge di Raoult $p_{11}^{V} = y_1^{L} p_1^{V}$, allora risulta che per il soluto 2 vale la relazione

$$\frac{\partial \ln p_{22}^{V}}{\partial \ln y_2^{L}} = 1$$

e, integrando,

$$p_{22}^{V} = y_2^{L} f_2^{H}$$

dove f^{H} è la costante di integrazione. Dunque, se il solvente segue la legge di Raoult il soluto segue la legge di Henry.

Miscele binarie ideali in stati bifase

Si considerano qui gli stati di equilibrio mutuamente stabile di una miscela binaria di vapori ideali con una miscela ideale dei loro liquidi. Per la regola delle fasi (2 componenti e 2 fasi), la varianza per queste miscele bifase è uguale a 2.

Per l'ipotesi di miscela ideale, la legge di Raoult vale per ogni valore di $y^L = \frac{n_1^L}{n^L}$:

$$p_{11}^V = y^L \, p_1^V(T)$$

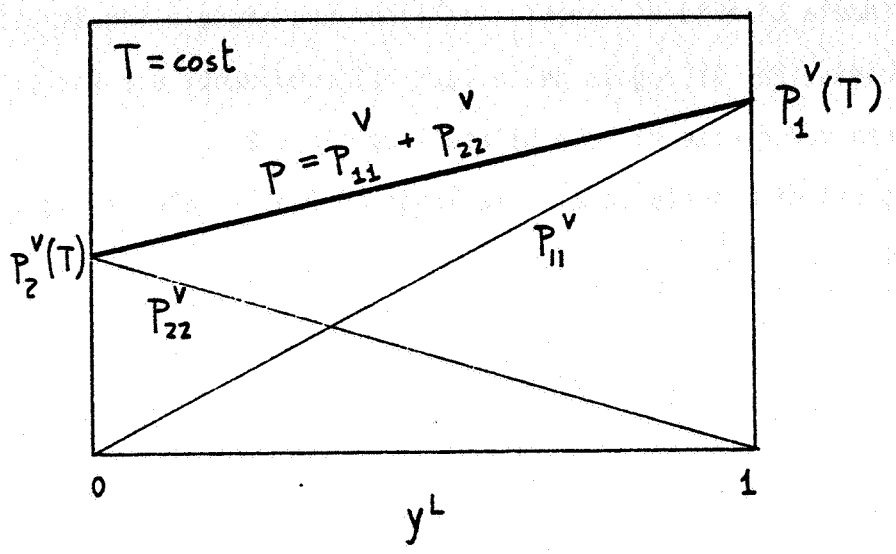
$$p_{22}^V = (1 - y^L) \, p_2^V(T)$$

ed inoltre risulta $y^V = p_{11}^V/p$. Fissato il valore di T ed il valore di y^L, sono fissati, per la regola delle fasi, anche i valori di p e y^V come appare dai diagrammi di Figura 5.12.

Definendo la volatilità relativa

$$\varepsilon = \frac{p_1^V(T)}{p_2^V(T)}$$

ed avendo cura di assegnare gli indici 1 e 2 in modo che risulti $\varepsilon > 1$, è immediato verificare le seguenti relazioni, utili nell'analisi pratica di questo tipo di miscele :



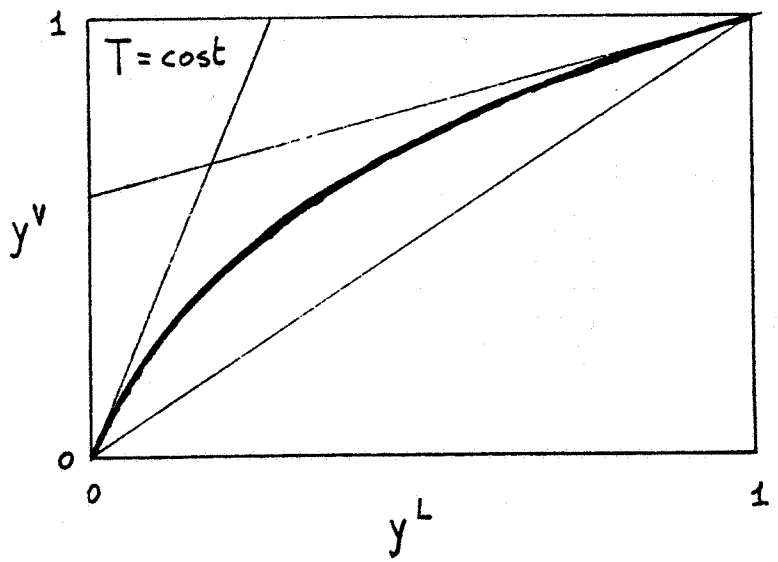


Fig. 5.12

$$y^V p = p_{11}^V = y^L p_1^V (T)$$

$$(1 - y^V) p = p_{22}^V = (1 - y^L) p_2^V (T)$$

$$y^V = \frac{\varepsilon y^L}{1 + (\varepsilon - 1)y^L} \qquad y^L = \frac{y^V}{\varepsilon - (\varepsilon - 1)y^V}$$

$$\left(\frac{\partial y^V}{\partial y^L}\right)_T = \frac{\varepsilon}{(1 + (\varepsilon - 1) y^L)^2}$$

$$y^V - y^L = \frac{(\varepsilon - 1) y^L (1 - y^L)}{1 + (\varepsilon - 1) y^L} .$$

Più interessante dei diagrammi a temperatura costante di Figura 5.12 è il diagramma a pressione costante che a valori fissati di p e y^L fornisce il valore di T. Il diagramma di Figura 5.13, per $p = p_0$, può essere ottenuto dai diagrammi a temperatura costante per tutte le temperature comprese fra T_1 e T_2 tali che $p_1^V (T_1) = p_2^V (T_2) = p_0$. Da tali diagrammi si ottengono infatti le relazioni $y^L = y^L (p_0, T)$ e $y^V = y^V (p_0, T)$ che possono essere risolte rispetto a T per dare $T = T (p_0, y^L)$ e $T = T (p_0, y^V)$.

Le due curve (liquido e vapore) così ottenute, che appaiono in Figura 5.13, non coincidono e ciò rispecchia il fatto, già visto in Figura 5.12, che le composizioni della miscela liquida e della miscela di vapori non coincidono all'equilibrio mutuamente stabile. E' su questa osservazione che si basa il principio della distillazione.

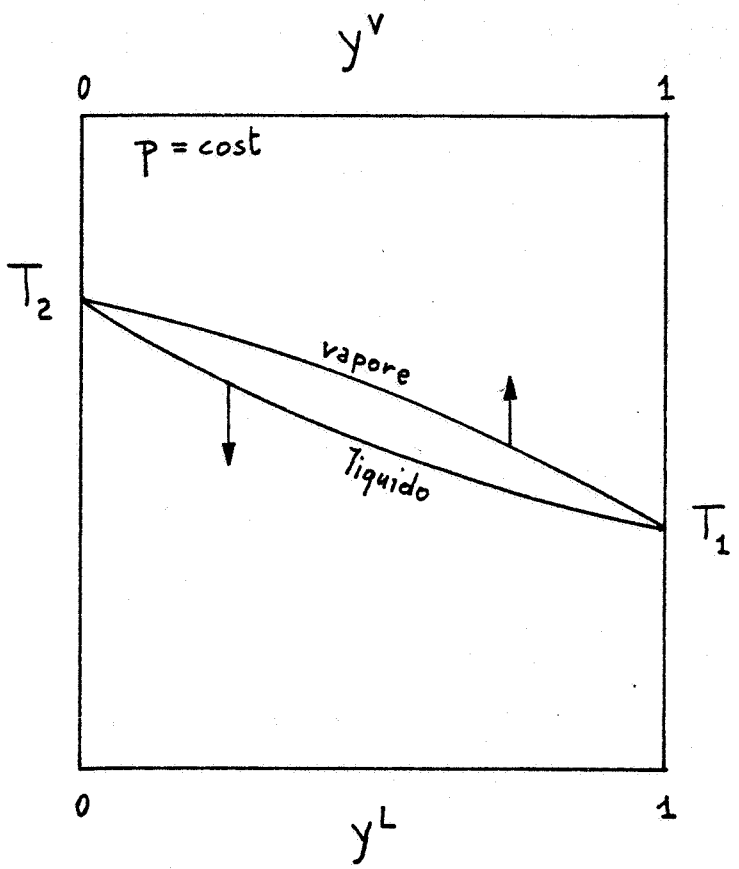


Fig. 5.13

Miscele binarie non ideali

Nel caso di miscele binarie non ideali i diagrammi ora visti per il caso ideale si presentano alterati come uno degli esempi a), b), c), d) delle Figure 5.14 e 5.15. Si noti che il comportamento asintotico di p_{11}^V e p_{22}^V nei limiti di $y^L \longrightarrow 0$ e $y^L \longrightarrow 1$ segue rispettivamente le leggi di Henry e di Raoult. Inoltre la relazione di Duhem-Margules permette di concludere che se i valori di p_{11}^V sono superiori od inferiori alla relazione lineare allora così è anche per i valori di p_{22}^V. Le miscele con composizione tale che risulti $y_L = y_V$ sono dette miscele azeotropiche.

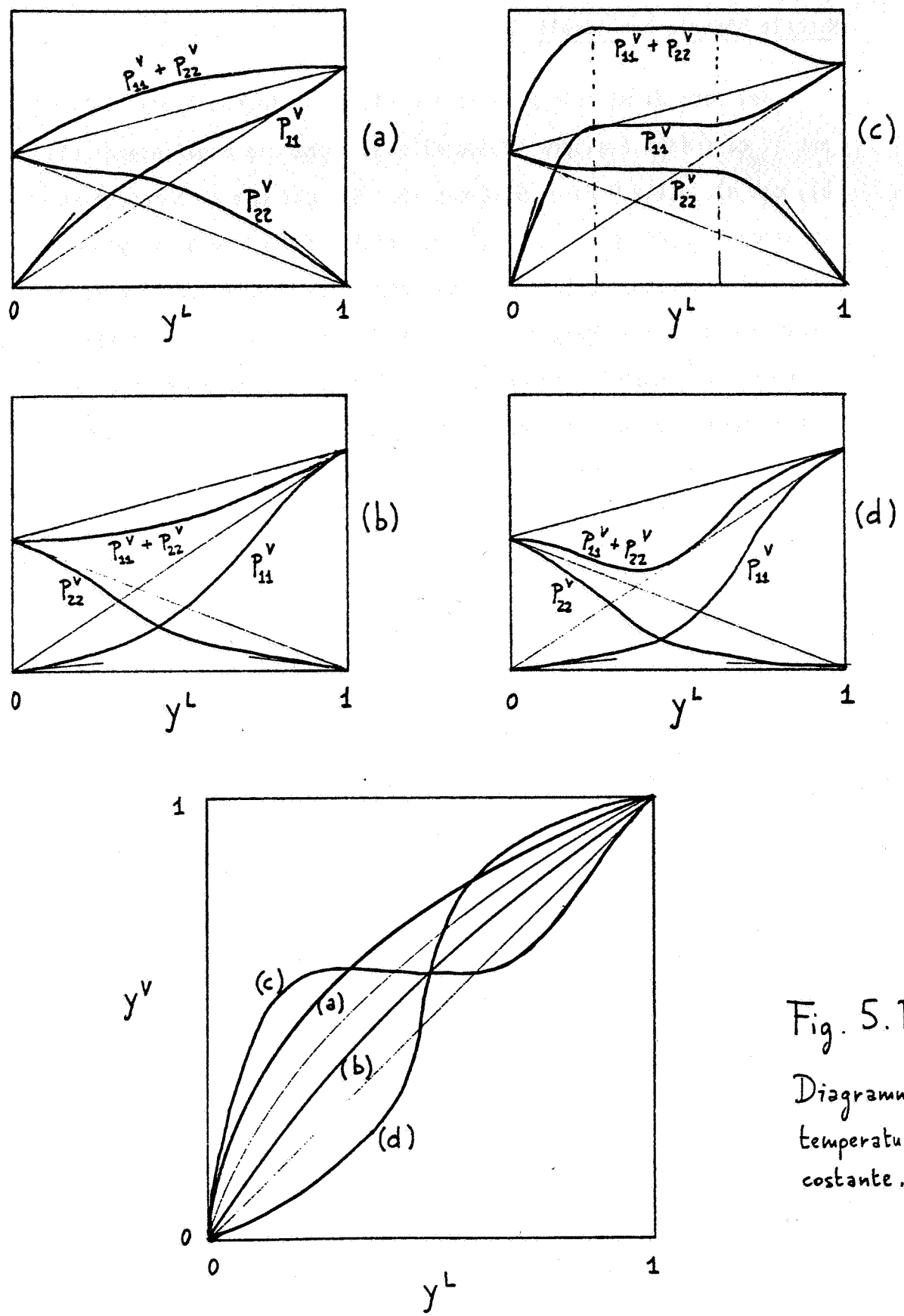


Fig. 5.14

Diagrammi a temperatura costante.

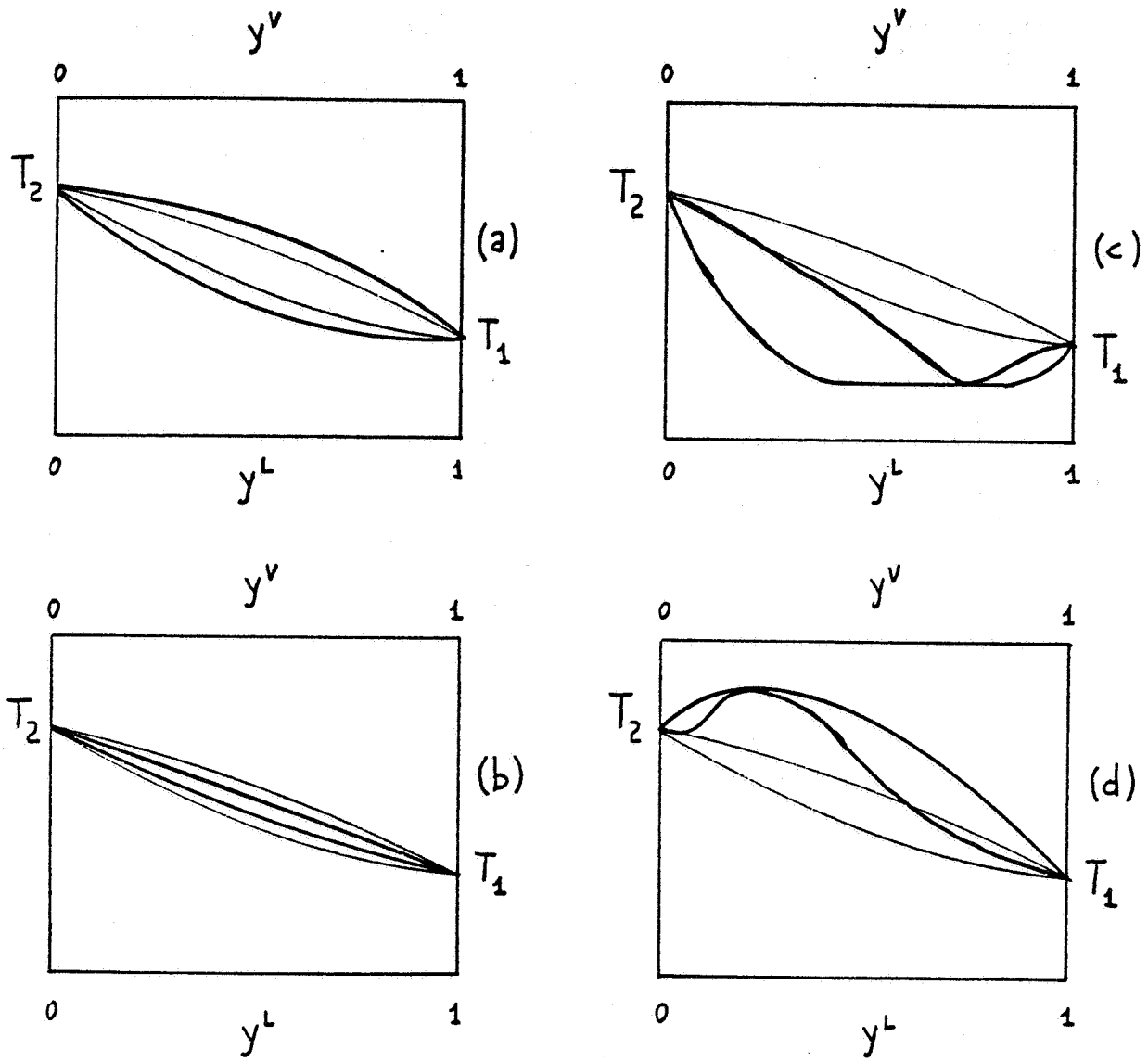


Fig. 5.15 - Diagrammi a pressione costante

Vaporizzazione e condensazione di miscele binarie

Sia data una miscela non ideale con un diagramma a pressione costante come quello in figura 5.16. Per temperature al di sopra della curva di condensazione la miscela si trova in uno stato monofase vapore fissato da p, T e y^V (varianza = 3) mentre per temperature al di sotto della curva di ebollizione la miscela si trova in uno stato monofase liquido fissato da p, T e y^L (varianza = 3). Per valori di T e y tali che il punto corrispondente sul diagramma si trovi fra le due curve, lo stato corrispondente è bifase fissato da p e T (varianza = 2), dunque i valori di y^V e y^L della composizione delle due fasi in equilibrio è fissato. Ad esempio, a $p = p_0$ e $T = T_z$ la miscela vapore ha composizione y_w^V e la miscela liquida ha composizione y_k^L.

Si consideri ora il processo di raffreddamento isobaro della miscela inizialmente nello stato (vapore) A. Il processo è rappresentato sul diagramma della linea ABZEF, dove nel punto B la miscela vapore è <u>satura</u>, nel punto E la miscela liquida è satura e nel punto Z la miscela è bifase come nell'esempio precedente.

Si vede che durante il processo la composizione $y_A^V = y_F^L$ non si conserva, infatti la prima frazione di liquido che si forma ha composizione $y_C^L < y_F^L$ ed è quindi impoverita nel componente 1 mentre l'ultima frazione di vapore che rimane prima della completa condensazione ha composizione $y_D^V > y_A^V$ ed è quindi arricchita

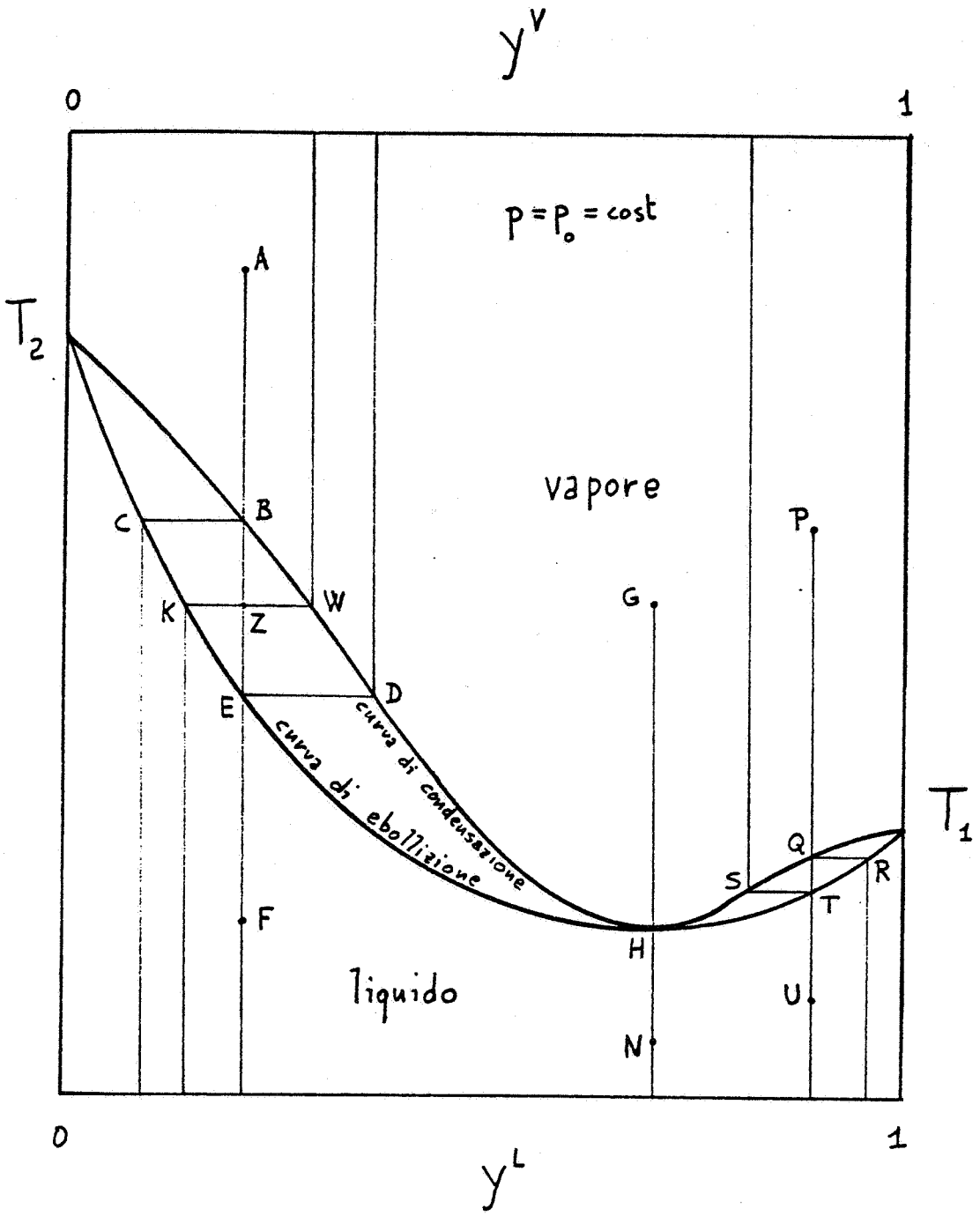

y^V
0
1
$p = p_o = cost$
A
T_2
vapore
B
C
P
W
K
Z
G
D
E
curva di condensazione
curva di ebollizione
T_1
Q
S
R
T
F
H
liquido
U
N
0
1
y^L

Fig. 5.16

nel componente 1. Da ciò segue l'importanza pratica di questo processo che, con opportune varianti, permette di arricchire ed impoverire una miscela in uno dei suoi componenti.

Lo stesso si può dire per il processo FEZBA di evaporazione od ebollizione isobara e così pure nei processi PQTU e UTQP per i quali gli effetti di arricchimento ed impoverimento sono invertiti.

Infine, una miscela con composizione y_H è detta <u>miscela azeotropica</u> ed ha la caratteristica di comportarsi come un sistema monocomponente, infatti la sua composizione resta fissata anche negli stati bifase e durante i processi di evaporazione o condensazione non presenta effetti di arricchimento od impoverimento. Si vede da quanto precede che una tale miscela si discosta in maniera sostanziale del comportamento ideale.

Applicazione. Aria umida

Si considera qui il caso di importanza ingegneristica di una miscela di gas (aria) ed un vapore condensabile (vapor d'acqua). Una tale miscela è anche detta aria umida e lo studio delle sue proprietà è anche detto psicrometria. Nei casi di importanza pratica, il volume specifico della miscela è così grande che l'aria umida può essere trattata con buona approssimazione come una miscela di gas ideali. Tuttavia la composizione di tale miscela è variabile per effetto della condensabilità del vapore, ovvero della vicinanza dello stato parziale del vapore alla curva di saturazione. Se non si considera la possibilità di discioglimento dell'aria nel condensato, allora l'aria può essere trattata come un unico gas (non condensabile), detto anche aria secca, con massa molecolare fittizia pari a $M_a = 28.9$ g /mole. Il rapporto M_v/M_a delle masse molecolari del vapore d'acqua e dell'aria secca ricorre spesso nelle formule di uso comune e vale circa 0.622. Si dice temperatura di rugiada T_r dell'aria umida con pressione parziale p_v del vapor d'acqua, la temperatura di saturazione del vapore corrispondente a tale pressione p_v. Il termine è giustificato dal fatto che, in un raffreddamento isobaro a composizione y_v costante dell'aria umida a partire da tale stato (p = cost., $p_v = y_v p$ = cost.), la prima goccia di condensato si forma quando la miscela raggiunge la temperatura T_r. Allo stesso modo si vede che la pressione parziale p_v del vapore d'acqua nella miscela è

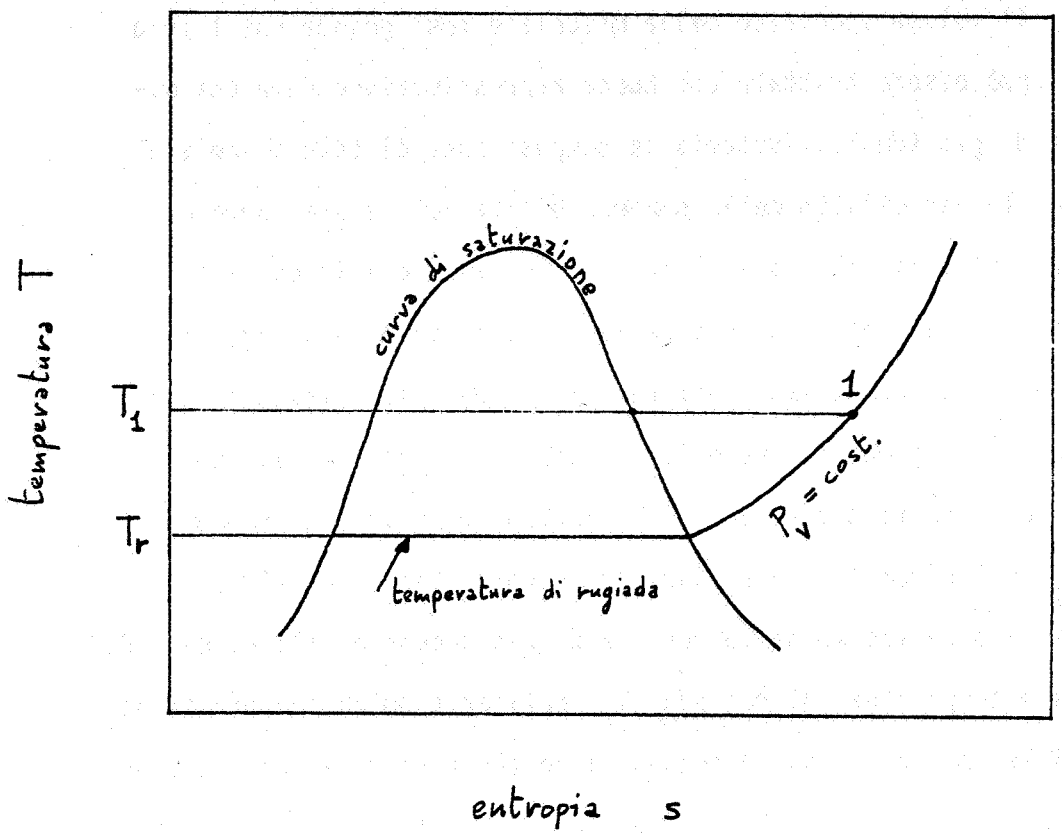

temperatura T
T_1
T_r
curva di saturazione
1
P_v = cost.
temperatura di rugiada
entropia s

Fig. 5.17

uguale alla pressione di saturazione $p_s(T_r)$ corrispondente alla temperatura di rugiada T_r. Questo è vero poichè risulta ragionevole trascurare l'effetto Poynting. A rigore infatti, alla temperatura di rugiada T_r, la pressione del liquido in equilibrio con l'aria umida è p e dunque la pressione parziale del vapore d'acqua è

$$p_v = p_s + \frac{v_L}{v_{\bar{V}}} (p - p_s) \quad .$$

Tuttavia, il contributo del secondo termine è generalmente di parecchi ordini di grandezza inferiore al primo e pertanto si trascura. Ad esempio, per $T_r = 10°C$ si ha $v_L/v_{\bar{V}} = 9.4 \times 10^{-6}$ e $p_s = 0.0121$ atm cosi per $p = 1$ atm l'effetto Poynting è soltanto dello 0.08%.

Si dice <u>umidità specifica</u> ω il rapporto fra la massa m_v di vapore d'acqua e la massa m_a di aria secca contenute nell'unità di volume della miscela

$$\omega = \frac{m_v}{m_a} = \frac{n_v M_v}{n_a M_a} \quad .$$

Si dice <u>umidità relativa</u> ϕ il rapporto fra la massa m_v di vapore d'acqua contenuta nell'unità di volume della miscela e la massa m_s di vapor d'acqua saturo (alla stessa temperatura della miscela) contenuto nello stesso volume

$$\phi = \frac{m_v}{m_s} = \frac{n_v}{n_s} \quad .$$

La miscela si dice satura se $\phi = 1$

Nelle ipotesi fatte di miscela di gas ideali, ricordando le relazioni $y_v = n_v/n = p_v/p$ e $y_a = n_a/n = p_a/p$ e osservando che $pV = nRT$ e $p_s V = n_s RT$, si ottengono le seguenti relazioni di utilità pratica

$$\omega = 0.622 \frac{p_v}{p_a} = 0.622 \frac{p_v}{p - p_v}$$

$$p_v = \frac{\omega}{\omega + 0.622} p$$

$$\phi = \frac{p_v}{p_s} = \frac{\omega}{\omega + 0.622} \frac{p}{p_s}$$

dove p_s è la pressione di saturazione del vapore d'acqua alla temperatura T della miscela (Figura 5.18).

Si ricordi poi che la generica proprietà estensiva Z della miscela vale

$$Z = m_a z_a^* + m_v z_v^* ,$$

quindi la corrispondente proprietà specifica z^* per unità di massa di aria secca vale

$$z^* = z_a^* + \frac{m_v}{m_a} z_v^* = z_a^* + \omega z_v^*$$

dove z_a^* e z_v^* sono le proprietà parziali dell'aria secca e del vapore.

Ad esempio, l'entalpia specifica della miscela, per unità di aria secca, vale

$$h^* = h_a^* + \omega h_v^*$$

e, utilizzando le seguenti relazioni approssimate per l'entalpia

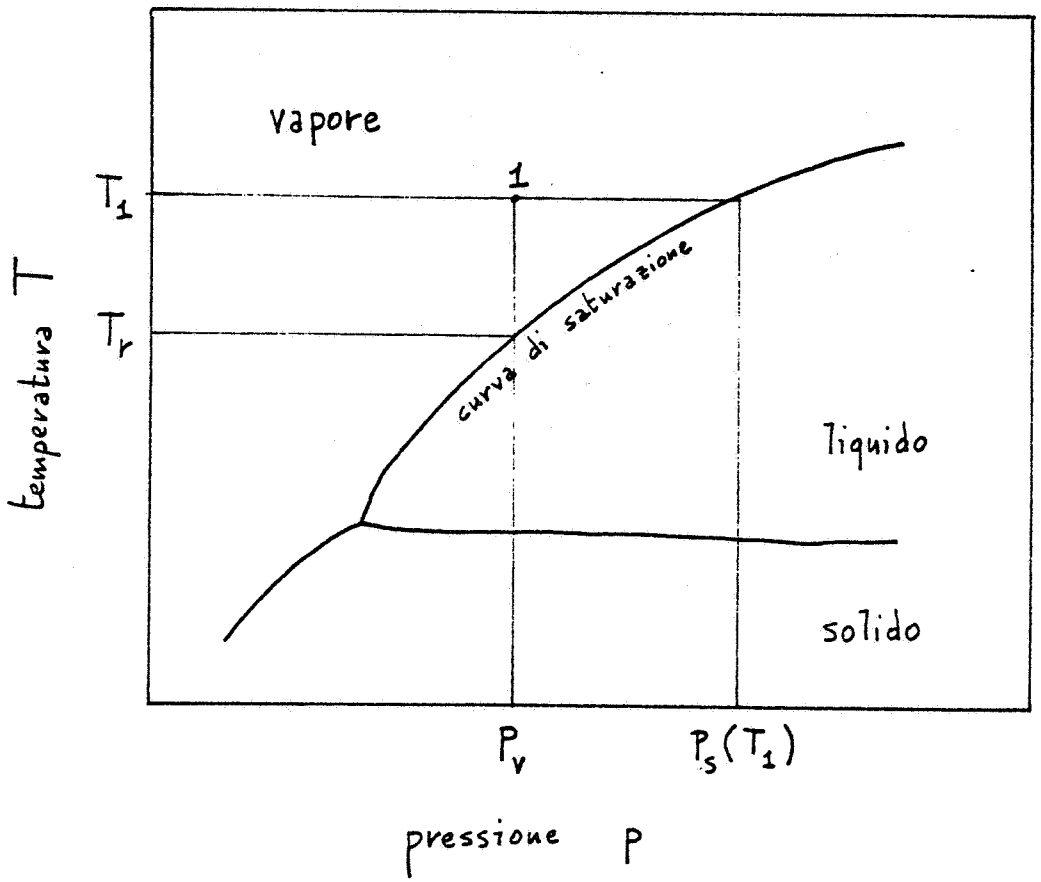

vapore
1
T_1
T_r
curva di saturazione
liquido
solido
temperatura T
P_v
$P_s(T_1)$
pressione P

Fig. 5.18

dei due componenti

$$h_a^* \simeq \quad t \ \text{kJ/kg}$$

$$h_v^* \simeq (2500 + 1.88\ t)\ \text{kJ/kg}$$

dove t è la temperatura in gradi °C, si ottiene la relazione approssimata

$$h^* \simeq (2500\,\omega + (1 + 1.88\,\omega)\ t)\ \text{kJ/kg}\ .$$

In alternativa all'uso di relazioni approssimate di questo genere si può ricorrere a diagrammi di stato dell'aria umida il più caratteristico dei quali è il diagramma psicrometrico riportato a grandi linee in Figura 5.19.

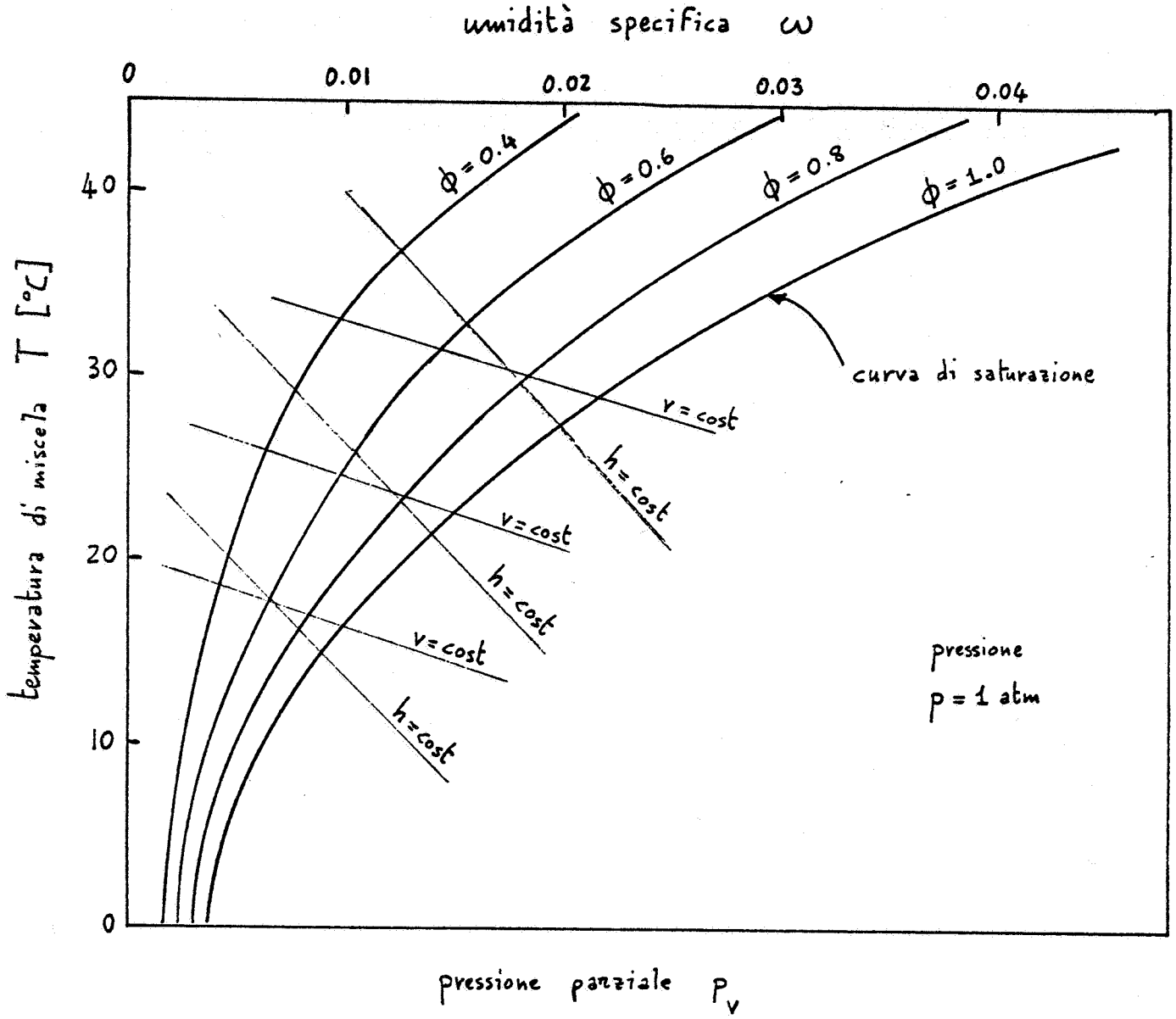


Fig. 5.19 - Diagramma psicrometrico

Si considerano nel seguito alcuni processi tipici per l'aria umida e la loro rappresentazione sul diagramma psicrometrico.

Riscaldamento o raffreddamento isobaro. In questo processo la quantità di vapore contenuta nella miscela è costante e sul diagramma psicrometrico di Figura 5.20 il processo è rappresentato da una linea a umidità specifica ω costante.

Umidificazione adiabatica isobara. In questo processo la quantità di vapore contenuta nella miscela viene aumentata mediante evaporazione di una eguale quantità di acqua liquida posta in contatto con la miscela.
L'evaporazione avviene per via della differenza di valore dei potenziali chimici dell'acqua liquida e del vapore nella miscela, differenza che si annulla soltanto nella situazione isoterma di umidità relativa unitaria. Poichè il processo è adiabatico, l'energia necessaria per l'evaporazione viene prelevata dalla miscela stessa e per questo il processo è anche detto di raffreddamento per evaporazione.
La curva che rappresenta il processo sul diagramma psicrometrico di Figura 5.21 è ad entalpia h costante nel caso di flusso di massa stazionario (cfr. Capitolo 6) oppure ad energia u costante nel caso di sistema chiuso.

Deumidificazione per raffreddamento isobaro. In questo processo la

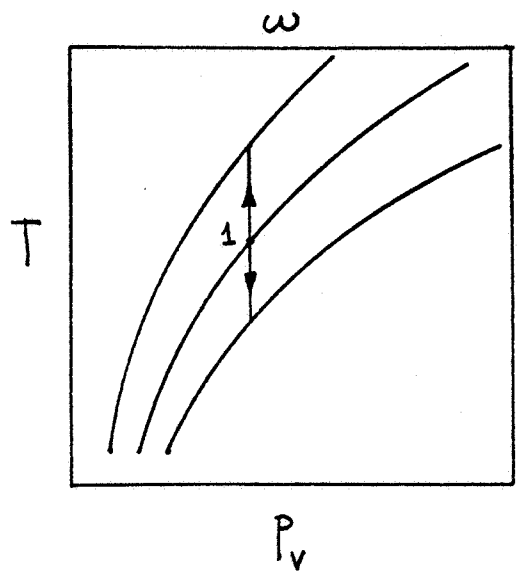


Fig. 5.20

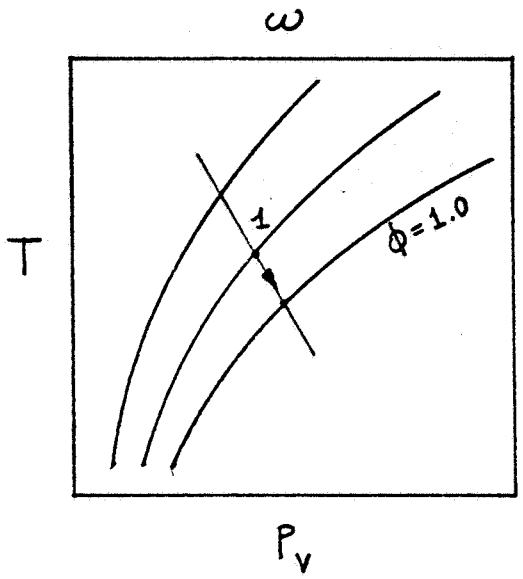


Fig. 5.21

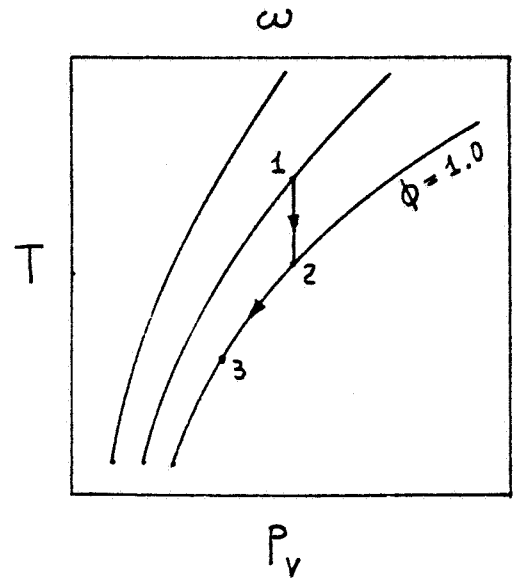


Fig. 5.22

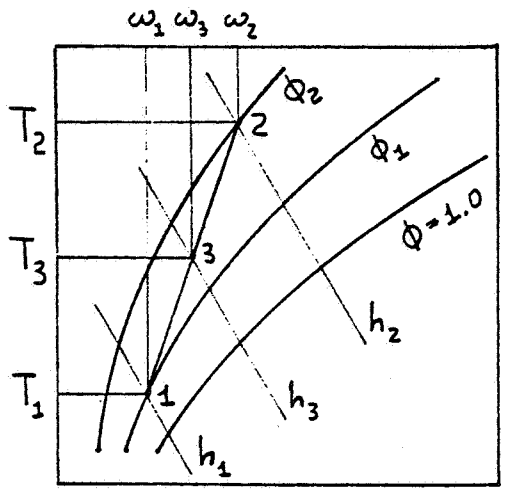


Fig. 5.23

quantità di vapore contenuto nella miscela viene diminuito mediante raffreddamento isobaro e conseguente condensazione di parte del vapore.

Dapprima (tratto 1-2 di Figura 5.22) il raffreddamento produce un aumento di umidità relativa ad umidità specifica costante. Al punto 2 l'umidità relativa è $\phi = 1$ e l'ulteriore raffreddamento provoca la condensazione del vapore con conseguente diminuzione della umidità specifica.

Nel tratto 2-3, la presenza della transizione di fase fa sì che l'umidità relativa sia unitaria, ovvero che i potenziali chimici di vapore e condensato siano uguali in valore.

Miscelazione adiabatica isobara di due flussi di aria umida. In questo processo due flussi con portate $\dot{m}_{a1}$ e $\dot{m}_{a2}$ di aria secca e umidità specifica ω_1 e ω_2 si miscelano in un flusso di portata $\dot{m}_{a3}$ di aria secca e umidità specifica ω_3 (si usano qui nozioni che saranno definite nel Capitolo 6). Dal bilancio di energia si ha, nel caso di flusso stazionario,

$$\dot{m}_{a1}\, h_1^* + \dot{m}_{a2}\, h_2^* = \dot{m}_{a3}\, h_3^* \quad .$$

Dal bilancio di massa si hanno le due relazioni

$$\dot{m}_{a1} + \dot{m}_{a2} = \dot{m}_{a3}$$

$$\dot{m}_{a1}\,\omega_1 + \dot{m}_{a2}\,\omega_2 = \dot{m}_{a3}\,\omega_3 \quad .$$

Risolvendo si ottiene

$$\frac{\dot{m}_{a1}}{\dot{m}_{a2}} = \frac{h_3 - h_2}{h_1 - h_3} = \frac{\omega_3 - \omega_2}{\omega_1 - \omega_3} \quad ,$$

relazione che graficamente significa che il punto 3 sul diagramma psicrometrico di Figura 5.23 si trova sul segmento 1-2 e lo divide in due segmenti proporzionali alle portate di aria secca dei due flussi di ingresso.

Processo adiabatico reversibile. In questo processo l'aria umida subisce un processo di espansione oppure di compressione adiabatica reversibile, ovvero isoentropica, a composizione costante

$$(s = \text{cost}, \ \omega = \text{cost}) .$$

La condizione di costanza dell'entropia

$$ds^* = ds_a^* + \omega \, ds_v^* = o,$$

utilizzando le relazioni per le miscele di gas ideali valide nelle ipotesi fatte, diviene

$$(c_{pa}^* + \omega \, c_{pv}^*) \frac{dT}{T} = (R_a + \omega R_v) \frac{dp}{p} = \frac{R_a}{p_a} (dp_a + dp_v) \quad ,$$

essendo $p = p_a + p_v$. In un tale processo isoentropico, le entropie parziali cambiano pur mantenendo costante il valore dell'entropia totale della miscela. In particolare, poichè γ_a è circa 1.4 mentre γ_v è circa 1.3, si ha che per una compressione isoentropica della miscela risulta

$$ds_v > 0 \quad , \quad ds_a < 0 \ .$$

Infatti la condizione di isoentropicità può anche scriversi

$$\left(0.622\,\frac{\gamma_a}{\gamma_a - 1} + \omega\,\frac{\gamma_v}{\gamma_v - 1}\right)\frac{dT}{T} = (\omega + 0.622)\,\frac{dp_a}{p_a} \quad .$$

Dunque risulta

$$ds_v^* = -\frac{ds_a^*}{\omega} = -\frac{1}{\omega}\left(c_{pa}^*\,\frac{dT}{T} - R_a\,\frac{dp_a}{p_a}\right) = \frac{1}{\omega + 0.622}\left(\frac{\gamma_v}{\gamma_v - 1} - \right.$$

$$\left. - \frac{\gamma_a}{\gamma_a - 1}\right) R_a\,\frac{dT}{T} =$$

$$= \frac{\dfrac{\gamma_v}{\gamma_v - 1} - \dfrac{\gamma_a}{\gamma_a - 1}}{0.622\,\dfrac{\gamma_a}{\gamma_a - 1} + \omega\,\dfrac{\gamma_v}{\gamma_v - 1}}\,\omega\,R_a\,\frac{dp}{p} \quad .$$

L'ultima relazione mostra come, ad esempio, in una espansione isoentropica della miscela, l'entropia parziale del vapore al punto di condensazione sia diversa (minore) dall'entropia parziale del vapore nello stato iniziale.

CAPITOLO 6

SISTEMI APERTI A FLUSSO DI MASSA

Introduzione

In questo Capitolo si analizza una situazione di grande importanza pratica: quella di sistemi aperti ad un particolare tipo di flusso detto flusso di massa. Definito questo tipo di flusso, si ricavano le importanti equazioni di bilancio di massa, energia, entropia ed energia disponibile. Si definisce poi l'efficienza termodinamica di un processo come un parametro di merito che permette un confronto fisicamente corretto di due processi diversi che realizzano lo stesso effetto. La perdita di lavoro utile per irreversibilità rappresenta la causa primaria di una efficienza non unitaria. Nell'analisi di un impianto termico, l'efficienza termodinamica qui definita permette, una volta localizzate le sorgenti principali di irreversibilità e perciò di inefficienza, di stabilire quanto sia il margine assoluto di possibilità di miglioramento dell'impianto.

Le equazioni di bilancio, ricavate per un sistema piuttosto generico, vengono poi applicate a numerosi casi esemplificativi. Si analizzano alcuni fra i principali componenti di un impianto termico e per ciascuno di essi si scrivono le equazioni di bilancio e si calcola l'irreversibilità del processo corrispondente. Con questo breve panorama schematico non si pretende di esaurire l'analisi della vasta gamma dei componenti termici di un impianto reale, ma si intende indicare il metodo di analisi dei singoli componenti di un impianto e giustificare l'importanza pratica del calcolo della produzione di entropia per irreversibilità.

Definizione. Flusso di massa

Si dice flusso di massa quella condizione di flusso materiale che soddisfa le seguenti condizioni:

1) Ad ogni istante di tempo è possibile considerare il flusso come un sistema composto da sottosistemi detti elementi di fluido, con estensione (volume) finita (ovvero di dimensioni maggiori del volume proprio della singola molecola) ciascuno dei quali si trova in uno stato di equilibrio stabile;
2) Ogni elemento di fluido è identificabile per un intervallo di tempo finito;
3) Ciascuno elemento di fluido è in moto rigido con velocità $\underline{V}$ del suo baricentro.

Non si esclude l'esistenza di uno o più campi esterni (tipicamente quello gravitazionale uniforme con potenziale $\gamma = gz$ e vettore intensità $\underline{g} = - \underline{\nabla}\gamma = - g\underline{k}$, infatti $\underline{\nabla}z = \underline{k}$).

Le condizioni 1) e 2) distinguono questo tipo di flusso dal flusso per diffusione e permettono, come si vedrà nel seguito, di utilizzare le nozioni acquisite per i sistemi semplici. Nella pratica i sistemi aperti a flusso di massa sono di grande importanza e questo ne giustifica ampiamente la definizione.

Proprietà dell'elemento di fluido.

Si consideri un elemento di fluido in un campo gravitazionale uniforme ($\gamma = gz$) e con velocità $\underline{\xi}$ del baricentro. Per definizione esso è identificato da un volume V finito ed una quantità di materia n.

L'equazione fondamentale per tale sistema è

$$S = S\,(E, V, \gamma, \underline{\xi}, n) \quad .$$

Le definizioni di pressione, massa gravitazionale (uguale in valore alla massa inerziale $m = E/c^2$) e quantità di moto (uguale a $m\,\underline{\xi}$), sono qui richiamate:

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

$$m = \left(\frac{\partial E}{\partial \gamma}\right)_{S,V,\underline{\xi},n} \quad ,$$

$$m\underline{\xi} = \left(\frac{\partial E}{\partial \underline{\xi}}\right)_{S,V,\gamma,n} \quad .$$

L'equazione di Gibbs per l'elemento di fluido è

$$dE = TdS - pdV + \mu dn + md\gamma + m\underline{\xi}\cdot d\underline{\xi} = dU + mgdz + \tfrac{1}{2}m\,d\xi^2$$

dove $\xi^2 = \underline{\xi}\cdot\underline{\xi}$ e U è l'energia interna di un sistema semplice con volume e quantità di materia uguali a quelle dell'elemento di fluido in considerazione. Integrando l'equazione di Gibbs si ottiene l'equazione di Eulero

$$E = U + mgz + \tfrac{1}{2}m\,\xi^2 \quad .$$

L'energia specifica molare diviene

$$e = u + Mgz + \tfrac{1}{2}M\xi^2$$

dove $M = m/n$ è la massa molecolare. L'energia specifica all'unità di massa è, invece,

$$e^* = u^* + gz + \tfrac{1}{2}\xi^2 \quad .$$

Si vede così che gli effetti del campo gravitazionale e del campo di velocità si disaccoppiano dalle variazioni di stato del sistema semplice equivalente.

Sistema semplice aperto a flusso di massa.

Si consideri un sistema semplice aperto a flusso di massa attraverso dei condotti di ingresso e di uscita (Figura 6.1). Ciascun condotto è tale che, sulla superficie che racchiude idealmente il sistema semplice (tratteggiata in Figura), tutti gli elementi di fluido si trovano nello stesso stato di equilibrio stabile. Si supponga inoltre che il sistema semplice (che non è generalmente in uno stato di equilibrio stabile) sia in combinazione con un serbatoio a p_0, T_0 con il quale scambi la quantità $\dot{Q}_0$ di calore per unità di tempo (si noti che tale interazione è di tipo calore per il serbatoio, non lo è necessariamente per il sistema semplice, comunque la quantità di entropia scambiata con il serbatoio è $\dot{S} = \dot{Q}_0/T_0$).
Il sistema possa scambiare calore anche con altri sistemi in equilibrio stabile alla temperatura T_k (generico indice k) nella quantità $\dot{Q}_k$ per unità di tempo. Infine possa scambiare con l'esterno la quantità di lavoro $\dot{W}_u$ per unità di tempo (l'indice u sta per lavoro utile) e variare il proprio volume della quantità $\dot{V}$ per unità di tempo, variando così, di una quantità uguale ed opposta, il volume del serbatoio nel quale si trova immerso.

La quantità di materia scambiata nell'unità di tempo alla superficie di ciascun condotto si dice portata del condotto. Tutti gli elementi di fluido di una sezione del condotto sono nello stesso stato di equilibrio stabile e dunque hanno gli stessi valori di tutte le proprietà ed i parametri esterni. Si consideri il generico condotto,

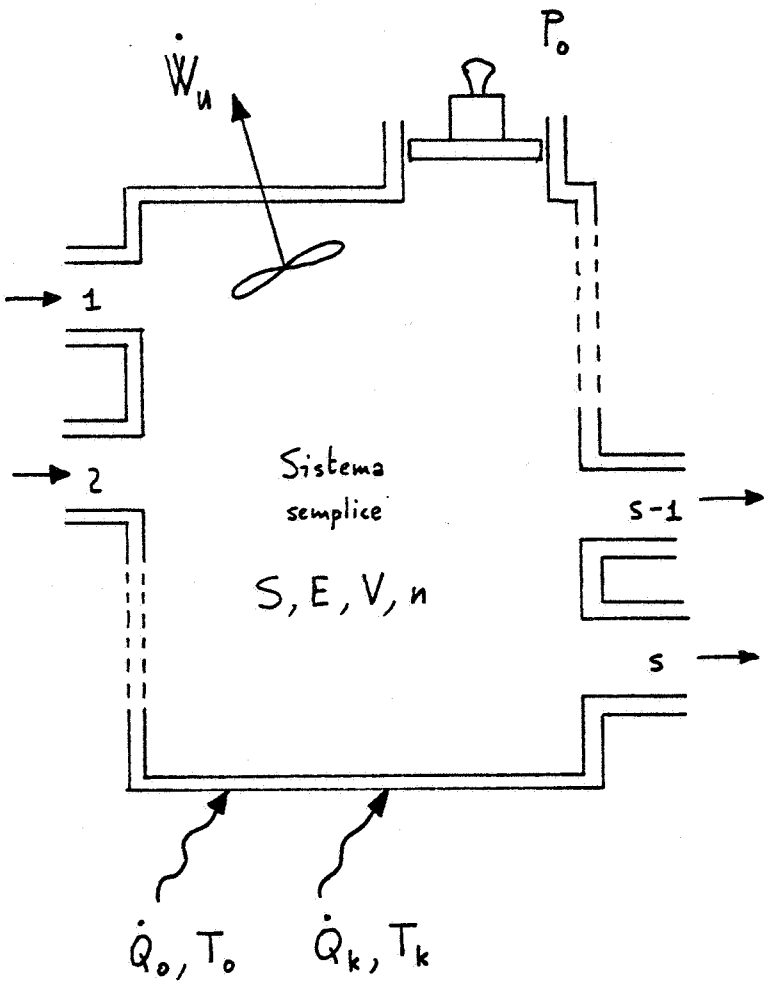


Fig. 6.1

schematizzato in Fig. 6.2, con area A della superficie di passaggio. Gli elementi di fluido attraversano tale superficie con velocità ξ (positiva se in ingresso). Nell'unità di tempo dt gli elementi di fluido con velocità ξ percorrono la distanza ξdt e dunque il volume $A\xi dt$ attraverso la superficie. La quantità di materia contenuta in tale volume è $dn = \frac{1}{v} A \xi dt$ e la sua massa è $dm = M\, dn = \rho A \xi dt$. Si dice <u>portata molare</u> la quantità

$$\dot{n} = \frac{dn}{dt} = \frac{1}{v} A \xi$$

e <u>portata massica</u> la quantità

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = \rho A \xi = M\dot{n} \quad .$$

Dalle convenzioni scelte per il segno della velocità ξ, è positiva una portata di ingresso ed è negativa una portata di uscita.

Se z e z^* rappresentano le generiche proprietà specifiche molari e all'unità di massa degli elementi di fluido, ad una portata $\dot{n}$ o $\dot{m}$ corrisponde una variazione di valore della proprietà Z del sistema semplice aperto pari a

$$\dot{Z} = \frac{dZ}{dt} = \dot{n}z = \dot{m}z^* \quad .$$

Queste relazioni, ottenute per il singolo condotto, vengono utilizzate nel seguito per scrivere le importanti <u>equazioni di bilancio della massa, dell'energia e dell'entropia</u> del sistema semplice aperto. Tali equazioni sono indispensabili per l'analisi termodinamica e la pro-

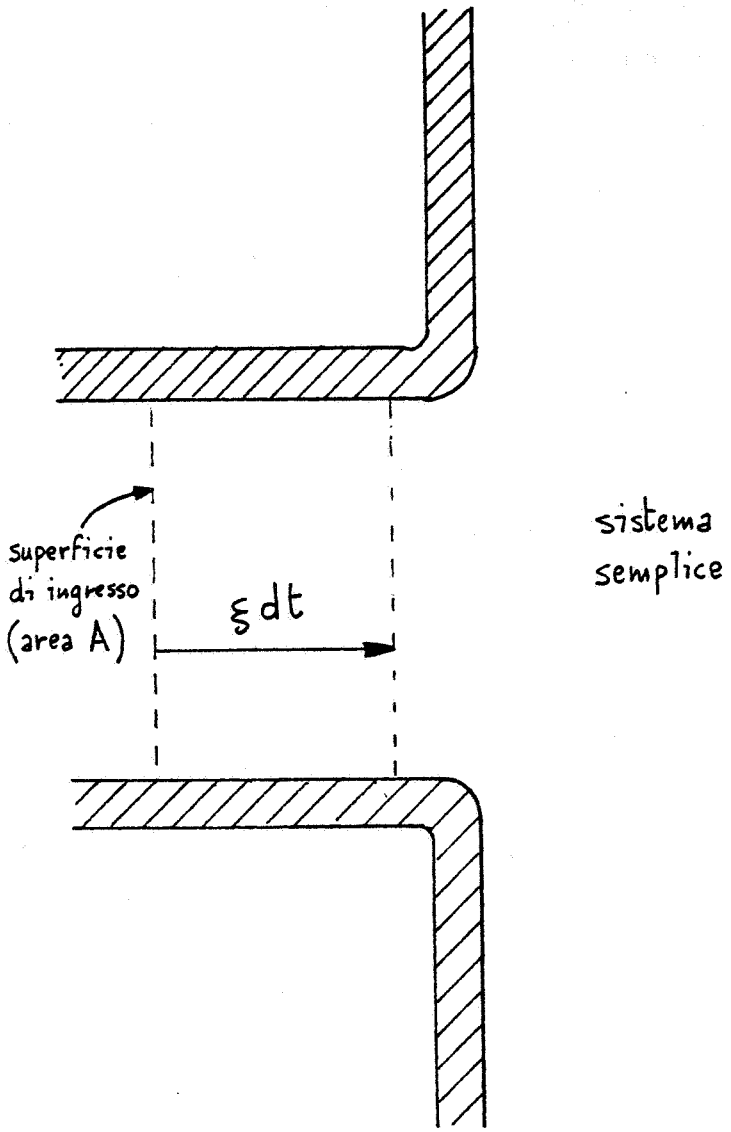


Fig. 6.2

gettazione. Per brevità e per evitare ripetizioni, si eviterà di ricavare e dimostrare ciascun termine di tali equazioni di bilancio: si dimostreranno soltanto gli aspetti salienti e se ne indicherà la corretta interpretazione.

Equazione di bilancio della massa.

L'equazione

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{j=1}^{s} \dot{m}_j$$

è detta equazione di bilancio della massa per il sistema semplice aperto di Figura 6.1. Infatti, per il Teorema 3, la massa è una proprietà che si conserva per un sistema che subisca un processo adiabatico di lavoro nullo. Si è anche visto che è possibile, con ottima approssimazione, dire che la massa a riposo si conserva, ciò che è rigoroso soltanto in assenza di reazioni chimiche e nucleari.

Per i fini pratici, ed in assenza di reazioni nucleari, le variazioni relative di massa a riposo $\Delta m_0/m_0$ e le differenze relative fra massa e massa di riposo $(m - m_0)/m_0$ sono generalmente trascurabili e si dice in pratica che la massa si conserva senza distinguere esplicitamente fra massa e massa a riposo. Si deve però notare che se l'effetto di una reazione chimica è la variazione Δm_0, tale variazione è sì trascurabile rispetto al valore di m_0 ma non lo è rispetto a $E/c^2 - m_0$ (ovvero $\Delta E/(E-m_0c^2)$ non è trascurabile).

Ciò è tenuto in conto dall'espressione integrata dell'energia interna u già ricavata per un sistema semplice (dove compare il termine Mc^2).

L'equazione di bilancio della massa stabilisce semplicemente che l'aumento di massa m del sistema semplice di Figura 6.1 deve eguagliare la somma algebrica delle portate massiche nei vari condot-

ti (positive se in ingresso, per la convenzione scelta). In altri termini: la massa che si accumula nel sistema eguaglia la differenza fra la massa in ingresso e quella in uscita.

Equazione di bilancio dell'energia.

L'equazione

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{j=1}^{s} \dot{n}_j \left(h_j + M_j\, gz_j + \tfrac{1}{2} M_j\, \xi_j^{\,2}\right) + \dot{Q}_o + \sum_k \dot{Q}_k - \dot{W}_u - p_o \dot{V}$$

ovvero

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{j=1}^{s} \dot{m}_j \left(h_j^* + gz_j + \tfrac{1}{2}\, \xi_j^{\,2}\right) + \dot{Q}_o + \sum_k \dot{Q}_k - \dot{W}_u - p_o \dot{V}$$

è detta equazione di bilancio dell'energia per il sistema semplice aperto di Figura 6.1. Infatti, per il Teorema 1, l'energia è una proprietà che si conserva. L'equazione va così interpretata: l'energia che si accumula nel sistema eguaglia la differenza fra energia in ingresso ed energia in uscita attraverso i vari condotti, sommata alla qualità netta di energia ricavata dall'ambiente mediante le interazioni di tipo lavoro e calore.

Conviene giustificare la comparsa dell'entalpia specifica h nel contributo al bilancio dato dai singoli condotti. Si può dire addirittura che questa applicazione è sufficiente a giustificare la definizione di entalpia.

Si consideri la Figura 6.2 che rappresenta il j-esimo condotto. Nell'istante di tempo dt viene scambiata la quantità di materia $dn = \frac{1}{v}\, A\, \xi\, dt$ ed il volume $dV = A\, \xi\, dt = v\, dn$ attraversa la superficie. Poichè gli elementi di fluido sulla superficie sono in equilibrio stabile, per essi è definita la pressione p. Considerando la su

perficie di ingresso come un ipotetico pistone impermeabile, nel tempo dt esso si sposta fino a raggiungere la superficie tratteggiata. Il sistema a sinistra di tale ipotetico pistone compie dunque sul sistema a destra un lavoro, detto <u>lavoro di pulsione</u>, pari a $p\,dV = pv\,dn$. Così l'energia ingresso alla superficie tratteggiata è

$$dE = e\,dn + pv\,dn = (u + Mgz + \tfrac{1}{2}M\xi^2)\,dn + pv\,dn$$

e, ponendo $h = u + pv$, si ha

$$dE = \dot{n}\,(h + Mgz + \tfrac{1}{2}M\xi^2)\,dt \quad .$$

Equazione di bilancio dell'entropia

L'equazione

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{j=1}^{s} \dot{n}_j s_j + \frac{\dot{Q}_o}{T_o} + \sum_k \frac{\dot{Q}_k}{T_k} + \dot{S}_{irr}$$

è detta equazione di bilancio dell'entropia per il sistema semplice aperto di Figura 6.1. L'entropia è una proprietà che non si conserva, come risulta dal Teorema 8. L'equazione va così interpretata: l'entropia che si accumula nel sistema eguaglia la differenza fra entropia in ingresso ed entropia in uscita attraverso i condotti, sommata alla quantità netta di entropia ricevuta dall'ambiente mediante le interazioni di tipo calore ed all'entropia prodotta per irreversibilità. Il termine $\dot{S}_{irr}$ è dunque l'entropia prodotta per irreversibilità nell'unità di tempo che, per il Teorema 8 ed il Corollario 8, può assumere soltanto valori non-negativi ($\dot{S}_{irr} \geq 0$, il segno di uguaglianza valendo soltanto se il processo per il sistema aperto è reversibile).

Equazione di bilancio dell'energia disponibile

Il sistema semplice aperto di Fig. 6.1 è in combinazione con un serbatoio a T_o e p_o. Si ricava un'equazione di bilancio di notevole interesse teorico e pratico. Questa equazione segue direttamente dalle equazioni di bilancio dell'energia e dell'entropia.

Matematicamente essa è ottenuta sottraendo all'equazione di bilancio dell'energia quella di bilancio dell'entropia moltiplicata per T_o così eliminando fra le due equazioni il termine $\dot{Q}_o$. Fisicamente essa rappresenta il bilancio dell'energia disponibile Ω del sistema aperto, grandezza che, come l'entropia, non si conserva.

L'equazione di bilancio dell'energia disponibile per il sistema semplice aperto è

$$\frac{d}{dt}(E-T_oS) = \sum_{j=1}^{s} \dot{n}_j(h_j-T_os_j + M_j\, gz_j + \tfrac{1}{2}M_j\, \xi_j^2) + \sum_k \dot{Q}_k\,(1 - \frac{T_o}{T_k}) - \dot{W}_u - p_o\,\dot{V} - T_o\,\dot{S}_{irr}$$

Si nota che l'effetto dell'irreversibilità è quello di diminuire la energia disponibile del sistema. Risolvendo l'equazione rispetto al lavoro $\dot{W}_u$ compiuto nell'unità di tempo (detto anche lavoro utile perchè già epurato dei termini di lavoro di pulsione e $p_o\dot{V}$ che non sono direttamente prelevabili all'esterno e perciò non sono utili)

$$\dot{W}_u = -\frac{d}{dt}(E - T_o S + p_o V) + \sum_{j=1}^{s} \dot{m}_j (h_j^* - T_o s_j^* + gz_j + \tfrac{1}{2}\xi_j^2) +$$

$$+ \sum_k \dot{Q}_k (1 - \frac{T_o}{T_k}) - T_o \dot{S}_{irr}.$$

Si nota che il termine di irreversibilità (il cui contributo è sempre negativo) tende sempre a diminuire il lavoro utile estratto dal sistema. Infatti il massimo lavoro estraibile è quello ottenibile se il processo è reversibile ($\dot{W}_u = \dot{W}_{u\ rev}$ per $\dot{S}_{irr} = o$).

E' anche notevole il fatto che il termine $\dot{Q}_o$ (che pure può essere non-nullo) non compare nell'espressione del lavoro utile e ciò è in accordo con il Teorema 5 che assicura l'impossibilità di estrarre lavoro dall'interazione con un unico serbatoio. Questa equazione del lavoro utile è contemporaneamente molto particolare e molto generale, infatti essa si riferisce soltanto al sistema particolare di Figura 6.1, il quale sistema, tuttavia, rappresenta correttamente un grande numero di situazioni reali importanti nelle applicazioni pratiche.

Un'altra relazione significativa è

$$\dot{W}_u = \dot{W}_{u\ rev} - T_o \dot{S}_{irr}$$

relazione che mostra chiaramente come l'irreversibilità di un processo penalizzi irrimediabilmente la produzione e l'utilizzo del lavoro utile potenzialmente estraibile dal sistema.

Se il sistema semplice è chiuso ($\dot{m}_j = o$) ed il processo è adiabatico per il sistema composto da sistema semplice e serbatoio ($\dot{Q}_k = o$, $\dot{Q}_o \neq o$), allora risulta

$$\dot{W}_u = -\frac{d}{dt}(E - T_oS + p_oV) - T_o\,\dot{S}_{irr} = -\dot{\Phi} - T_o\,S_{irr}$$

e il lavoro utile estratto nell'unità di tempo eguaglia la diminuzione di valore della funzione di disponibilità Φ meno la perdita per irreversibilità.

Integrando questa equazione nel tempo si ottiene ovviamente

$$W_u = -\Delta\Phi - T_o\,\Delta S_{irr} \quad .$$

Se il sistema è in uno <u>stato stazionario</u> allora i valori delle sue proprietà sono invarianti nel tempo

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dS}{dt} = \frac{dV}{dt} = o.$$

Perchè ciò sia verificato non è necessario che il sistema sia in generale anche in uno stato di equilibrio stabile.

Il caso di stato stazionario è molto comune nella pratica. Un sistema in queste condizioni sarà anche detto, per brevità, <u>sistema a flusso stazionario</u>.

Si deve infine notare che nel bilancio combinato dell'energia disponibile, compare una nuova funzione di disponibilità

$$\chi = H - T_o\,S = U + pV - T_o\,S$$

di importanza pratica per questi sistemi a flusso di massa.

Efficienza termodinamica di un processo.

Nell'analisi o progettazione di impianti, sistemi e macchine termiche, risulta di capitale importanza poter confrontare le diverse soluzioni che realizzano uno stesso processo desiderato. E' importante confrontare le diverse soluzioni sia fra loro sia con la soluzione ideale che realizza il processo in maniera reversibile.

Per questo occorre distinguere tre tipi principali di processo:

1) Processo di utilizzazione di lavoro utile. Il lavoro viene utilizzato per produrre una variazione desiderata dello stato di un sistema o degli elementi di fluido di un sistema a flusso di massa.

2) Processo di produzione di lavoro utile. Il lavoro viene prodotto mediante variazione dello stato di un sistema o degli elementi di fluido di un sistema a flusso di massa.

3) Processi di trasferimento di energia senza lavoro meccanico.

Un parametro di merito, che permetta il confronto fra diverse realizzazioni di un dato cambiamento di stato e la soluzione reversibile dello stesso, deve assumere un valore massimo (si sceglie l'unità) per il processo reversibile. Applicando questo criterio si ottengono le seguenti definizioni. Per tutte le diverse definizioni viene usato lo stesso simbolo η dell'efficienza poichè esso rappresenta un unico concetto.

Processo di utilizzazione. Si definisce efficienza termodinamica di un processo che realizza una data variazione di stato, il rapporto fra il minimo lavoro utile $W_{u\ min}$ necessario per realizzare

tale variazione ed il lavoro utile W_u richiesto dal processo in esame

$$\eta = \frac{W_{u\ min}}{W_u} \quad .$$

Per un sistema a flusso si definisce l'efficienza istantanea del processo

$$\eta = \frac{\dot{W}_{u\ min}}{\dot{W}_u} \quad ,$$

la quale eguaglia l'efficienza media nel tempo, solo per un sistema a flusso stazionario. Da quanto visto, il lavoro utile minimo necessario per realizzare la variazione data è anche sufficiente a realizzarla soltanto se il processo è reversibile ($\Delta S_{irr} = o$ oppure $\dot{S}_{irr} = o$). Si noti che il lavoro $W_{u\ min}$ è minimo in valore assoluto ma, essendo di valore negativo (processo di utilizzazione), esso è algebricamente il massimo lavoro. La terminologia qui sopra è adottata per facilitare l'interpretazione intuitiva della definizione.

Processo di produzione. Si definisce efficienza termodinamica di un processo di produzione di lavoro utile mediante una data variazione di stato, il rapporto fra il lavoro utile prodotto nel processo in esame ed il massimo lavoro producibile mediante la data variazione di stato

$$\eta = \frac{W_u}{W_{u\ max}} \quad .$$

Per un sistema a flusso si definisce l'efficienza istantanea del processo

$$\eta = \frac{\dot{W}_u}{\dot{W}_{u\ max}} \quad ,$$

la quale eguaglia l'efficienza media nel tempo, solo per un sistema a flusso stazionario. Da quanto visto, il massimo lavoro producibile mediante una data variazione di stato si ottiene soltanto mediante un processo reversibile ($\Delta S_{irr} = o$ oppure $\dot{S}_{irr} = o$).

Processo misto di produzione e utilizzazione. Per un processo composto da un sottoprocesso (1) di produzione di lavoro utile mediante una data variazione di stato ed un sottoprocesso (2) di utilizzazione del lavoro utile così prodotto per realizzare un'altra variazione di stato ($W_u^{(2)} = - W_u^{(1)}$), l'efficienza termodinamica è definita come il rapporto fra il minimo lavoro necessario per produrre la seconda variazione ed il massimo lavoro producibile mediante la prima

$$\eta = - \frac{W_{u\ min}^{(2)}}{W_{u\ max}^{(1)}} = \frac{W_u^{(1)}}{W_{u\ max}^{(1)}} \cdot \frac{W_{u\ min}^{(2)}}{(-W_u^{(1)})} = \eta^{(1)}\ \eta^{(2)}$$

dove si nota che l'efficienza eguaglia il prodotto delle efficienze dei due sottoprocessi.

Processo senza lavoro meccanico. Per un processo di trasferimento di energia da un sistema A ad un sistema B mediante i cambiamenti di stato A_1A_2 e B_1B_2, l'efficienza termodinamica è definita come il rapporto fra il minimo lavoro necessario per ottenere il cambiamento di stato B_1B_2 ed il massimo lavoro producibile mediante il cambiamento di stato A_1A_2

$$\eta = - \frac{(W_{u\ min})_{B_1B_2}}{(W_{u\ max})_{A_1A_2}} \quad .$$

Processi ad efficienza negativa. Per definizione $\eta \leq 1$ in tutti i casi. Esistono tuttavia processi ad efficienza termodinamica negativa. Sono i processi potenzialmente di produzione ma effettivamente di utilizzazione. Ad esempio, se una data variazione di stato può produrre lavoro utile in un processo reversibile $(W_{u\ rev} > o)$ ma il processo in esame utilizza del lavoro utile $(W_u < o)$ per realizzarla, allora $\eta < o$. Il caso opposto, ovvero $W_{rev} < o$ e $W_u > o$, viola invece evidentemente i Teoremi generali e pertanto non è fisicamente realizzabile.

Efficienza ed irreversibilità. Si ricordi la relazione

$$W_u = W_{u\ rev} - T_o \Delta S_{irr} \ .$$

Per un processo di utilizzazione $(W_{u\ rev} < o, -W_u \geqslant -W_{u\ rev})$ si ha

$$\eta = \frac{W_{u\ rev}}{W_u} = 1 - \frac{T_o \Delta S_{irr}}{(-W_u)} = \frac{1}{1 + \frac{T_o \Delta S_{irr}}{(-W_{u\ rev})}} \leq 1 \ .$$

Per un processo di produzione $(W_u > o, W_{u\ rev} \geqslant W_u)$ si ha

$$\eta = \frac{W_u}{W_{u\ rev}} = 1 - \frac{T_o \Delta S_{irr}}{W_{u\ rev}} = \frac{1}{1 + \frac{T_o \Delta S_{irr}}{W_u}} \leq 1 \ .$$

Il termine $T_o \Delta S_{irr}$ va interpretato come lavoro utile perduto per irreversibilità ovvero energia disponibile dissipata per irreversibilità. L'irreversibilità è direttamente responsabile di una efficienza non unitaria.

Il processo con efficienza unitaria, quindi reversibile, costituisce il migliore processo fisicamente realizzabile per ottenere un dato effetto.

Nella realtà ingegneristica, tuttavia, tale processo rappresenta un limite difficilmente raggiungibile tecnologicamente e che spesso risulta economicamente sconveniente da raggiungere. Questa osservazione non deve venire interpretata come una affermazione della scarsa utilità pratica della nozione di efficienza termodinamica sopra definita. Essa, anzi, stabilisce una méta per il lavoro dell'ingegnere progettista: quella di avvicinare il più possibile il limite teorico imposto dalle leggi della Termodinamica, pur rispettando i vincoli tecnologici ed economici imposti. Nell'analisi termodinamica di un processo proposto od esistente, l'efficienza sopra definita è uno strumento essenziale di confronto. Infatti l'efficienza termodinamica fornisce una valutazione assoluta (nel senso di fisicamente completa) di quanto spazio rimanga per il miglioramento tecnologico del processo in esame. Inoltre essa rappresenta un parametro globale, definito e definibile per tutti i processi, sul quale le valutazioni più ampie, di carattere tecnologico ed economico, devono basarsi.

Nel resto di questo Capitolo si studiano alcune applicazioni delle equazioni di bilancio e delle definizioni di efficienza. (Si considerano solo sistemi semplici come quello di Figura 6.1 ma con $s \leq 2$ ovvero con 0, 1 o 2 condotti di ingresso od uscita).

Direzione del flusso.

Nel bilancio di entropia compare il termine $\dot{S}_{irr}$ o ΔS_{irr} che deve essere, per definizione, non-negativo. Una volta fissati gli stati degli elementi di fluido alle sezioni di ingresso e di uscita dei vari condotti, e fissati i valori di $\dot{Q}_o$, $\dot{Q}_k$, T_o, T_k (anche attraverso il bilancio di energia), l'espressione di $\dot{S}_{irr}$, ottenuta risolvendo l'equazione di bilancio dell'entropia e tenendo conto del bilancio di massa, fornisce una disequazione che le portate devono soddisfare. Nel caso di flusso stazionario e di due soli condotti si ha

$$\dot{S}_{irr} = \dot{m}_1 \, (s_1^* - s_2^*) + \frac{\dot{Q}_o}{T_o} + \sum_k \frac{\dot{Q}_k}{T_k} \geqslant o$$

relazione che determina il segno di $\dot{m}_1$ e quindi la direzione del flusso ($\dot{m}_2 = - \dot{m}_1$ per il bilancio di massa relativo a questo caso particolare). Anche se in molti casi questa condizione implica che $p_1 > p_2$ se $\dot{m}_1 \geqslant o$, ovvero che il flusso avviene verso pressioni decrescenti, ciò non ha alcun carattere fondamentale ed esistono numerosi casi di importanza pratica dove il flusso avviene verso pressioni crescenti (si veda, ad esempio, il caso del diffusore, trattato più oltre).

Applicazioni.

Nel resto del presente Capitolo si definiscono alcuni fra i principali componenti ideali normalmente usati come modello di componenti reali nell'analisi e nella progettazione di massima di una macchina o, più generalmente, di un impianto termico.

Per ciascun componente si applicano le equazioni di bilancio di massa, energia ed entropia e si calcola la produzione di entropia per irreversibilità. Questa breve panoramica non ha pretese di completezza ma serve ad esemplificare l'applicazione delle equazioni di bilancio ad alcune situazioni ultrasemplificate. I componenti di impianti reali sono certamente più complessi di quelli ideali qui considerati, tuttavia la loro analisi termodinamica è sempre basata sugli stessi princípi e le stesse equazioni di bilancio.

Condotto inclinato

Si consideri il flusso, in un condotto inclinato, di un fluido perfetto con viscosità nulla.

Sia presente la gravità e fra le sezioni 1 e 2, di area A_1 e A_2, $\dot{W}$ sia il lavoro estratto nell'unità di tempo e $\dot{Q}_W$ il calore introdotto alla temperatura della parete T_W assunta costante nel tratto in esame.

Fig. 6.3

Il bilancio di massa richiede che

$$\frac{dm_{12}}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 = \rho_1 A_1 \xi_1 - \rho_2 A_2 \xi_2$$

dove m_{12} è la massa contenuta nel tratto di condotto in esame, costante nel caso stazionario.

Dal bilancio di energia si ha

$$\frac{d}{dt}(m_{12}\,\bar{u}^*) = \dot{m}_1\,(h_1^* + gz_1 + \tfrac{1}{2}\xi_1^2) - \dot{m}_2\,(h_2^* + gz_2 + \tfrac{1}{2}\xi_2^2) - \dot{W} + \dot{Q}_W \,.$$

Dal bilancio di entropia si ha

$$\frac{d}{dt}(m_{12}\,\bar{s}^*) = \dot{m}_1\,s_1^* - \dot{m}_2\,s^*_2 + \frac{\dot{Q}_W}{T_W} + \dot{S}_{irr} \,.$$

Eliminando Q_W, si ottiene la produzione di entropia per irreversibi-

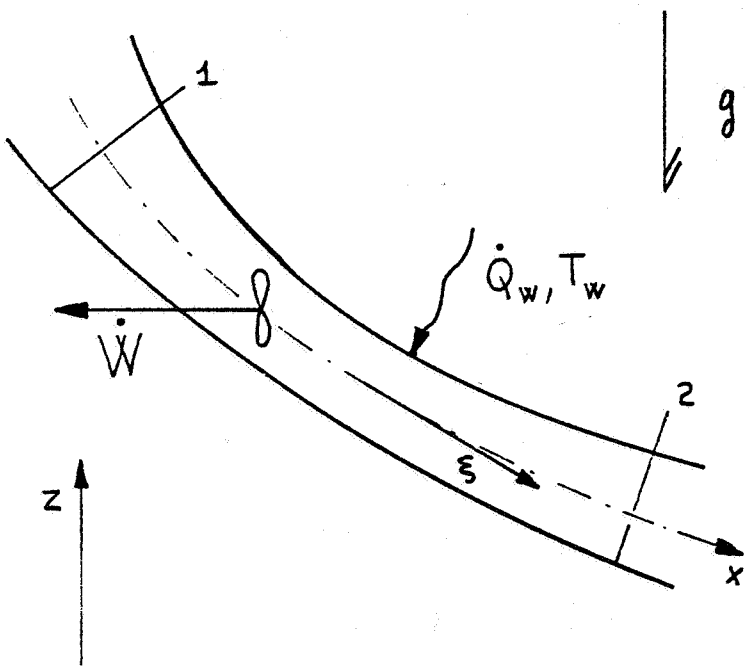


Fig. 6.3

lità, evidentemente dovuta al fatto che la temperatura del fluido non è necessariamente uguale a quella della parete del condotto,

$$T_w \dot{S}_{irr} = \dot{m}_1(h_1^* - T_w\, s_1^* + gz_1 + \tfrac{1}{2}\xi_1^2) - \dot{m}_2(h_2^* - T_w\, s_2^* + gz_2 + \tfrac{1}{2}\xi_2^2) -$$

$$- \dot{W} - \frac{d}{dt}\,(m_{12}\,(\bar{u}^* - T_w\,\bar{s}^*)).$$

Nel caso reale si deve poi aggiungere il contributo dovuto alla viscosità del fluido ed alla conseguente non uniformità del profilo di velocità nella sezione del condotto. Sebbene l'effetto della viscosità sia fondamentale nello stabilire la fluidodinamica del processo, così come la dinamica del processo di trasferimento del calore, il suo contributo diretto alla produzione di entropia è praticamente quasi sempre trascurabile.

Ugello e diffusore

Si consideri il flusso stazionario(subsonico, $\xi < a$) di un fluido attraverso un ugello oppure un diffusore.

Fig. 6.4

Dal bilancio di massa si ha

$$\rho_1 A_1 \xi_1 = \rho_2 A_2 \xi_2 \ .$$

Nel caso di fluido incomprimibile si vede che $\xi_2 > \xi_1$ per l'ugello e $\xi_2 < \xi_1$ per il diffusore.

Il bilancio di energia si riduce a

$$h_1^* + \tfrac{1}{2}\xi_1^2 = h_2^* + \tfrac{1}{2}\xi_2^2 \ .$$

Infine il bilancio di entropia diviene

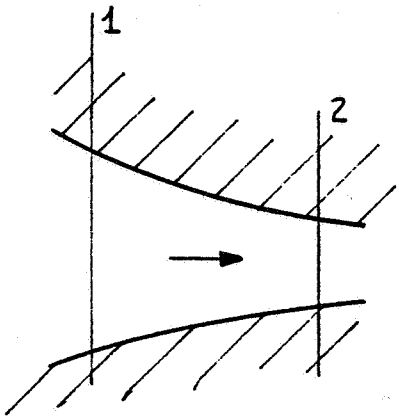
$$\dot{S}_{irr} = \dot{m}\,(s_2^* - s_1^*)$$

dove la produzione di entropia è dovuta agli effetti della viscosità che, in questo caso essendo gli unici, non sono generalmente trascubili.

La quantità

$$h_0^* = h^* + \tfrac{1}{2}\xi^2$$

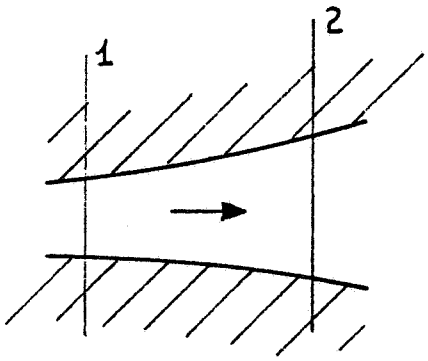
è detta entalpia di ristagno poichè essa eguaglia l'entalpia solo nel caso di flusso con velocità nulla $\xi = o$. Dal bilancio di energia risulta che h_0^* è costante in ogni sezione di un ugello o di un diffusore. Se una delle due velocità ξ_1 e ξ_2 è molto minore dell'altra, conviene nella pratica trascurarla nel bilancio di energia. Nel



$P_1 > P_2$

$A_1 > A_2$

ugello



$P_2 > P_1$

$A_2 > A_1$

diffusore

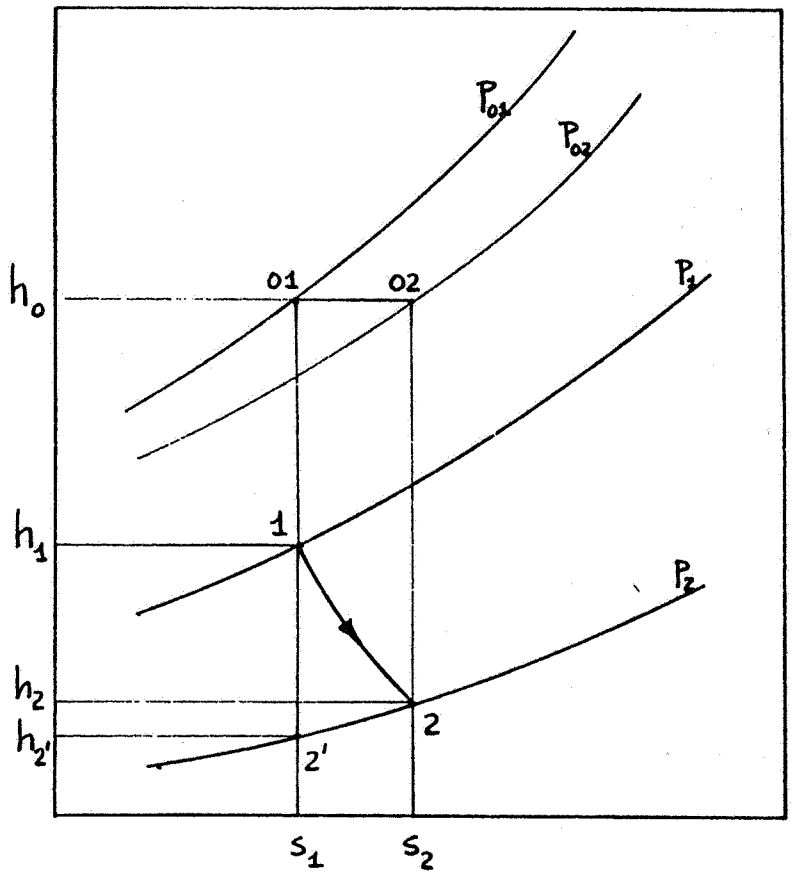
Fig. 6.4

la sezione corrispondente, allora, l'entalpia è approssimata dall'entalpia di ristagno h_o^*.

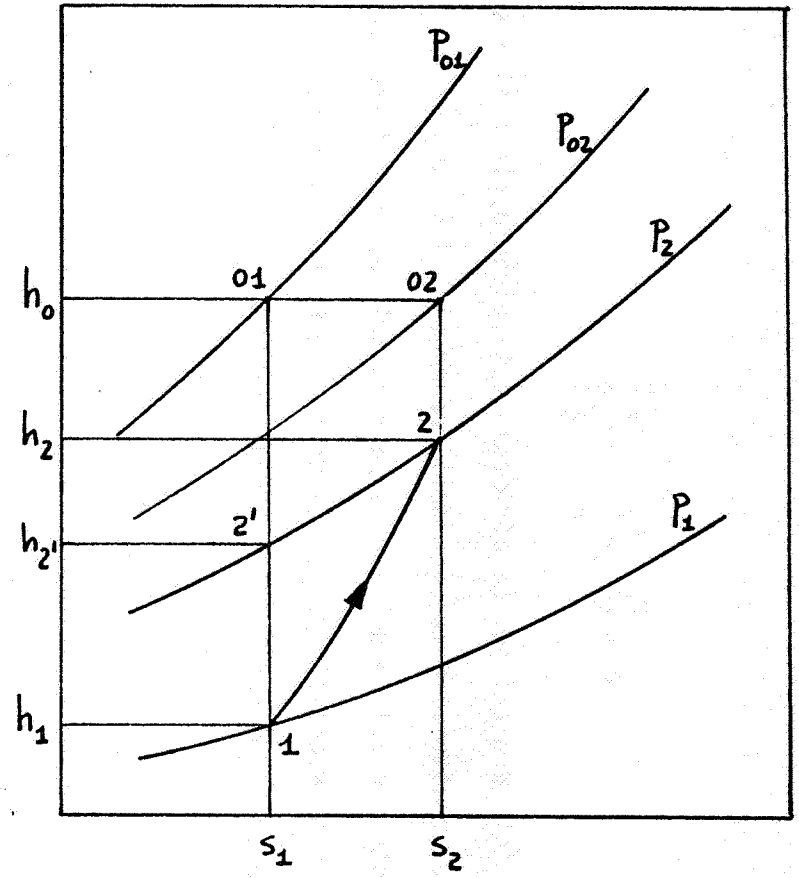
E' utile osservare il processo ora esaminato su di un diagramma h-s. Lo scopo dell'ugello è quello di trasformare parte dell'entalpia in energia cinetica ovvero quello di ottenere, una rapida caduta di pressione fra le sezioni 1 e 2 del condotto. Lo scopo del diffusore è invece quello di trasformare parte dell'energia cinetica in entalpia ed ottenere così un aumento (recupero)di pressione fra le due sezioni.

Lo stato del fluido nella sezione di ingresso dell'ugello è descritto dal punto 1 nel diagramma di Figura 6.5 ed in più dal valore di ξ_1.

Per la definizione di entalpia di ristagno il segmento 1-01 è costruito di lunghezza $\frac{1}{2}\xi_1^2$. L'unica isobara che passa per il punto 01 così costruito fissa il valore della pressione di ristagno p_{01}. Il processo ideale reversibile ($\dot{S}_{irr} = o$) porterebbe lo stato al punto 2', tuttavia, per effetto della irreversibilità del processo reale, l'entropia aumenta e la pressione p_2 della sezione di uscita viene raggiunta nel punto 2. A tale punto corrisponde la stessa entalpia di ristagno (attraverso il bilancio di energia) e quindi la lunghezza del segmento 2-02 è pari a $\frac{1}{2}\xi_2^2$. Si nota che l'effetto della irreversibilità del processo è stato di diminuire a p_{02} il valore della pressione di ristagno di uscita. Nella pratica si usa definire un'efficienza entalpica dell'ugello (si noti bene che tale efficienza non è un'efficienza termodinamica nel senso delle definizioni discusse nelle sezioni precedenti) mediante la relazione



ugello



diffusore

Fig. 6.5

$$\varepsilon = \frac{h_o - h_2}{h_o - h_{2'}} = \frac{\frac{1}{2}\xi_2^2}{\frac{1}{2}\xi_{2'}^2}$$

di ovvia interpretazione. Le efficienze entalpiche degli ugelli sono in genere abbastanza alte (ε dell'ordine di 0.9 ÷ 0.95).

L'interpretazione del diagramma h-s nel caso del diffusore è lasciata come esercizio per il lettore. Anche per il diffusore si definisce un'efficienza entalpica mediante la relazione

$$\varepsilon = \frac{p_{02}}{p_{01}} \quad .$$

Le efficienze dei diffusori sono invece piuttosto basse per l'esistenza di seri problemi tipicamente fluidodinamici di distacco nello strato limite in flussi con gradienti avversi di pressione come in questo caso.

Un caso di notevole importanza pratica è, infine, quello dell'ugello di laminazione isoentalpica dove ad un ugello segue una diffusione rapidissima e totalmente irreversibile.

Si supponga, per semplicità, che le aree A_1 e A_3 delle sezioni di ingresso e di uscita siano progettate in modo tale che dal bilancio di massa $(\rho_1 A_1 \xi_1 = \rho_3 A_3 \xi_3)$ risulti $\xi_1 = \xi_3$. Allora il bilancio di energia $\left(h_1^* + \frac{1}{2}\xi_1^2 = h_3^* + \frac{1}{2}\xi_3^2\right)$

Fig. 6.6

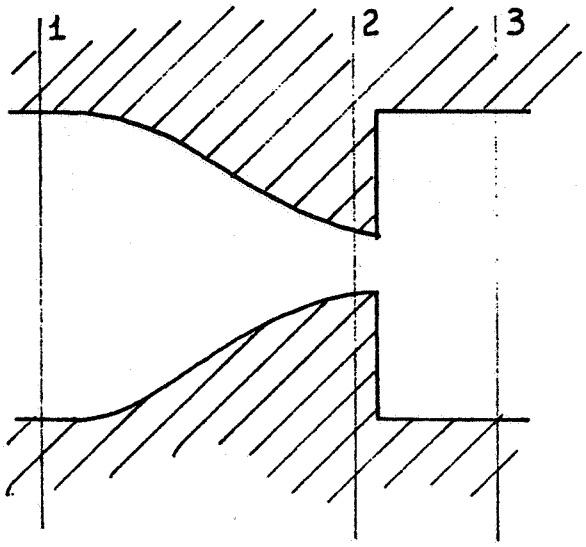


Fig. 6.6

diviene semplicemente

$$h_1^* = h_3^* \quad .$$

Nella pratica è molto comuni che risulti $\left|\frac{1}{2}\xi_1^2 - \frac{1}{2}\xi_3^2\right| \ll h_1^*$, dunque l'ultima relazione costituisce una buona approssimazione anche nel caso in cui l'ipotesi semplificativa adottata non sia verificata.

Un tale processo, altamente irreversibile, è usato nella pratica per realizzare abbassamenti rapidi della pressione in un condotto.

Le linee di Figura 6.7 sono tratteggiate perchè il sistema definito sezione per sezione nel tratto 2-3 non si trova in uno stato di equilibrio stabile, anche nella approssimazione che localmente il flusso sia un flusso di massa, perciò il suo stato non è definito soltanto dai valori di h ed s.

Normalmente l'effetto di questo ugello viene rappresentato soltanto globalmente mediante il tratto 1-3 nel diagramma di Figura 6.7.

L'irreversibilità si calcola facendo uso della relazione

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_h = -\frac{v}{T} \quad .$$

Si ha

$$\dot{S}_{irr} = \dot{n}\,(s_3 - s_1) = \dot{n}\int_1^3 ds = -\,\dot{n}\int_1^3 \frac{v}{T}\,dp.$$

Ad esempio, per un gas ideale risulta

$$\dot{S}_{irr} = -\,\dot{n}\,R\int_1^3 \frac{dp}{p} = \dot{n}\,R\,\ln\frac{p_1}{p_3} \quad .$$

Il coefficiente μ_{JT} di Joule-Thompson determina la variazione di

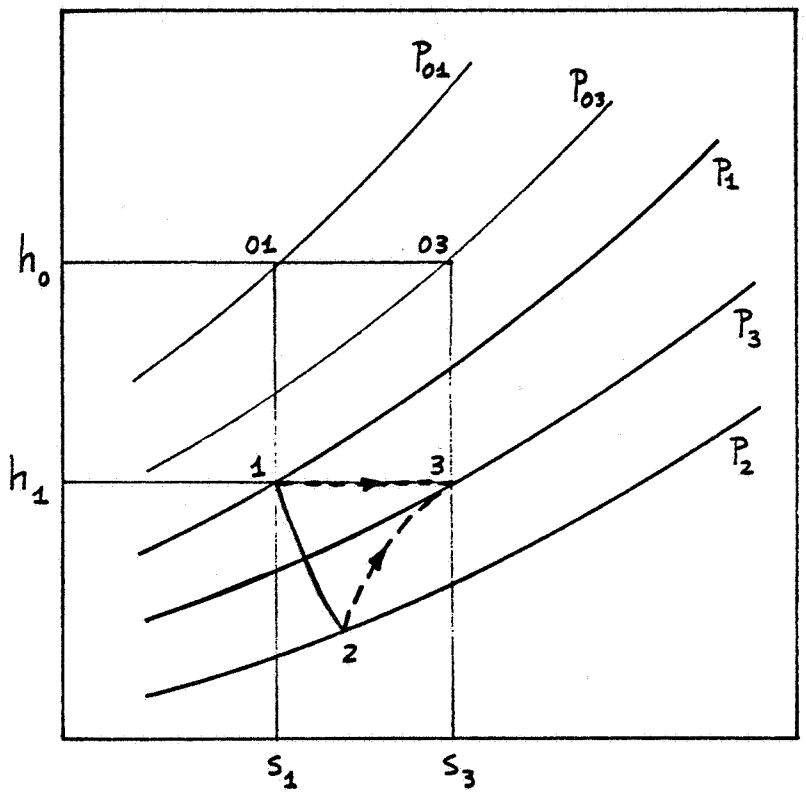


Fig. 6.7

temperatura nel processo

$$T_3 - T_1 = \int_1^3 dT = \int_1^3 \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h dp = \int_1^3 \mu_{JT}\, dp \quad .$$

Per i gas ideali tale variazione è nulla, per i fluidi reali invece il coefficiente μ_{JT} può assumere valori di entrambi i segni.

Miscelatore di due flussi

Si consideri la miscelazione dei due flussi di ingresso 1 e 2 nel flusso di uscita 3. Si supponga il caso stazionario, l'uniformità della pressione $p_1 = p_2 = p_3$ e l'assenza di reazioni chimiche o nucleari.

Fig. 6.8

Dal bilancio di massa si ha

$$\dot{n}_3 = \dot{n}_1 + \dot{n}_2$$

e dal bilancio di energia si ha

$$\dot{n}_3 h_3 = \dot{n}_1 h_1 + \dot{n}_2 h_2$$

Il bilancio di entropia

$$\dot{S}_{irr} = \dot{n}_3 s_3 - \dot{n}_1 s_1 - \dot{n}_2 s_2 \geqslant 0$$

ha anche la funzione di stabilire (ovvero di verificare) la compatibilità della direzione prescelta dei flussi con le leggi della Termodinamica.

Nel caso in cui si miscelino due flussi di uno stesso gas perfetto a diverse temperature, valgono le relazioni

$$h = h_o + c_p (T - T_o)$$

$$s = s_o + c_p \ln \frac{T}{T_o} - R \ln \frac{p}{p_o}$$

e si ottiene

Fig. 6.8

$$T_3 = \frac{\dot{n}_1 T_1 + \dot{n}_2 T_2}{\dot{n}_1 + \dot{n}_2}$$

$$\dot{S}_{irr} = \dot{n}_1 c_p \ln \frac{T_3}{T_1} + \dot{n}_2 c_p \ln \frac{T_3}{T_2} \geqslant 0 \quad .$$

Poichè i due gas perfetti 1 e 2 sono composti dello stesso tipo di materia, la cosiddetta <u>entropia di miscelamento</u> già definita in precedenza è nulla, e pertanto non contribuisce alla produzione di entropia per irreversibilità.

Scambiatore di calore

Due flussi si scambiano energia $\dot{Q}$, mediante interazione di tipo calore con le pareti dei condotti ed interazione di tipo calore fra le pareti dei condotti (Figura 6.9).

Fig. 6.9

Si supponga il caso stazionario e l'assenza di reazioni chimiche. Il bilancio di massa asserisce semplicemente che $\dot{n}_1 = \dot{n}_3$ e $\dot{n}_2 = \dot{n}_4$. Dal bilancio di energia si ha

$$\dot{Q} = \dot{n}_1 (h_1 - h_3) = \dot{n}_2 (h_4 - h_2)$$

e dal bilancio di entropia

$$\dot{S}_{irr} = \dot{n}_1 (s_3 - s_1) + \dot{n}_2 (s_4 - s_2) \geqslant 0 \quad .$$

Nel caso di gas perfetti e di assenza di cadute di pressione nei due condotti ($p_1 = p_3$, $p_2 = p_4$) si ha

$$\dot{Q} = \dot{n}_1 c_{p1} (T_1 - T_3) = \dot{n}_2 c_{p2} (T_4 - T_2)$$

$$\dot{S}_{irr} = \dot{n}_1 c_{p1} \ln \frac{T_3}{T_1} + \dot{n}_2 c_{p2} \ln \frac{T_4}{T_2} \geqslant 0$$

ovvero

$$\dot{S}_{irr} = \dot{Q} \left[\frac{\ln (T_4/T_2)}{T_4 - T_2} - \frac{\ln (T_3/T_1)}{T_3 - T_1} \right] \geqslant 0 \quad .$$

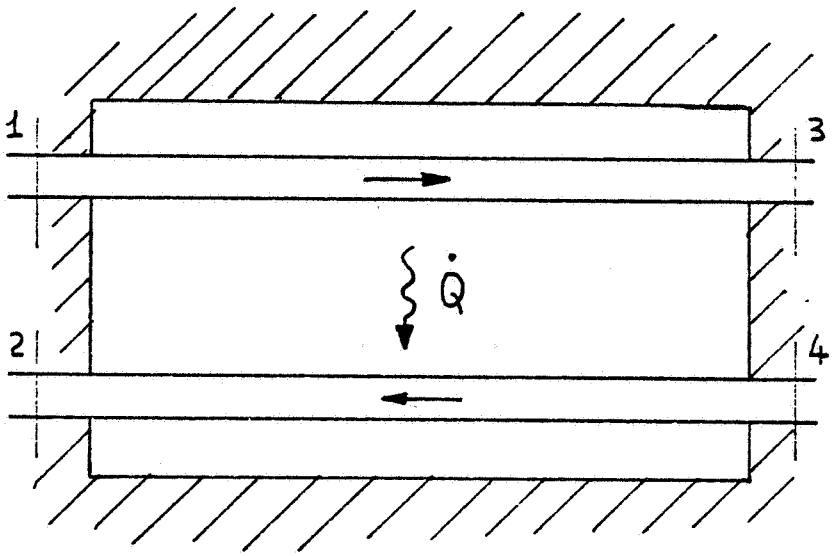


Fig. 6.9

Si consideri ora il caso in cui le temperature dei due flussi siano diverse ma costanti lungo ciascun condotto (ciò si realizza ad esempio se gli elementi di fluido di entrambi i flussi all'interno dello scambiatore sono in stato bifase, ad esempio, liquido e vapore).

La produzione di entropia in questo caso particolare è, ovviamente,

$$\dot{S}_{irr} = \dot{Q}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) .$$

Nella pratica (in accordo con la teoria dei fenomeni di trasporto irreversibili stazionari e lineari che qui non viene trattato), se A è l'area di una superficie caratteristica di scambio termico, si scrive

$$\dot{Q} = AU\,(T_1 - T_2)$$

così definendo il coefficiente globale U di scambio termico. Ammessa la validità di tale definizione, si ha

$$\dot{S}_{irr} = \frac{\dot{Q}^2}{A\,U\,T_1\,T_2} .$$

Nel caso in cui la temperatura vari lungo i due condotti, allora occorre scrivere una equazione indefinita per il generico tratto di lunghezza infinitesima e quindi integrare tale equazione fra le sezioni di ingresso ed uscita.

Infine, si noti che, se il trasferimento di energia (ad esempio attraverso una parete solida) avviene per conduzione secondo Fourier, si hanno le seguenti equazioni indefinite

$$\underline{\dot{q}} = - k \underline{\nabla} T$$

$$\dot{S}_{irr} = \underline{\dot{q}} \cdot \underline{\nabla} \left(\frac{1}{T}\right) = - \frac{1}{T^2} \underline{\dot{q}} \cdot \underline{\nabla} T = \frac{\underline{\dot{q}} \cdot \underline{\dot{q}}}{k\ T^2}$$

dove $\underline{\nabla} T$ = grad T, $\underline{\dot{q}}$ è il vettore trasferimento di calore per unità di superficie e k è il coefficiente di conducibilità termica del materiale. Quindi la produzione locale di entropia per irreversibilità è proporzionale al quadrato del gradiente locale di temperatura ed è inversamente proporzionale al quadrato del valore della temperatura.

Reattore

Il componente di impianto termico nel quale avvengono le reazioni chimiche o nucleari che caratterizzano l'impianto stesso, è detto reattore. Negli impianti di produzione di lavoro utile le reazioni che interessano sono quelle esotermiche (si veda al Capitolo successivo per la definizione), tipicamente le reazioni di combustione di idrocarburi e le reazioni nucleari di fissione di nuclei atomici pesanti.

Negli impianti di utilizzazione di lavoro utile o negli impianti misti possono anche interessare le reazioni endotermiche.

In un impianto di produzione di lavoro è possibile distinguere due categorie di reattori: reattori a flusso di combustibile e reattori a carica periodica di combustibile.

Per il reattore a flusso stazionario di combustibile schematizzato in Figura 6.10, i reagenti entrano già miscelati dal condotto R ed i prodotti escono dal condotto P. Essendo la reazione esotermica, lo scopo dell'impianto è quello di estrarre energia dal reattore mediante interazione di tipo calore, tipicamente per mezzo di un fluido termovettore. Il calore scambiato è indicato con $(-\dot{Q}_r)$ e la temperatura T_r associata è

Fig. 6.10

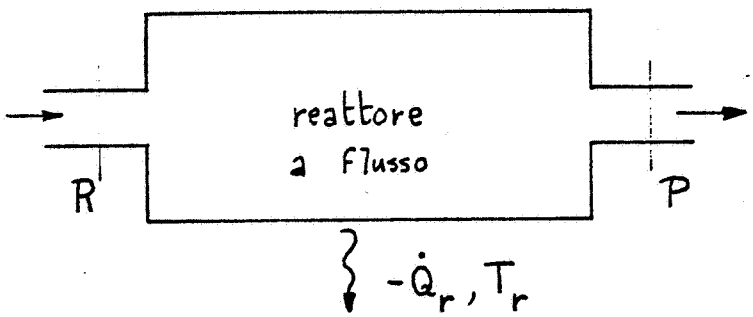


Fig. 6.10

quella degli elementi del reattore che cedono energia al fluido termovettore. Essendo il flusso stazionario, dal bilancio di massa si ha $\dot{m}$ = cost., dal bilancio di energi si ha

$$(-\dot{Q}_r) = \dot{m}(h_R^* - h_P^*)$$

e dal bilancio di entropia si ha

$$\dot{S}_{irr} = \frac{(-\dot{Q}_r)}{T_r} + \dot{m}\,(s_P^* - s_R^*) \quad .$$

Si noti che il bilancio di massa non implica $\dot{n}$ = cost., ciò che si verifica solo se le masse molecolari di reagenti e prodotti sono uguali, ovvero se $M_R = M_P$.

Per il reattore a carica periodica di combustibile, schematizzato in Figura 6.11, non vi sono condotti di ingresso od uscita poichè i prodotti vengono sostituiti con i reagenti soltanto ad intervalli finiti di tempo. Senza entrare nei dettagli dei meccanismi di reazione, si consideri l'effetto globale della reazione che trasforma i reagenti R nei prodotti P.

Fig. 6.11

E' conveniente allora definire una frazione massica di prodotti

$$x_P = \frac{m_P}{m_R + m_P} \quad .$$

La generica proprietà Z per il reattore risulterà quindi

$$Z = m\,(x_P\, z_P^* + (1 - x_P)\, z_R^*)$$

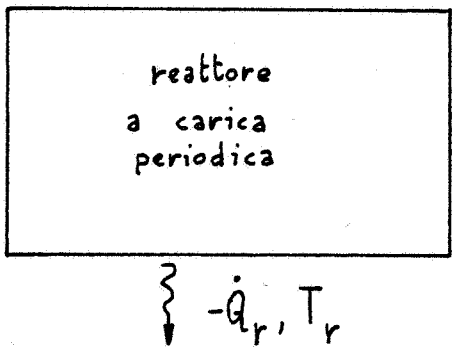


Fig. 6.11

dove $m = m_R + m_P$ = cost., essendo il sistema chiuso.

La cinetica delle reazioni in gioco determinerà la rapidità di formazione dei prodotti, indicata con $\dot{x}_P$.

Così, dal bilancio di energia si ha

$$(-\dot{Q}_r) = m\dot{x}_P\,(u_R^* - u_P^*)$$

e dal bilancio di entropia si ha

$$\dot{S}_{irr} = \frac{(-\dot{Q}_r)}{T_r} + m\,\dot{x}_P\,(s_P^* - s_R^*) \quad .$$

Questa irreversibilità è di notevole importanza pratica. Nel caso della combustione di idrocarburi essa è responsabile di una perdita di efficienza termodinamica pari a circa il 30%, pur nella totale assenza di perdite di energia.

Come detto, l'estrazione di energia dal reattore avviene tipicamente mediante interazione di tipo calore con un fluido termovettore. Non si intende qui descrivere i diversi modi di realizzare tale trasferimento di energia. A titolo esemplificativo si considera l'utilizzazione del calore $\dot{Q}_r$ per produrre il cambiamento di fase da liquido a vapore di un flusso di acqua mediante un <u>ebollitore</u>.

Un altro modo può essere quello di trasferire energia dai prodotti di combustione ad un flusso di aria mediante scambiatore di calore.

Ebollitore

Si considera qui un tratto di condotto di lunghezza infinitesima nel quale è presente un flusso bifase liquido L e vapore V , ad esempio di acqua. Si suppone che un reattore posto in qualche modo a contatto con il condotto fornisca il calore $d\dot{Q}_r$ alla temperatura T_r. Il flusso bifase sia stazionario con portata massica $\dot{m}$ e pressione p fissata. Per la regola delle fasi, la temperatura T è fissata di conseguenza. Conviene definire la frazione di portata massica del vapore nel condotto

Fig. 6.12

$$x_V = \frac{\dot{m}_V}{\dot{m}_L + \dot{m}_V}$$

così che risulti

$$\dot{m}_V = x_V \dot{m} \qquad e \qquad \dot{m}_L = (1 - x_V)\,\dot{m} \quad .$$

Poichè p e T sono fissate lungo il condotto, risultano fissati anche i valori delle proprietà specifiche z_V^*, z_L^* relative agli e-elementi di fluido nelle fasi vapore e liquido. Così, nella sezione con frazione di vapore x_V si ha

$$\dot{m}\, z^* = \dot{m}_V\, z_V^* + \dot{m}_L\, z_L^* = \dot{m}\left[x_V\, z_V^* + (1 - x_V)\, z_L^* \right]$$

dove z^* è definita mediante questa relazione e rappresenta il valo

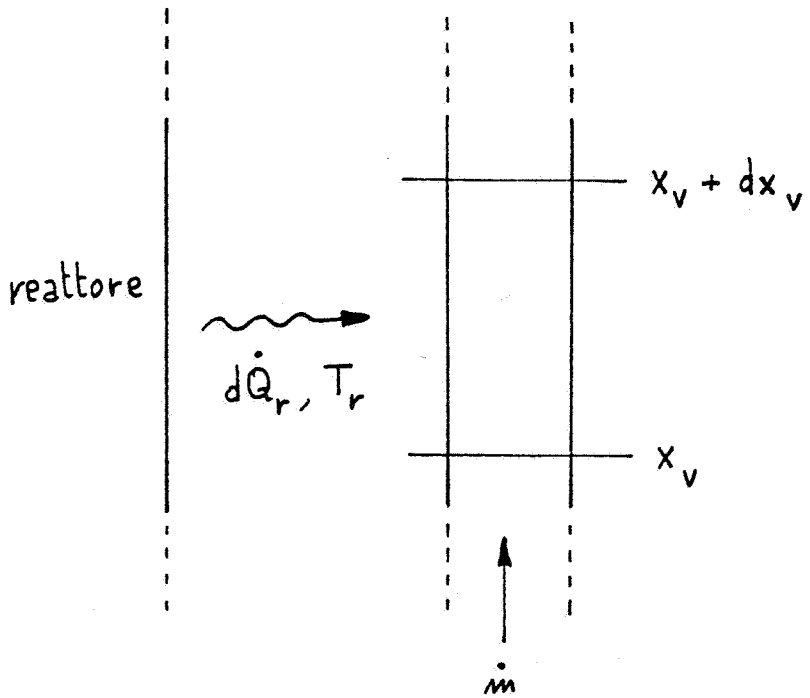


Fig. 6.12

re della proprietà specifica per un ipotetico flusso monofase equivalente.

Dal bilancio di energia si ha

$$\dot{m}\, dh^* = d\dot{Q}_r$$

ovvero

$$dx_V = \frac{d\dot{Q}_r}{\dot{m}(h_V^* - h_L^*)} \quad .$$

Dal bilancio di entropia si ha

$$d\,\dot{S}_{irr} = \dot{m}\,(s_V^* - s_L^*)\; d\,x_V - \frac{d\dot{Q}_r}{T_r}$$

e, ricordando che $h_{LV} = T\, s_{LV}$, risulta

$$d\,\dot{S}_{irr} = \frac{d\dot{Q}_r}{T}\left(1 - \frac{T}{T_r}\right)$$

relazione che pone anche la condizione $T \leqslant T_r$ perchè risulti $d\,\dot{S}_{irr} \geqslant 0$. L'irreversibilità qui calcolata è di notevole importanza pratica. Ad esempio, negli impianti di tipo convenzionale per la produzione di lavoro utile a combustione di idrocarburi, questa irreversibilità è causa di una perdita di efficienza termodinamica pari a circa il 25%. Il salto di temperatura da T_r a T rappresenta infatti una perdita netta di energia disponibile alla produzione di lavoro, pur nella totale assenza di perdite di energia.

Turbina

La turbina è un componente aperto di un impianto termico che, utilizzando il cambiamento di stato fra i flussi di ingresso e di uscita, produce lavoro utile e lo trasmette all'esterno mediante albero rotante.

Nella situazione di flusso stazionario, dal bilancio di energia si ha

Fig. 6.13

$$\dot{W}_u = \dot{m}\,(h_1^* - h_2^*) + \dot{m}g(z_1 - z_2) + m(\xi_1^2/2 - \xi_2^2/2)$$

e del bilancio di entropia si ha

$$\dot{S}_{irr} = \dot{m}\,(s_2^* - s_1^*) \quad .$$

Diversi tipi di turbina sfruttano in diverse proporzioni i tre termini del bilancio di energia. Turbine a gas ed a vapore sfruttano principalmente il salto entalpico, turbine idrauliche in camera libera sfruttano principalmente il salto geodetico mentre turbine idrauliche alimentate da una condotta forzata sfruttano principalmente il salto cinetico.

Qui si suppone, per semplicità, di poter trascurare il salto geodetico ed il salto cinetico rispetto al salto entalpico, così che il bilancio di energia diviene semplicemente

$$\dot{W}_u = \dot{m}\,(h_1^* - h_2^*) \quad .$$

Nella pratica si definisce un'efficienza entalpica della turbina mediante la relazione

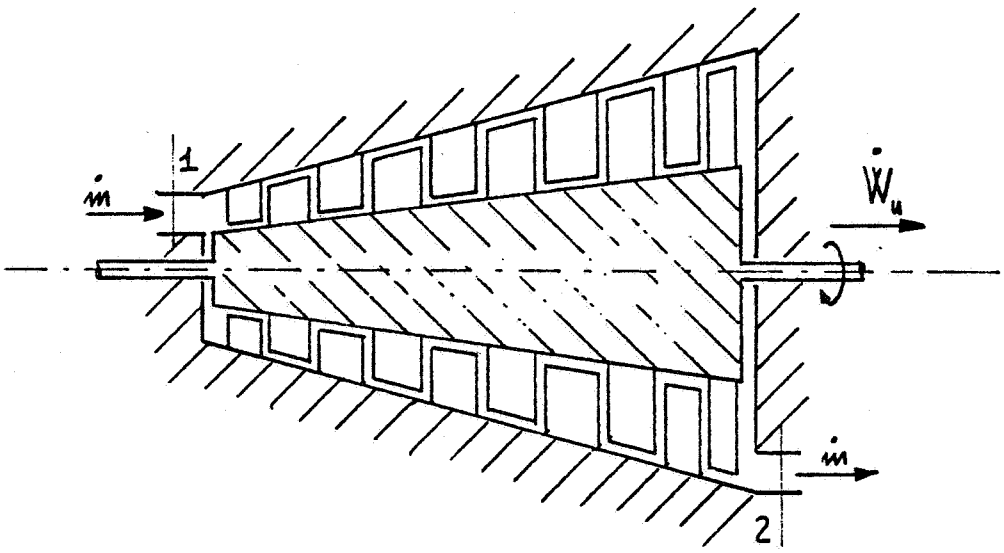


Fig. 6.13 - Turbina

$$\varepsilon = \frac{\dot{W}_u}{(\dot{W}_{12'})_{rev}} = \frac{h_1^* - h_2^*}{h_1^* - h_{2'}^*}$$

dove lo stato 2' ha pressione p_2 ed entropia tale che $\dot{S}_{irr} = o$ ovvero, nel caso di turbina adiabatica qui considerato, risulta $s_{2'}^* = s_1^*$.

Si deve notare che tale efficienza <u>non è</u> un'efficienza termodinamica nel senso delle definizioni discusse nel presente Capitolo, infatti risulta $(\dot{W}_{12'})_{rev} \neq \dot{W}_{u\ rev}$ essendo $\dot{W}_{u\ rev} = \dot{m}\left[(h_1^* - h_2^*) - T_o\,(s_1^* - s_2^*)\right]$.

Nel caso di turbina a gas, nella approssimazione di gas ideale perfetto, valgono le seguenti relazioni

$$h_1^* - h_2^* = c_p^*\ (T_1 - T_2)$$

$$s_2^* - s_1^* = R^* \ln \frac{p_1}{p_2} - c_p^* \ \ln \frac{T_1}{T_2} \quad .$$

Il massimo lavoro estraibile, fissato il salto di pressione da p_1 a p_2, è ottenuto mediante il processo reversibile per il quale risulta, ponendo $s_{2'}^* - s_1^* = o$,

$$\frac{T_{2'}}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{R^*/c_p^*}$$

(si veda anche la Figura 6.14).

In tal caso il lavoro utile del processo reversibile diviene

$$(\dot{W}_{12'})_{rev} = \dot{m}\ c_p^*\ T_1 \left[1 - (p_2/p_1)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]$$

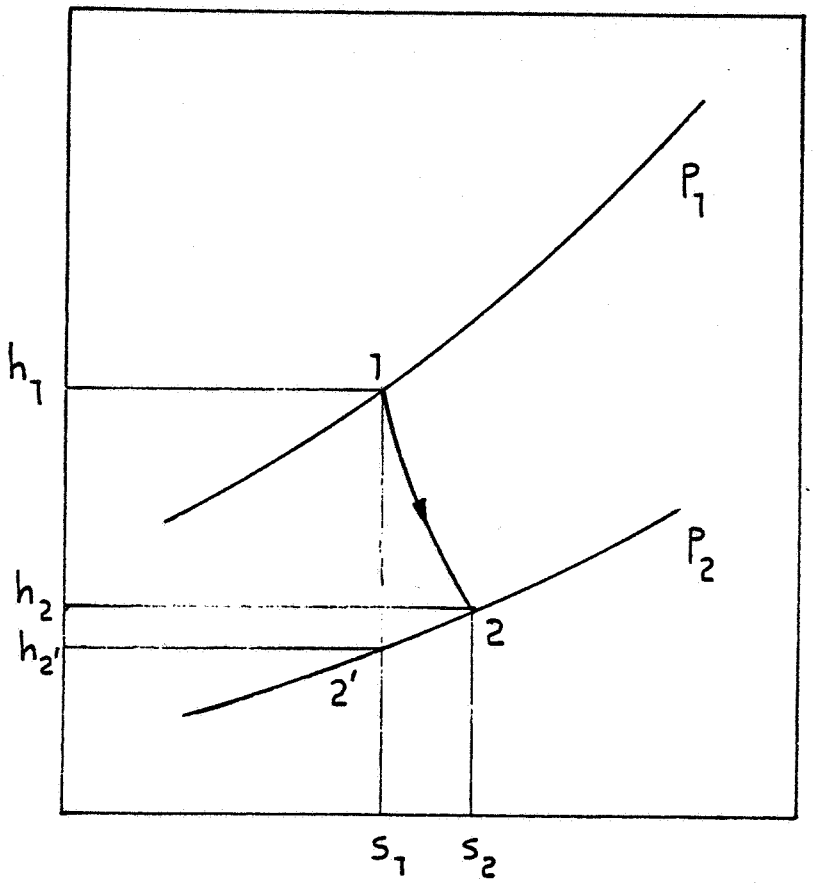


Fig. 6.14 - Turbina a gas

dove si è ricordato che $\gamma = c_p/c_v$ e $c_p - c_v = R$, per un gas ideale.

Infine l'efficienza entalpica sopra definita risulta

$$\varepsilon = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_{2'}} \quad .$$

Nel caso di turbina a vapore, è prevista la possibilità della formazione di un flusso bifase nella turbina soprattutto in corrispondenza degli ultimi stadi di espansione. La Figura 6.15 rappresenta l'andamento qualitativo del processo in turbina. L'interpretazione della Figura viene lasciata al lettore come esercizio. In questo caso, data la vicinanza degli stati degli elementi di fluido alla curva di saturazione, non esistono espressioni analitiche sufficientemente approssimate per i valori di entalpia ed entropia in funzione di pressione e temperatura. Occorre quindi fare uso delle tabelle del vapore o di formule di interpolazione da esse derivate.

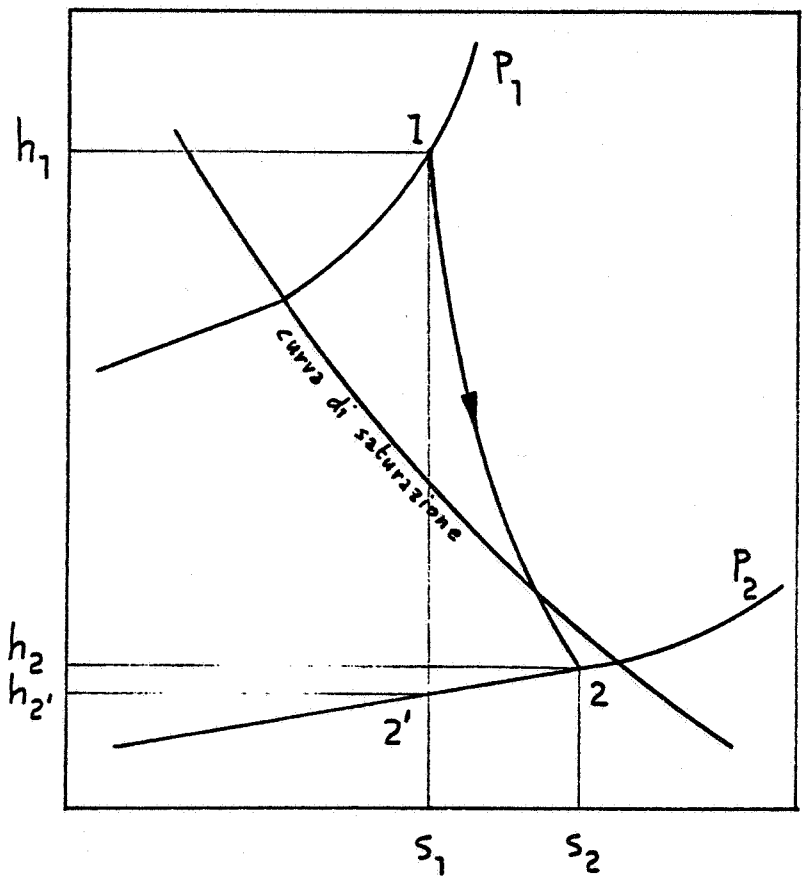


Fig. 6.75 - Turbina a vapore

Separatore di vapore

Si consideri qui un separatore ideale di vapore adiabatico e reversibile.
Questo componente può ad esempio ricevere, tramite il condotto di ingresso 1, il flusso in uscita da una turbina a vapore di alta pressione per effettuarne la separazione del vapore, che in uscita al condotto V può venire surriscaldato e successivamente espanso in una turbina a vapore di bassa pressione. Il liquido in uscita al condotto L può venire utilizzato in un preriscaldatore.

Fig. 6.76

Sia x_V la frazione di portata massica del vapore nel condotto 1 di ingresso. Per un separatore ideale si intende che la portata al condotto V è un flusso monofase di vapore e la portata al condotto L è un flusso monofase di liquido. Dal bilancio di massa si ha

$$\dot{m} = \dot{m}_V + \dot{m}_L \quad .$$

Dal bilancio di energia si ha

$$\dot{m}\,(x_V\, h_V^* + (1 - x_V)\, h_L^*) = \dot{m}_V\, h_V^* + \dot{m}_L\, h_L^*$$

e, risolvendo, si ottiene

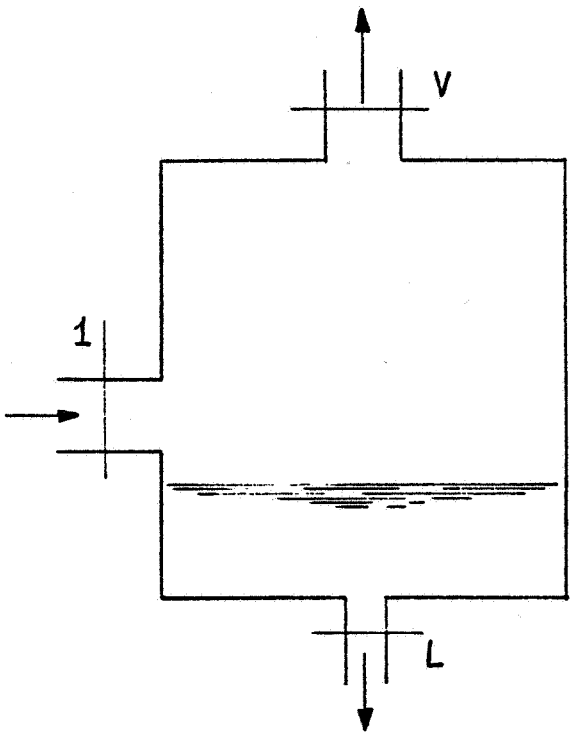


Fig. 6.16 - Separatore di vapore

$$\left(\frac{\dot{m}_v}{\dot{m}} - x_v\right)\ (h_v^* - h_L^*) = o$$

da cui risulta $\dot{m}_v = x_v\dot{m}$, ciò che asserisce semplicemente che, essendo il separatore adiabatico, non avviene transizione netta di fase ma soltanto separazione fisica del vapore dal liquido.

Condensatore

Il vapore in uscita da una turbina di bassa pressione, sia esso secco (punto 1, in Figura 6.18), saturo (punto 1') oppure umido (punto 1"), viene immesso in uno scambiatore di calore con lo scopo di condensare e rendere del liquido saturo (punto 2). Un tale scambiatore, in interazione di tipo calore con un serbatoio a temperatura T_0, è detto condensatore. Nella situazione stazionaria ($\dot{m}$ = cost), dal bilancio di energia si ha

$$-\dot{Q}_0 = \dot{m}\,(h_1^* - h_2^*)$$

e dal bilancio di entropia si ha

$$\dot{S}_{irr} = \frac{(-\dot{Q}_0)}{T_0} - \dot{m}\,(s_1^* - s_2^*) \quad .$$

Nel caso particolare in cui nella sezione 1 entri vapore saturo (punto 1'), ricordando che $h_V^* - h_L^* = T\,(s_V^* - s_L^*)$, si ottiene

$$\dot{S}_{irr} = \frac{(-\dot{Q}_0)}{T_0}\,\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad .$$

Ricordando che $T_0\,\dot{S}_{irr}$ rappresenta una perdita netta di energia disponibile, si vede che il rapporto $T_0\,\dot{S}_{irr}/(-\dot{Q}_0)$, fra energia disponibile perduta al condensatore ed energia ceduta al serbatoio, è pari a $1 - T_0/T$ ed è dunque normalmente molto piccolo (se T_0=300 K e T = 350 K, il rapporto risulta pari a circa il 14%). Ne consegue l'osservazione che in un impianto termico il contributo di irreversibilità, e dunque di perdita di energia disponibile, dato dal consensatore è in genere di entità piccola rispetto alla irreversibilità totale dell'impianto.

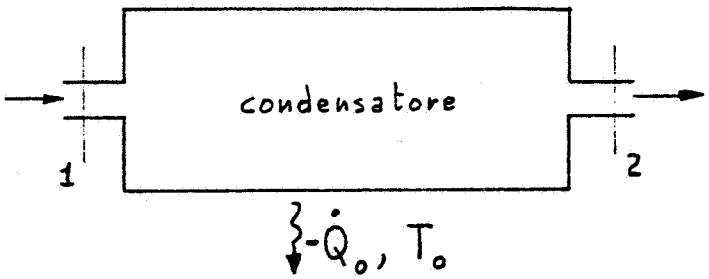


Fig. 6.17

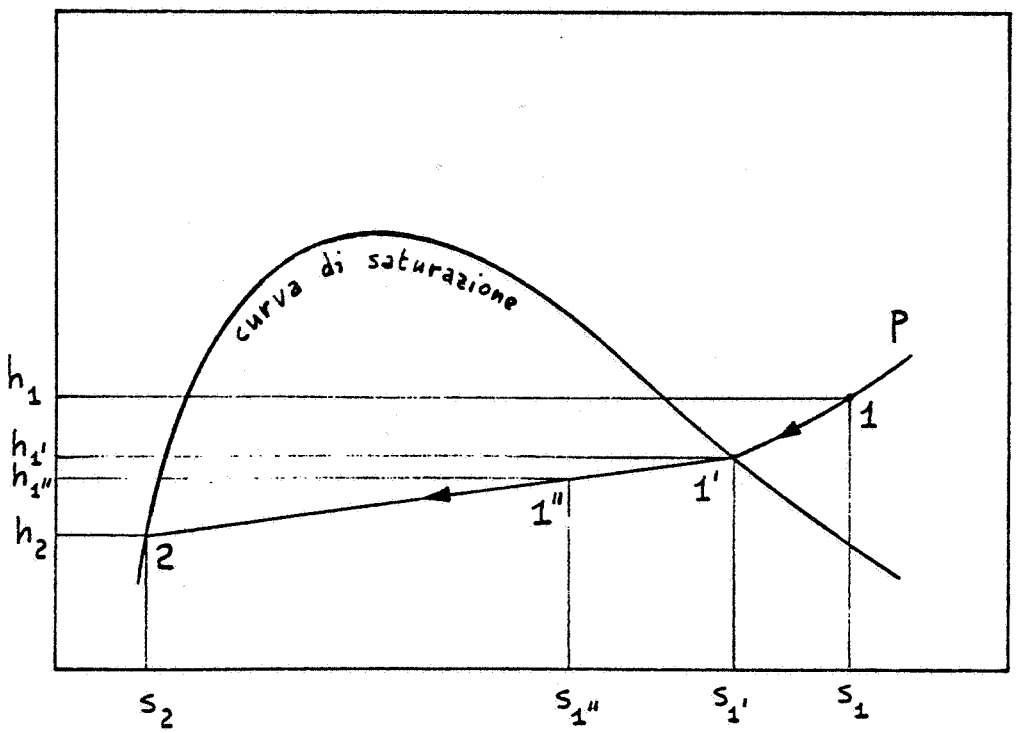


Fig. 6.18

Pompa

La pompa è un componente adiabatico che permette di innalzare il livello di pressione di un flusso liquido.

Fig. 6.19

Siano p_1 e p_2 le pressioni alle sezioni di ingresso ed uscita e sia $(-\dot{W})$ il lavoro utilizzato dalla pompa nell'unità di tempo. Dal bilancio di energia si ha

$$-\dot{W} = \dot{n}\,(h_2 - h_1)$$

e dal bilancio di entropia si ha

$$\dot{S}_{irr} = \dot{n}\,(s_2 - s_1) \quad .$$

Ricordando che

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = v \quad ,$$

è immediato calcolare il lavoro necessario per ottenere lo stesso salto di pressione da p_1 a p_2 mediante un processo reversibile ($\dot{S}_{irr} = 0$, $s_{2'} = s_1$). Risulta

$$(-\dot{W}_{12'})_{rev} = \dot{n}\,(h_{2'} - h_1) = \dot{n}\int_1^{2'}\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s dp = \dot{n}\int_1^{2'} v\,dp \quad .$$

Nella approssimazione di fluido incomprimibile ideale, v = cost., risulta

$$(-\dot{W}_{12'})_{rev} = \dot{n}\,v\,(p_2 - p_1) \quad .$$

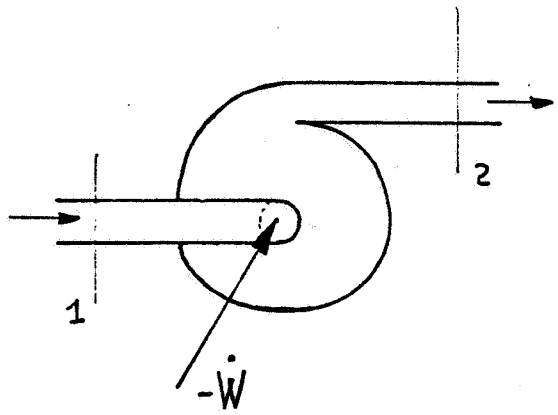


Fig. 6.19 - Pompa

Nella pratica si definisce una <u>efficienza entalpica della pompa</u> mediante la relazione

$$\varepsilon = \frac{(-\dot{W})}{(-\dot{W}_{12'})_{rev}} = \frac{h_2 - h_1}{h_{2'} - h_1} \quad .$$

Compressore

Il compressore è un componente adiabatico che permette di innalzare il livello di pressione di un flusso di gas o vapore.
Nella situazione di flusso stazionario e trascurando i salti geodetici e cinetici, dal bilancio di energia si ha

$$-\dot{W} = \dot{n}\,(h_2 - h_1)$$

e dal bilancio di entropia

$$\dot{S}_{irr} = \dot{n}\,(s_2 - s_1) \quad .$$

Anche qui, nella pratica, si definisce un'efficienza entalpica del compressore mediante la relazione

Fig. 6.20

$$\varepsilon = \frac{(-\dot{W})}{(-\dot{W}_{12'})_{rev}} = \frac{h_2 - h_1}{h_{2'} - h_1}$$

facilmente interpretabile con l'aiuto della Figura 6.21.
Nel caso di compressione di gas, nella approssimazione di gas ideale perfetto, risulta

$$\frac{T_{2'}}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

e

$$(-\dot{W}_{12'})_{rev} = \dot{n}\, c_p\, T_1 \left[(p_2/p_1)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad .$$

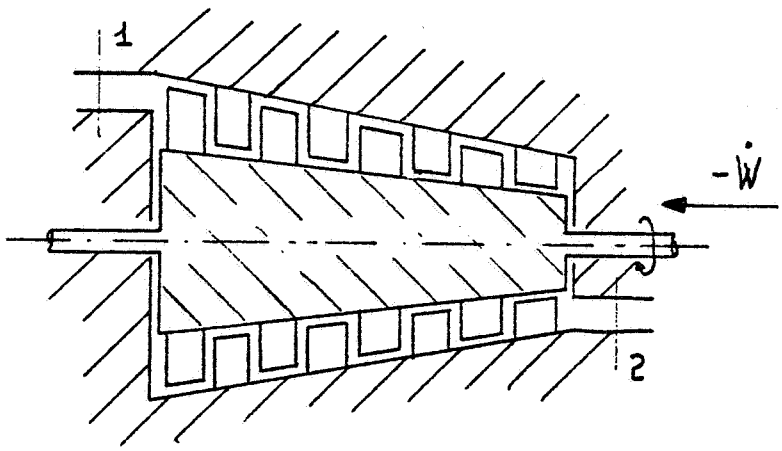


Fig. 6.20 - Compressore

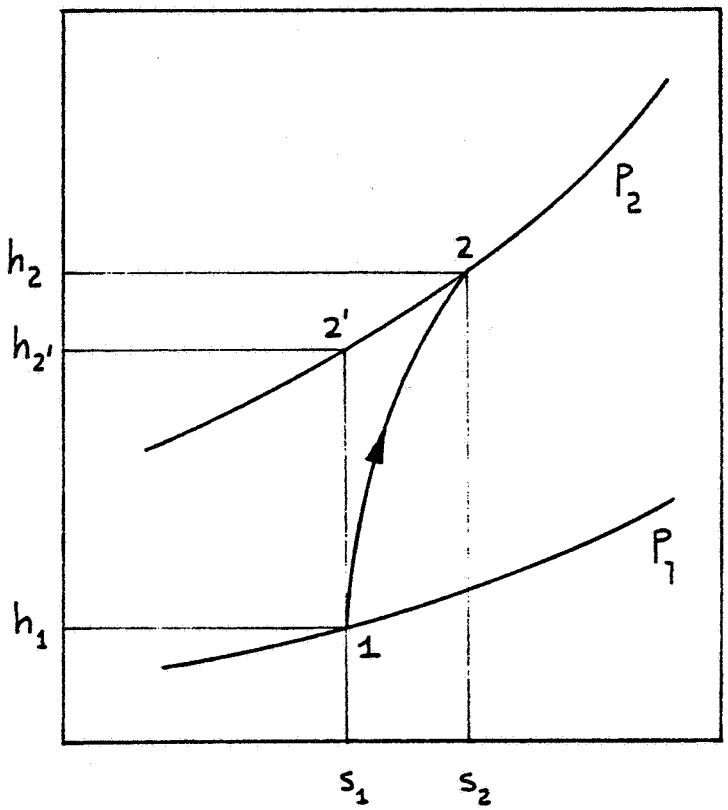


Fig. 6.21

CAPITOLO 7

EQUILIBRIO CHIMICO

Introduzione

In questo Capitolo si studia l'equilibrio stabile di sistemi semplici multicomponenti la cui composizione puo' essere alterata mediante reazioni chimiche. Il meccanismo mediante il quale la composizione puo' essere variata e' specificato dall'equazione chimica la quale fissa le proporzioni con le quali tali variazioni possono avvenire.

Il primo problema che sorge nell'analisi di questi sistemi e' la necessita' di utilizzare per le diverse sostanze dati che siano compatibili e coerenti con la teoria generale. Infatti, poiche' si devono confrontare stati di un sistema con diverse composizioni, risulta necessario che i valori assoluti delle proprieta' dei vari componenti siano fra loro confrontabili. Il problema si risolve riferendo tutte le sostanze ad uno stato standard ed assegnando alle varie proprieta' delle diverse sostanze in tale stato valori fra loro confrontabili, in genere determinati sperimentalmente.

Il secondo problema che sorge nell'analisi di questi sistemi e' quello di determinare la composizione di equilibrio stabile in accordo con il Teorema 20. Si e' gia' introdotta una simbologia generalizzata che permette di riferirsi alla reazione chimica generica. Qui si applica e si amplia tale simbologia per ottenere le relazioni che stabiliscono la composizione di equilibrio chimico stabile per sistemi multicomponenti nei quali soltanto alcuni meccanismi di reazione siano permessi oppure nei quali tutti i meccanismi di reazione possibili siano permessi.

Richiami e definizioni

Siano A_i i simboli dei componenti che partecipano ad una reazione chimica, ν_i i coefficenti stechiometrici corrispondenti, c_j la quantità dei nuclei atomici del tipo j e a_{ji} il numero di nuclei atomici del tipo j presenti nel componente elementare con simbolo A_i. Sono già state definite le seguenti relazioni che caratterizzano una reazione chimica.

Relazione di proporzionalità

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_r}{\nu_r} = d\varepsilon$$

dove ε è la coordinata di reazione.

Equazione chimica

$$\sum_{i=1}^{r} \nu_i A_i = o$$

dove, per convenzione, $\nu_i > o$ per i prodotti e $\nu_i < o$ per i reagenti.

Equazione di equilibrio chimico (Teorema 20)

$$\sum_{i=1}^{r} \nu_i \mu_i = o \quad .$$

Equazione di conservazione della composizione atomica

$$dc_j = \sum_{i=1}^{r} a_{ji}\, dn_i = o \quad \text{per ogni } j = 1, 2, \dots, q$$

dalla quale segue, per una reazione con coefficienti stechiometrici ν_i, l'<u>equazione stechiometrica</u>

$$\sum_{i=1}^{r} a_{ji}\, \nu_i = o \text{ per ogni } j = 1,2,\ldots,q \quad .$$

Frazione molare e grado di reazione

Il sistema in Figura 7.1 è un sistema semplice multicomponente soggetto ad una sola reazione chimica e rappresentato in due stati coi valori diversi della coordinata di reazione ε (ad esempio, ε = o può corrispondere allo stato che si stabilisce appena dopo la miscelazione dei reagenti). Dalla relazione di proporzionalità segue che, per ogni ℓ ,

$$dn_\ell = \nu_\ell \, d\varepsilon$$

e, integrando,

$$n_\ell = n_{\ell o} + \nu_\ell \varepsilon \ .$$

Si definiscono le seguenti quantità

$$n_o = \sum_i n_{io} \ , \quad n = \sum_i n_i$$

e

$$\nu = \sum_i \nu_i$$

dove ν può essere in generale positivo, negativo o nullo. Risulta

$$n = n_o + \nu\varepsilon \ .$$

Si definisce poi il <u>grado di reazione</u> ξ

$$\xi = \frac{\varepsilon}{n_o}$$

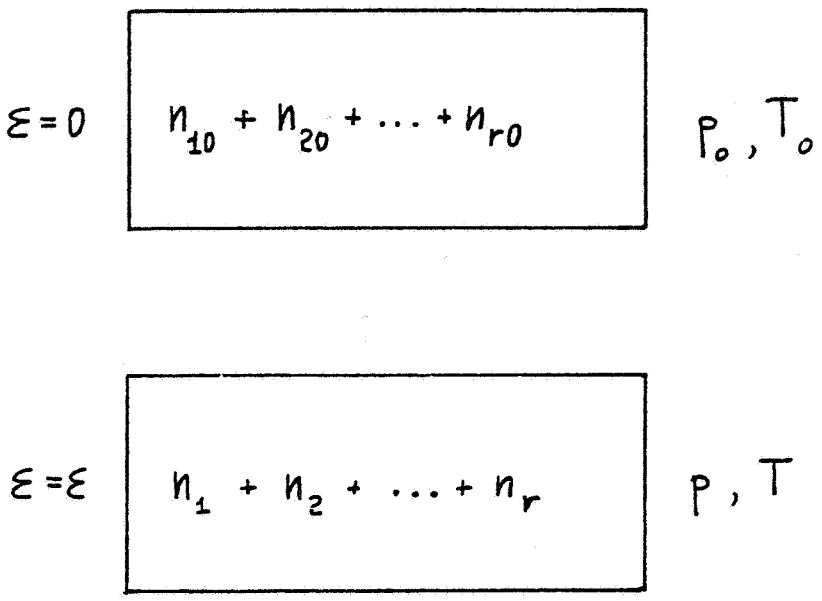

$\varepsilon = 0$
$n_{10} + n_{20} + \ldots + n_{r0}$
p_0, T_0
$\varepsilon = \varepsilon$
$n_1 + n_2 + \ldots + n_r$
p, T

Fig. 7.1

Risulta

$$y_\ell = \frac{n_\ell}{n} = \frac{n_{\ell o} + \nu_\ell \varepsilon}{n_o + \nu \varepsilon} = \frac{y_{\ell o} + \nu_\ell \xi}{1 + \nu \xi}$$

relazione questa molto utile nella pratica, infatti, noti i coefficenti stechiometrici ν_i, nota la composizione iniziale y_{io} e noto il grado di reazione ξ si ottiene la composizione y_i.

Se le reazioni sono più di una, la relazione di proporzionalità è

$$dn_\ell = \sum_k \nu_{k\ell} \, d\varepsilon_k$$

che integrata dà

$$n_\ell = n_{\ell o} + \sum_k \nu_{k\ell} \, \varepsilon_k \quad .$$

Definendo n_o ed n come sopra, e

$$\nu^k = \sum_i \nu_{ki} \quad ,$$

risulta

$$n = n_o + \sum_k \nu^k \varepsilon_k \quad .$$

Infine, definito il grado di reazione della reazione k,

$$\xi_k = \frac{\varepsilon_k}{n_o} \quad ,$$

si ha

$$y_\ell = \frac{n_\ell}{n} = \frac{n_{\ell o} + \sum_k \nu_{k\ell}\,\varepsilon_k}{n_o + \sum_k \nu^k \varepsilon_k} = \frac{y_{\ell o} + \sum_k \nu_{k\ell}\,\xi_k}{1 + \sum_k \nu^k \xi_k} \quad .$$

E' spesso conveniente considerare anche la <u>reazione globale</u>, pari alla somma di tutte le reazioni,

$$\sum_k \sum_i \nu_{ki} A_i = \sum_i \left(\sum_k \nu_{ki} \right) A_i = \sum_i \nu'_i A_i = 0$$

dove si è definito il coefficente stechiometrico globale (diverso da ν^k)

$$\nu'_i = \sum_k \nu_{ki} \quad .$$

Definita poi la coordinata di reazione globale

$$\varepsilon' = \frac{\sum_k \nu_{ki}\,\varepsilon_k}{\sum_k \nu_{ki}}$$

risulta

$$dn_\ell = \nu'_\ell \, d\varepsilon'$$

$$n_\ell = n_{\ell o} + \nu'_\ell \, \varepsilon'$$

e, definito

$$\nu' = \sum_i \nu'_i = \sum_i \sum_k \nu_{ki} = \sum_k \nu^k \quad ,$$

si ha

$$y_\ell = \frac{n_\ell}{n} = \frac{n_{\ell o} + \nu'_\ell \, \varepsilon'}{n_o + \nu' \varepsilon'} = \frac{y_{\ell o} + \nu'_\ell \, \xi'}{1 + \nu' \xi'}$$

dove il grado di reazione globale è

$$\xi' = \frac{\varepsilon'}{n_o} \quad .$$

Proprieta' delle miscele reattive

Si e' gia' visto, studiando le proprieta' dei sistemi semplici, che i valori delle proprieta' di un componente sono confrontabili con quelli di un altro componente soltanto se sono stati scelti dei valori allo stato di riferimento per entrambi che siano in completo accordo con la teoria generale. Nel caso di miscele reattive, valori di una stessa proprieta' per componenti diversi vanno confrontati in valore assoluto e pertanto devono essere compatibili. Qui di seguito si espone il metodo convenzionalmente usato nella pratica per esprimere differenze di valori di una proprieta' Z per miscele di diversa composizione (cfr. Figura 7.1).

Si e' interessati ai valori di espressioni del tipo

$$Z - Z_o$$

dove Z rappresenta H, S, G o U e l'indice o e' riferito alla composizione iniziale. Per definizione di proprieta' parziale, come gia' visto nel Capitolo 5, si ha

$$Z = \sum_i n_i z_i$$

$$Z_o = \sum_i n_{io} z_{io}$$

Si riscriva

$$z_i = z_i - z_{ii}^o(T) + z_{ii}^o(T)$$

$$z_{io} = z_{io} - z_{ii}^o(T) + z_{ii}^o(T)$$

dove

$$z_{ii}^{o}(T) = z_{ii}(p^{o}, T)$$

e' il valore della <u>proprieta' specifica</u> di un sistema monocomponente a pressione p^{o} e temperatura T composto del solo componente i-esimo. Si puo' percio' scrivere

$$Z - Z_{o} = \sum_{i} n_{i}\left(z_{i} - z_{ii}^{o}(T)\right) - \sum_{i} n_{io}\left(z_{io} - z_{ii}^{o}(T)\right) + \sum_{i}\left(n_{i} - n_{io}\right) z_{ii}^{o}(T) \quad .$$

Il vantaggio di questa espressione sta nel fatto che i primi due termini rappresentano sommatorie di <u>differenze</u> di proprieta' relative ad uno stessa composizione e dunque queste possono venire calcolate correttamente facendo uso di diverse tabelle o relazioni basate su valori di riferimento arbitrari e non necessariamente fra loro compatibili. Solo il terzo termine necessita di dati sperimentali compatibili poiche' somma algebricamente i valori assoluti, e non gia' differenze, di proprieta' specifiche dei diversi componenti.

Nel caso di piu' reazioni chimiche permesse, se ν_{i}' e' il coefficiente stechiometrico globale del componente i, risulta $n_{i} - n_{io} = \nu_{i}'\varepsilon'$. Il terzo termine dell'ultima relazione diviene percio'

$$\sum_{i}\left(n_{i} - n_{io}\right) z_{ii}^{o}(T) = \varepsilon' \sum_{i} \nu_{i}' z_{ii}^{o}(T) \equiv \varepsilon' \Delta z^{o}(T)$$

dove si e' definita la quantita' $\Delta z^{o}(T)$ detta <u>"proprieta' Z" di</u>

reazione alla pressione p° ed alla temperatura T. Normalmente vengono tabulati i valori di $\Delta z^\circ = \Delta z^\circ(T^\circ)$, dove p°=1atm e T°=25 C sono le cosiddette condizioni standard. Cosi', Δh° e' l'entalpia di reazione alle condizioni standard, Δs° l'entropia di reazione, Δg° l'energia libera di Gibbs di reazione, e cosi' via.

Se la reazione permessa e' quella di formazione di una specie molecolare a partire da specie molecolari o atomiche (indicate con i simboli A'_j) ciascuna contenente nuclei di un singolo tipo, allora si usa l'indice f e si dice che Δz°_f e' la "proprieta' Z" di formazione alle condizioni standard della specie molecolare considerata. La generica reazione di formazione del componente con simbolo A_i e'

$$A_i - \sum_j \alpha_{ij} A'_j = 0 \quad .$$

Applicando la definizione di $\Delta z^\circ(T)$, si ha

$$\left(\Delta z^\circ_f\right)_i = z^\circ_{ii} - \sum_j \alpha_{ij} z^\circ_{jj'}$$

(si ricordi che se la dipendenza da T non e' indicata, si intende riferirsi alle condizioni standard per cui $T=T^\circ$). Per convenzione, si assegnano valori nulli a entalpia ed entropia allo stato standard delle specie molecolari o atomiche che contengono nuclei di un solo tipo e che si trovano nello stato di aggregazione piu' stabile alle condizioni standard, ovvero si pone

$$h^\circ_{jj'} = 0 \qquad e \qquad s^\circ_{jj'} = 0$$

da cui segue che anche $g^\circ_{jj'}$ =0, mentre $u^\circ_{jj'} = -p^\circ v^\circ_{jj'}$ non e' necessariamente nulla. Si ha percio'

$$\left(\Delta h^\circ_f\right)_i = h^\circ_{ii} \qquad \left(\Delta s^\circ_f\right)_i = s^\circ_{ii} \qquad \left(\Delta g^\circ_f\right) = g^\circ_{ii}$$

Noti questi valori per le reazioni di formazione di ciascuno dei componenti che partecipano ad una reazione di interesse (con coefficienti stechiometrici ν_i), dalla definizione di Δz° segue che

$$\Delta z^\circ = \sum_i \nu_i z_{ii}^\circ = \sum_i \nu_i (\Delta z_f^\circ)_i + \sum_{ij} \nu_i \alpha_{ij} z_{jj}^\circ,$$

dove, per z che indica h, s o g, l'ultimo termine si annulla (per la convenzione scelta) e si ottiene la cosiddetta legge di Hess (1840).

La determinazione dei primi due termini nell'espressione di $Z - Z_o$, dipende dalle condizioni della miscela. Ad esempio, per una miscela di Gibbs-Dalton a temperatura T e pressione p, in cui il componente i-esimo ha pressione parziale p_{ii}, si e' gia' visto nel Capitolo 5 che

$$\sum_i n_i z_i = \sum_i n_i z_{ii}(p_{ii}, T)$$

per z che rappresenta h,s,g o u. Dunque, in tal caso risulta

$$Z(p,T) - Z_o(p_o,T_o) = \sum_i n_i \left(z_{ii}(p_{ii},T) - z_{ii}(p^\circ,T^\circ) \right) -$$
$$- \sum_i n_{io} \left(z_{ii}(p_{iio},T_o) - z_{ii}(p^\circ,T^\circ) \right) + \varepsilon' \Delta z^\circ$$

dove si ricordi che l'indice o in basso indica la composizione iniziale (Figura 7.1) e l'indice o in alto indica lo stato standard. Questa espressione si puo' anche scrivere come segue

$$Z(p,T) - Z_o(p_o,T_o) = n_o \sum_i (y_{io} + \nu_i' \xi') \left(z_{ii}(p_{ii},T) - z_{ii}(p^\circ,T^\circ) \right) -$$
$$- n_o \sum_i y_{io} \left(z_{ii}(p_{iio},T_o) - z_{ii}(p^\circ,T^\circ) \right) + n_o \xi \Delta z^\circ$$

dove si e' espressa la composizione finale in funzione di quella iniziale, dei coefficienti stechiometrici e del grado di reazione riferiti alla reazione globale.

Costante di equilibrio chimico

L'equazione di equilibrio chimico alla pressione p e temperatura T è

$$\sum_i \nu_i \mu_i (p, T, y_i) = o \quad .$$

Si ricordino ora le varie espressioni viste per i potenziali chimici in termini di fugacità π ed attività a

$$\mu_i (p, T, y_i) = \mu_{ii} (p_{ii}, T) = \beta_{ii}(T) + RT \ln \pi_{ii}(p_{ii}, T) =$$

$$= \mu_{ii}(p, T) + RT \ln a_i (y_i, p, T) =$$

$$= \mu_{ii}(p^o, T) + RT \ln \frac{\pi_{ii} (p_{ii}, T)}{\pi_{ii}(p^o, T)} =$$

$$= \mu_{ii}(p^o, T) + RT \ln a_i(y_i, p, T) +$$

$$+ RT \ln \frac{\pi_{ii} (p, T)}{\pi_{ii} (p^o, T)}$$

dove le ultime due relazioni sono facilmente verificabili sommando e sottraendo alle precedenti il termine $\mu_{ii} (p^o, T)$ che, per la convenzione di simboli sopra specificata sarà indicato con $\mu_{ii}{}^o (T)$.

Dalla terza relazione per μ_i, l'equazione di equilibrio chimico diviene

$$\sum_i \nu_i \mu_{ii}{}^o (T) + RT \sum_i \nu_i \ln \frac{\pi_{ii} (p_{ii}, T)}{\pi_{ii} (p^o, T)} = 0 \quad .$$

Notando che il primo termine eguaglia $\Delta g^o (T)$ e usando le note pro

prietà dei logaritmi, l'equazione si riscrive come

$$\prod_i \left(\frac{\pi_{ii}\ (p_{ii},\ T)}{\pi_{ii}\ (p^o,\ T)} \right)^{\nu_i} = \exp \left(- \frac{\Delta g^o\ (T)}{RT} \right) = K\ (T)$$

dove $\prod_i$ è il simbolo di produttoria e si è definita la <u>costante K (T) di equilibrio chimico</u>, che è in realtà funzione della sola temperatura e si trova tabulata per varie reazioni chimiche.
L'ultima relazione è anche nota come <u>legge delle masse o dell'azione di massa di Guldberg, Waage, van't Hoff e Horstmann</u> (1867).
Utilizzando la quarta relazione per μ_i, l'equazione può riscriversi nella forma contenente le attività

$$K\ (T) = \prod_i \left(\frac{\pi_{ii}(p,\ T)}{\pi_{ii}(p^o,\ T)} \right)^{\nu_i} \left(a_i\ (y_i,\ p,\ T) \right)^{\nu_i} .$$

Nella pratica è spesso utile definire altre costanti di equilibrio che si adattano alla natura del sistema in esame.
Si definisce la costante di equilibrio in termini delle attività

$$K_a\ (T,\ p) = K\ (T) \prod_i \left(\frac{\pi_{ii}\ (p^o,\ T)}{\pi_{ii}\ (p,\ T)} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left(a_i\ (y_i,\ p,\ T) \right)^{\nu_i} ,$$

che per miscele ideali di Amagat-Leduc $(a_i = y_i)$ si riduce a

$$K_y\ (T,\ p) = K_a\ (T,\ p) = \prod_i y_i^{\nu_i}$$

e per miscele di gas ideali $(\pi_{ii}\ (p,\ T) = p)$ diviene

$$K_y\ (T,\ p) = K\ (T) \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^{\nu} = \prod_i y_i^{\nu_i} \quad .$$

Oppure si definisce la costante di equilibrio in termini delle fugacità

$$K_\pi(T) = K\ (T) \prod_i \left(\pi_{ii}\ (p^\circ,\ T)\right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\pi_{ii}\ (p_{ii},\ T)\right)^{\nu_i} ,$$

che per miscele di gas ideali $(\pi_{ii}\ (p_{ii},\ T) = p_{ii})$ diviene

$$K_p\ (T) = K\ (T)\ p^{\circ\nu} = \prod_i p_{ii}^{\nu_i} \ .$$

Equilibrio chimico con più reazioni

Nel caso di t reazioni chimiche

$$\sum_i \nu_{ki} A_i = o \qquad \text{con} \quad k = 1, 2, \ldots, t$$

(si suppone sempre l'esistenza di anticatalizzatori che inibiscono le reazioni chimiche diverse da quelle in esame), vale una equazione di equilibrio chimico per ogni reazione (Teorema 20):

$$\sum_i \nu_{ki} \mu_i = o \qquad \text{per ogni} \quad k \, .$$

Per ogni reazione si definisce una costante di equilibrio

$$K_k (T) = \exp \left(- \frac{\Delta g_k^o (T)}{RT} \right)$$

e le equazioni di equilibrio divengono

$$\prod_i \left(\frac{\pi_{ii} (p_{ii}, T)}{\pi_{ii} (p^o, T)} \right)^{\nu_{ki}} = K_k (T)$$

da cui seguono le altre definizioni secondo quanto appena visto.

E' possibile considerare la <u>reazione globale</u> già definita più sopra, con coefficenti stechiometrici

$$\nu'_i = \sum_k \nu_{ki} \quad .$$

Per questa reazione, l'equazione di equilibrio è pari alla somma delle equazioni di equilibrio delle singole sottoreazioni

$$\sum_i \nu'_i \mu_i = o$$

e si riduce come segue

$$\prod_i \left(\frac{\pi_{ii}\ (p_{ii},\ T)}{\pi_{ii}\ (p^{\circ},\ T)} \right)^{\nu'_i} = \prod_k K_k\ (T) \quad .$$

Dunque la costante di equilibrio della reazione globale eguaglia il prodotto delle costanti di equilibrio delle singole reazioni, ovvero l'energia libera di Gibbs di reazione globale eguaglia la somma delle energie libere di reazione per le singole reazioni.

Composizione di equilibrio chimico

Si considera qui un esempio di calcolo della composizione di equilibrio chimico a pressione, temperatura, composizione iniziale e coefficenti stechiometrici assegnati. Si suppone che la miscela sia una miscela di gas ideali.

Nota T si ricava K (T) per la reazione in esame dalle tabelle o dalla sua definizione. Nota p si ricava K_y (T, p). Se, allo stato iniziale, si assegna, come convenuto, valore nullo al grado di reazione $\xi = 0$, allora la composizione generica corrispondente al grado di reazione ξ è data, come visto, da

$$y_i = \frac{y_{io} + \nu_i \xi}{1 + \nu \xi} \quad .$$

L'equazione di equilibrio chimico diviene quindi

$$K_y (T, p) = \prod_i \left(\frac{y_{io} + \nu_i \xi}{1 + \nu \xi} \right)^{\nu_i}$$

equazione nell'unica incognita ξ che può essere risolta per tentativi oppure con metodi più sofisticati. Noto ξ all'equilibrio è nota finalmente la composizione di equilibrio chimico.

Se le reazioni sono più di una si ha

$$y_i = \frac{y_{io} + \sum_k \nu_{ki} \xi_k}{1 + \sum_k \nu^k \xi_k}$$

e

$$K_{ky}(T,p) = \prod_i \left(\frac{y_{io} + \sum_k \nu_{ki}\, \xi_k}{1 + \sum_k \nu^k \xi_k} \right)^{\nu_{ki}} \qquad \text{per ogni } k$$

dove

$$K_{ky}\,(T,p) = K_k\,(T) \left(\frac{p^o}{p} \right)^{\nu_k} .$$

Tali relazioni definiscono un sistema di equazioni nelle incognite ξ_k, note le quali è nota la composizione di equilibrio chimico.

Più facile è il calcolo della composizione di equilibrio quando si consideri la reazione globale, infatti

$$y_i = \frac{y_{io} + \nu'_i\, \xi'}{1 + \nu' \xi'}$$

e la condizione di equilibrio è

$$K_y'\,(T,\,p) = \prod_k K_{ky}\,(T,\,p) = \prod_i \left(\frac{y_{io} + \nu'_i\, \xi'}{1 + \nu' \xi'} \right)^{\nu'_i} ,$$

equazione nella sola incognita ξ', nota la quale è nota la composizione y_i . Si ricordi che la costante di equilibrio globale eguaglia il prodotto delle costanti delle singole reazioni. Si evita, in questo modo, di passare attraverso il calcolo di tutti gli ξ_k per ciascuna reazione.

Variazione della composizione di equilibrio con pressione e temperatura

Si consideri per semplicita' una miscela di Gibbs-Dalton di gas ideali soggetta ad una sola reazione chimica. Dalla definizione della costante di equilibrio si ha

$$\prod_i y_i^{\nu_i} = \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^{\nu} K(T) = \prod_i \left(\frac{y_{i0} + \nu_i \xi}{1 + \nu \xi}\right)^{\nu_i}$$

dove si e' scritta la composizione finale in funzione di quella iniziale e del grado di reazione.

Innanzitutto si calcoli la variazione di K(T) con la temperatura. Si ha

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta g^\circ(T)}{RT} = -\frac{1}{RT}\sum_i \nu_i g_{ii}^\circ(T) \quad .$$

Ricordando che

$$g = h - Ts \qquad e \qquad \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s$$

si ha

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{g^\circ(T)}{T}\right) = \left(\frac{\partial (g/T)}{\partial T}\right)_{P=P^\circ} = -\frac{h^\circ(T)}{T^2}$$

e dunque

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = -\frac{1}{R}\sum_i \nu_i \frac{d}{dT}\left(\frac{g_{ii}^\circ(T)}{T}\right) = \frac{1}{RT^2}\sum_i \nu_i h_{ii}^\circ = \frac{\Delta h^\circ(T)}{RT^2}$$

relazione nota come equazione di van't Hoff (1884). E' interessante notare che, mediante l'equazione di van't Hoff, nota la costante di equilibrio in funzione della temperatura, e' possibile determinare

l'entalpia di reazione $\Delta h^{o}(T)$.

Assegnata una reazione chimica, questa si dice <u>reazione esotermica</u> se risulta $\Delta h^{o}(T) < 0$ oppure <u>reazione endotermica</u> se risulta $\Delta h^{o}(T) > 0$. Una reazione è dunque esotermica se l'entalpia dei reagenti a p_o, T è maggiore di quella dei prodotti a p_o, T. Infatti, per trasformare reagenti in prodotti a tali valori di pressione e temperatura occorre estrarre energia dal sistema. Dalla equazione di van't Hoff segue quindi che per reazioni esotermiche (endotermiche) la costante di equilibrio $K(T)$ è una funzione decrescente (crescente) della temperatura.

Nella pratica, il valore $-\Delta h^{o}/M_c$ della reazione di ossidazione di un combustibile (di massa molecolare M_c) è anche detto <u>potere calorifico</u> del combustibile (quando si sia posto $\nu_c = -1$).

Si distingue poi fra <u>potere calorofico superiore</u> ed <u>inferiore</u> a seconda che nei prodotti l'acqua sia presente nella fase, rispettivamente, liquido o vapore, la differenza fra i due essendo pari a $\nu_{H_2O}\ h_{LV}(p^{o})/M_c$.

Allo stato standard di 1 atm e 25°C l'acqua è in equilibrio nella fase liquida, dunque solo il potere calorifico superiore è pari all'entalpia di combustione per unità di massa di combustibile. Tuttavia il potere calorifico inferiore approssima meglio l'entalpia di combustione a temperature maggiori di 100°C che occorrono più frequentemente nella pratica.

Si vogliono ora calcolare gli effetti sul valore del grado di reazione ξ all'equilibrio chimico, di variazioni di pressione e temperatura. Variazioni del grado di reazione ξ inducono variazioni sulla "resa" di ciascun componente nella composizione di equilibrio chimico, esprimibili tramite la relazione

$$dy_i = \frac{\nu_i - \nu y_{io}}{(1+\nu\xi)^2}\, d\xi \quad .$$

Per questo si prenda il logaritmo dell'equazione di equilibrio chimico

$$\sum_i \nu_i \ln y_i = \nu \ln(p^\circ/p) + \ln K(T)$$

e si differenzi questa relazione per ottenere

$$\sum_i \nu_i \frac{dy_i}{y_i} = -\nu \frac{dp}{p} + \frac{dK(T)}{K(T)} \quad .$$

Si lascia come esercizio per il lettore di dimostrare che

$$\sum_i \nu_i \frac{dy_i}{y_i} = \frac{d\xi}{1+\nu\xi} \sum_i \frac{(\nu_i - \nu y_{io})^2}{y_{io} + \nu_i \xi} \equiv \frac{d\xi}{F_o(\xi)}$$

dove si e' definita la funzione $F_o(\xi)$, positiva definita, del grado di reazione e della composizione iniziale. Ricordando che

$$\frac{dK(T)}{K(T)} = d\ln K(T) = -\frac{1}{RT}\, d\left(\Delta g^\circ(T)\right) = \frac{\Delta h^\circ(T)}{RT^2}\, dT$$

si ottiene finalmente che

$$d\xi = -\nu F_o(\xi)\frac{dp}{p} + F_o(\xi)\frac{\Delta h^\circ(T)}{RT^2}\, dT \quad .$$

Questa relazione indica che, fissata una reazione chimica e la

composizione iniziale (per la quale si e' scelto $\xi_0=0$), il grado di reazione ξ all'equilibrio chimico e' in generale funzione della pressione e della temperatura. A pari temperatura, se $\nu>0$ ($\nu<0$) allora ξ e' una funzione decrescente (crescente) della pressione, se $\nu=0$ allora ξ non dipende dalla pressione. A pari pressione, se la reazione e' esotermica (endotermica) allora ξ e' una funzione decrescente (crescente) della temperatura.

Equilibrio chimico completo

Dal Teorema 19 segue che, a valori fissati di p e T, l'energia libera di Gibbs G assume valore minimo nello stato di equilibrio stabile:

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad .$$

La composizione atomica è data da

$$c_j = \sum_i a_{ji} n_i \qquad \text{per ogni } j = 1, 2, \ldots, q \ .$$

Si vuole calcolare la condizione di equilibrio in assenza di ogni tipo di anticatalizzatore e dunque nel caso siano permesse tutte le possibili reazioni chimiche fra i vari componenti. Gli unici vincoli alla minimizzazione di G sono quelli relativi alla conservazione della composizione atomica c_j. La condizione di minimo vincolato si calcola mediante il metodo dei moltiplicatori di Lagrange (Appendice E), assegnando ad ogni vincolo il moltiplicatore λ_j. Si deve minimizzare l'espressione

$$L = \sum_i \mu_i n_i + \sum_j \lambda_j (c_j - \sum_i a_{ji} n_i)$$

ed al minimo deve risultare

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_i}\right)_{p,T} = 0 = \mu_i - \sum_j \lambda_j a_{ji} \qquad \text{per ogni } i \ .$$

Si noti che se esiste una specie chimica atomica ℓ, formata perciò da un solo nucleo atomico ℓ, risulta $a_{j\ell} = \delta_{j\ell}$ (delta di Kronecker) e la condizione diviene $\mu_\ell = \lambda_\ell$, ovvero il moltiplica

tore di Lagrange λ_ℓ eguaglia il potenziale chimico della specie atomica. Più generalmente si osserva quanto segue. Si consideri la specie molecolare i come una miscela di specie atomiche di composizione a_{ji} e si definisca il potenziale chimico parziale della specie atomica

$$\lambda_{ji} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial a_{ji}}\right)_{p,T}$$

e quindi

$$\mu_i = \sum_j \lambda_{ji}\, a_{ji} \ .$$

La condizione di equilibrio chimico completo sopra ricavata, implica che

$$\lambda_j = \lambda_{ji} \qquad \text{per ogni } i$$

ovvero che i potenziali chimici parziali di una stessa specie atomica j sono tutti uguali, all'equilibrio, qualunque sia la specie molecolare i nella quale essi si trovano. Questa condizione è del tutto analoga alla condizione di eguaglianza dei potenziali chimici di un componente nelle diverse fasi in cui esso si trovi.

Per ottenere la composizione di equilibrio chimico completo a partire dalla composizione iniziale n_o, y_{io} occorre conoscere la dipendenza dei potenziali chimici dalla composizione. Per una miscela ideale di Amagat-Leduc, ad esempio, si ha

$$\mu_i\,(p, T, y_i) = \mu_{ii}\,(p, T) + RT \ln y_i = \mu_{ii}{}^p + RT \ln y_i$$

dove si è definito $\mu_{ii}{}^p$ per brevità. Sostituendo nell'equazione di

equilibrio per μ_i^e risolvendo per y_i, si ottiene

$$y_i = \exp\left[\frac{\sum_j \lambda_j a_{ji} - \mu_{ii}^p}{RT}\right] .$$

Per ottenere i valori dei moltiplicatori di Lagrange occorre risostituire nei vincoli ed imporre che $\sum_i y_i = 1$. Si ottiene il sistema di $q + 1$ equazioni

$$c_\ell = n \sum_i a_{\ell i} \exp\left[\frac{\sum \lambda_j a_{ji} - \mu_{ii}^p}{RT}\right]$$

$$1 = \sum_i \exp\left[\frac{\sum_j \lambda_j a_{ji} - \mu_{ii}^p}{RT}\right]$$

che può essere risolto per i q moltiplicatori di Lagrange e per n, e quindi, finalmente, per la composizione n, y_i.

Reattore chimico a flusso di massa stazionario

Il sistema di Figura 7.2 rappresenta un reattore chimico a flusso di massa stazionario nel quale si assume che la reazione chimica globale

$$\sum_i \nu_i' A_i = 0$$

sia permessa. Il reattore e' in interazione di tipo calore con sorgenti a varie temperature T_k e con un serbatoio a temperatura T_o. La composizione del flusso in ingresso e' y_{iR} e quella del flusso in uscita e'

$$y_i = \frac{y_{iR} + \nu_i' \xi'}{1 + \nu' \xi'} \quad .$$

La portata molare in ingresso e' $\dot{n}_R$, dunque la portata molare in uscita e'

$$\dot{n} = \dot{n}_R \left(1 + \nu' \xi'\right) \quad .$$

Nel caso in cui i flussi in ingresso ed uscita possono essere considerati come miscele di Gibbs-Dalton di gas ideali, si ottiene la seguente relazione esprimente la differenza dei valori della generica proprieta' Z fra il flusso in uscita ed il flusso in ingresso

$$\dot{Z}(p,T) - \dot{Z}_R(p_R,T_R) = \dot{n}_R \sum_i \left(y_{iR} + \nu_i' \xi'\right)\left(z_{ii}(p_{ii},T) - z_{ii}(p^\circ,T^\circ)\right) -$$

$$- \dot{n}_R \sum_i y_{iR}\left(z_{ii}(p_{iiR},T_R) - z_{ii}(p^\circ,T^\circ)\right) + \dot{n}_R \xi' \Delta z^\circ \quad .$$

Le equazioni di bilancio dell'energia e dell'entropia per il sistema di Figura 7.2 si scrivono

$$\dot{H} - \dot{H}_R = \sum_k \dot{Q}_k + \dot{Q}_o - \dot{W}$$

$$\dot{S} - \dot{S}_R = \sum_k \frac{\dot{Q}_k}{T_k} + \frac{\dot{Q}_o}{T_o} + \dot{S}_{irr} \quad .$$

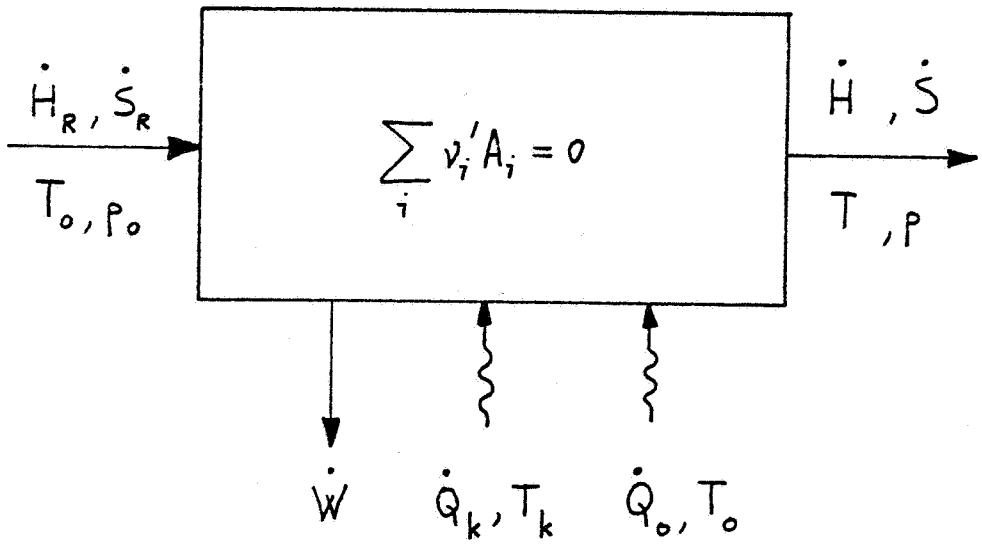

$\dot{H}_R, \dot{S}_R$
T_0, p_0
$\sum_i \nu_i' A_i = 0$
$\dot{H}, \dot{S}$
T, p
$\dot{W}$
$\dot{Q}_k, T_k$
$\dot{Q}_0, T_0$

Fig. 7.2

Queste equazioni possono anche essere combinate, eliminando $\dot{Q}_o$ e risolvendo per $\dot{W}$, per ottenere

$$\dot{W} = -\left[(\dot{H} - \dot{H}_R) - T_o(\dot{S} - \dot{S}_R)\right] + \sum_k \left(1 - \frac{T_o}{T_k}\right)\dot{Q}_k - T_o \dot{S}_{irr} \ .$$

Nel caso di reattore isobaro ($p=p_R=p^o$=1atm) in combinazione con un serbatoio a T^o=25 C e tale che il flusso in ingresso sia a $T_R=T^o$, il massimo lavoro estraibile, qualora il grado di reazione globale ξ' in uscita sia specificato, si ottiene se anche il flusso in uscita e' in equilibrio mutuamente stabile con il serbatoio; tale lavoro vale dunque

$$\frac{\dot{W}_{max,R}}{\dot{n}_R} = -\sum_i (y_{iR} + \nu_i'\xi')\left[h_{ii}(p_{ii}, T^o) - h_{ii}^o - T^o\left(s_{ii}(p_{ii}, T^o) - s_{ii}^o\right)\right] +$$

$$+ \sum_i y_{iR}\left[h_{ii}(p_{iiR}, T^o) - h_{ii}^o - T^o\left(s_{ii}(p_{iiR}, T^o) - s_{ii}^o\right)\right] - \xi'\left(\Delta h^o - T^o \Delta s^o\right) \ .$$

Osservando che l'entalpia per i gas ideali dipende solo dalla temperatura, scrivendo esplicitamente l'espressione per l'entropia e ricordando la definizione di energia libera di Gibbs, si ottiene

$$\frac{\dot{W}_{max,R}}{\dot{n}_R} = -\xi'\Delta g^o - RT^o\sum_i\left[(y_{iR} + \nu_i'\xi')\ln(y_{iR} + \nu_i'\xi') - y_{iR}\ln y_{iR}\right] + RT^o(1+\nu'\xi')\ln(1+\nu'\xi')$$

dove il primo termine e' dominante nella maggior parte dei casi pratici. Si vede dunque come l'energia libera di Gibbs di reazione sia direttamente correlata, nelle condizioni specificate, al massimo lavoro estraibile dal flusso di una miscela reattiva.

Ovviamente, per condizioni particolari diverse, questa relazione e' priva di significato ed ogni deduzione va fatta a partire dalle equazioni di bilancio generali.

Come esempio, si ponga $\dot{W}=0$, $\dot{Q}_k=0$, $T=T_R=T^\circ$ e $p=p_R=p^\circ$. Per flussi di miscele di Gibbs-Dalton di gas ideali, si ottiene

$$\dot{Q}_o = \dot{n}_R \xi' \Delta h^\circ$$

e dunque una misura calorimetrica di $\dot{Q}_o$ fornisce una misura diretta dell'entalpia di reazione.

Reattore adiabatico isobaro

Se in Figura 7.2 si pone $\dot{Q}_k=\dot{Q}_o=0$, $\dot{W}=0$, $T_R=T^o$ e $p_R=p=p^o$, si ha un reattore adiabatico isobaro nel quale la miscela reagente entra alle condizioni standard. Assumendo che il flusso in ingresso al reattore sia una miscela in proporzioni stechiometriche di un idrocarburo e di aria teorica (21% ossigeno e 79% azoto) e che nel flusso in uscita il combustibile sia totalmente ossidato secondo la reazione

$$C_xH_y + \left(x+\frac{y}{4}\right)\left(O_2+\frac{79}{21}N_2\right) = xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O + \left(x+\frac{y}{4}\right)\frac{79}{21}N_2$$

si ha che $A_1=C_xH_y$, $\nu_1=-1$, $y_1=0$ per ipotesi e dunque $\xi = -y_{1R}/\nu_1 = y_{1R}$. Assumendo miscele di Gibbs-Dalton di gas ideali, l'equazione di bilancio dell'energia diviene

$$\sum_i \left(y_{iR}+\nu_i\xi\right)\int_{T^o}^{T_{ad}} c_{pi}(T)\,dT = -\xi\Delta h^o$$

e puo' essere risolta per T_{ad}, la cosiddetta temperatura di fiamma adiabatica. Si noti che questa temperatura e' un limite superiore alla temperatura raggiungibile effettivamente mediante l'ossidazione di un combustibile. In realta', la reazione di ossidazione non e' mai perfettamente completa, neppure nel caso in cui il flusso in uscita sia in equilibrio chimico; inoltre, la temperatura T_{ad} e' tipicamente intorno ai 2500K e risulta che a queste temperature elevate non e' piu' ragionevole ipotizzare che la sola reazione indicata sia quella effettivamente permessa: ad esempio, diviene importante la reazione di dissociazione

$$CO_2 = CO + \frac{1}{2}O_2$$

ed altre reazioni simili. Calcoli piu' precisi della temperatura di fiamma adiabatica devono essere svolti risolvendo contemporaneamente l'equazione di bilancio dell'energia e l'equazione di equilibrio chimico completo. In ogni caso, una tale procedura rende sempre valori di temperatura inferiori alla T_{ad} calcolata con le ipotesi appena fatte.

E' importante notare che, sebbene nelle ipotesi fatte si raggiunga la massima temperatura T_{ad} ottenibile mediante l'ossidazione del combustibile contenuto nella miscela in ingresso al reattore, tale processo non e' il processo con la migliore efficienza termodinamica. Infatti, dal bilancio dell'entropia, si ha

$$\frac{\dot{S}_{irr}}{\dot{n}_R} = \xi \Delta s^\circ + \sum_i (y_{iR} + \nu_i \xi) \int_{T^\circ}^{T_{ad}} c_{pi}(T) \frac{dT}{T} + R(1+\nu\xi)\ln(1+\nu\xi) - \\ - R \sum_i \left[(y_{iR} + \nu_i \xi) \ln(y_{iR} + \nu_i \xi) - y_{iR} \ln y_{iR} \right] > 0 \ .$$

Si vede dunque che il massimo lavoro $\dot{W}_{max,P,ad}$ estraibile dai prodotti della combustione alla temperatura di fiamma adiabatica, non eguaglia il massimo lavoro $\dot{W}_{max,R}$ estraibile dalla miscela combustibile reagente, infatti

$$\dot{W}_{max,P,ad} = \dot{W}_{max,R} - T^\circ \dot{S}_{irr} = -\xi \Delta h^\circ - T^\circ \sum_i (y_{iR} + \nu_i \xi) \int_{T^\circ}^{T_{ad}} c_{pi}(T) \frac{dT}{T} \ .$$

Il reattore isobaro adiabatico e' un componente irreversibile la cui efficienza termodinamica e'

$$\eta = \frac{\dot{W}_{max,P,ad}}{\dot{W}_{max,R}} = 1 - \frac{T^\circ \dot{S}_{irr}}{\dot{W}_{max,R}}$$

e assume tipicamente valori intorno allo 0.70. Si noti che lo stesso componente ha un'efficienza entalpica unitaria. Ovvero, pur non avendo perso un solo chilowattora, si e' perso il trenta percento dell'energia disponibile contenuta nella miscela combustibile.

CAPITOLO 8

CICLI TERMODINAMICI

Introduzione.

Questo Capitolo fornisce una breve panoramica dei principali cicli termodinamici classici ai quali un fluido di processo puo' venire sottoposto in un impianto termico con lo scopo di trasformare energia disponibile di una sorgente in lavoro meccanico o viceversa.

La descrizione dei diversi cicli e schemi di impianto viene presentata soltanto in maniera qualitativa, schematica e senza alcuna pretesa di completezza. Ci si sofferma invece su alcune osservazioni di carattere generale sugli impianti termici. L'analisi quantitativa puo' essere completata dal lettore mediante la metodologia introdotta nel Capitolo 6. Il presente Capitolo intende concludere questo volume stabilendo il punto di contatto con i molti testi e manuali di termodinamica applicata che trattano estensivamente e nei dettagli l'argomento dei cicli termodinamici ed il calcolo delle loro efficienze entalpiche.

Generalita' sui componenti di un impianto termico.

Consideriamo un generico impianto termico composto da una rete di componenti chiusi, aperti a flusso di massa o misti.

Nei componenti chiusi, un fluido di processo subisce trasformazioni cicliche interagendo con altri componenti mediante interazioni di tipo lavoro oppure di tipo calore.

Nei componenti aperti, un fluido di processo scorre con flusso stazionario e subisce interazioni durante il tempo di permanenza nel componente. La scelta dei componenti a flusso stazionario comporta che le parti strutturali non vengono sottoposte a cicli termici, con vantaggi sia di efficienza sia di durata dei componenti stessi.

Nei componenti misti, generalmente a regime periodico, si alternano fasi tipiche di un componente chiuso a fasi tipiche di un componente aperto.

In genere, ciascun componente e' ottimizzato e specializzato a realizzare una singola funzione principale. Possiamo classificare i vari tipi di componenti sulla base del loro tipo di funzione: componenti con aspetti meccanici dominanti, componenti con aspetti termici dominanti e componenti con aspetti chimici dominanti.

I componenti con aspetti meccanici dominanti sono in genere componenti "veloci" che lavorano con tempi caratteristici determinati dal tempo di riequilibramento dei gradienti di pressione. In questi componenti il fluido di processo permane per un tempo relativamente breve e percio' le interazioni di tipo calore sono di entita'

trascurabile. Principali esempi di questa classe sono turbine, compressori, pompe, ugelli, diffusori, motori alternativi, ecc.

I componenti con aspetti termici dominanti sono componenti "lenti" che lavorano con tempi caratteristici determinati dal tempo di riequilibramento dei gradienti di temperatura. In questi componenti il fluido di lavoro permane per un tempo relativamente lungo e non subisce alcuna interazione di tipo lavoro. Principali esempi di questa classe sono scambiatori di calore, ebollitori, condensatori, miscelatori, ecc.

I componenti con aspetti chimici dominanti sono componenti lenti o veloci che lavorano con tempi caratteristici determinanti dal tempo di riequilibramento dei gradienti di potenziale chimico. Principali esempi di questa classe sono reattori, bruciatori, motori a combustiona interna, ecc.

In genere le funzioni meccaniche richiedono parti in movimento rapido e percio' sono preferibili piccolo volumi. Le funzioni termiche richiedono invece grandi volumi e percio' e' preferibile evitare parti in movimento. Cosi', raramente un singolo componente realizza sia una funzione principale meccanica sia una termica.

Generalita' sugli schemi di impianto.

Lo scopo di un impianto termico e' di trasferire energia disponibile da un sistema ad un altro cosi' ottenendo un effetto desiderato. Ad esempio, lo scopo degli impianti termici di potenza a combustibili fossili o nucleari e' di trasferire energia disponibile dai combustibili fossili o nucleari alla rete elettrica sotto forma di energia elettrica (tutta disponibile).

In genere l'impianto e' composto da una rete di componenti nella quale circolano opportuni fluidi di processo. L'impianto si trova globalmente in uno stato stazionario oppure subisce processi ciclici. Infatti l'impianto realizza nella pratica il concetto di dispositivo X introdotto nel Capitolo 2 e funge semplicemente da "trasformatore" di energia disponibile.

La realizzazione di questa trasformazione nell'impianto viene affidata ai fluidi di processo. La caratteristica principale che viene utilizzata per questo scopo, e' la capacita' che ogni sostanza ha, nelle opportune condizioni, di fungere da fluido di processo sia in componenti con aspetti meccanici dominanti sia in quelli con aspetti termici dominanti. Il fluido di processo permette dunque l'accoppiamento dei componenti termici con quelli meccanici. Nei componenti termici il fluido cede o riceve energia ed entropia mediante interazioni di tipo calore. Nei componenti meccanici cede o riceve energia soltanto mediante interazioni di tipo lavoro. Poiche' l'impianto deve subire processi ciclici, massa, energia ed entropia

non si possono accumulare nell'impianto. L'impianto deve percio' essere dotato di componenti in grado di mantenere la quantita' di massa, energia ed entropia a livelli ciclici o stazionari. Lo scopo del condensatore in tutti gli impianti termici di produzione di lavoro meccanico e' appunto quello di scaricare entropia, mediante interazione di tipo calore, nell'ambiente, cosi' da mantenere la quantita' di entropia immagazzinata nell'impianto ad un livello costante.

Generalita' sulle inefficienze di un impianto.

Come visto nel Capitolo 6, l'unica causa di inefficienza di una qualsiasi macchina od impianto e' l'irreversibilita' dei processi che vi occorrono. L'impianto termico visto come trasformatore di energia disponibile avra' efficienza unitaria soltanto se la trasformazione avviene senza perdite (trsformatore reversibile). Sempre nel Capitolo 6 abbiamo accennato ad alcune fra le principali cause di irreversibilita' nei diversi componenti di un impianto. Qui si vuole soltanto sottolineare la differenza non soltanto concettuale fra la nozione di efficienza entalpica (anche detta di primo principio) e quella di efficienza termodinamica (anche detta, impropriamente, di secondo principio).

Si consideri percio' un impianto termico che trasforma l'energia disponibile di una miscela di aria e combustibile in energia elettrica. La miscela fluisce in un reattore stazionario (che assumiamo perfettamente adiabatico) dal quale fuoriescono prodotti di combustione ad alta temperatura. Questi vengono raffreddati in un ebollitore (poi scaricati nell'atmosfera) dove cedono entalpia (assumiamo senza perdite) ad un fluido di processo (tipicamente H_2O) che bolle (ad esempio intorno a 320°C), si surriscalda e poi espande in una turbina (adiabatica) producendo lavoro meccanico utile che viene infine trasformato in lavoro elettrico in un alternatore. Il fluido di processo cede poi calore nel condensatore e viene reimmesso mediante pompa nell'ebollitore.

Nella seguente tabella riportiamo valori indicativi reali, per un impianto del tipo appena descritto, di come le perdite di efficienza entalpica ε (dal bilancio di energia) e di efficienza termodinamica η (dal bilancio combinato di energia ed entropia) sono distribuite fra i vari componenti.

	perdita in ε	perdita in η
reattore adiabatico	0%	27%
scambio termico nell'ebollitore	0%	25%
scarico gas combusti	5%	3%
condensatore	50%	2%
turbina e alternatore	4%	4%
perdita totale	59%	61%
efficienza di impianto	ε = 41%	η = 39%

Senza entrare nei dettagli di come questi valori indicativi sono stati calcolati, ci limitiamo ad osservazioni di carattere generale. I valori delle efficienze globali di impianto ε = 41% e η = 39% sono molto simili perche' $\varepsilon = W/\Delta h^0$ e $\eta = W/\Delta g^0$ dove W e' il lavoro elettrico prodotto, Δh^0 e Δg^0 sono entalpia ed energia libera di combustione della miscela aria-combustibile (si veda il Capitolo 7) e per la maggior parte dei combustibili Δg^0 differisce da Δh^0 per meno del 5%. Nel bilancio globale di impianto i due metodi di calcolo

dell'efficienza rendono dunque risultati equivalenti.

Differenze essenziali si notano invece a livello di analisi dell'impianto, componente per componente. Nelle ipotesi fatte, reattore ed ebollitore non perdono neppure un chilowattora di energia eppure dissipano il 52% dell'energia disponibile della miscela reagente. Il condensatore cede il 50% dell'energia ma dissipa soltanto il 2% dell'energia disponibile della miscela reagente. Non saranno certo i dettagli del calcolo di questi valori a cambiare la scena in modo significativo. La conclusione che si deve trarre da queste osservazioni e' che le due diverse nozioni di efficienza rendono informazioni fondamentalmente contrastanti sulle caratteristiche dei vari componenti.

La nozione di efficienza serve chiaramente a caratterizzare un certo componente di impianto mediante un singolo parametro di merito. Questo parametro viene poi utilizzato per decidere quali fra i vari componenti sono i maggiori responsabili di un'efficienza globale di impianto non ideale. Ingegneristicamente tale parametro ha lo scopo di indicare su quale componente e' necessario concentrare l'attenzione per valutare l'opportunita' di apportare modifiche tese a ridurre le perdite di energia disponibile.

Risulta evidente che se questo e' lo scopo ingegneristico della nozione di efficienza, i valori di ε conducono facilmente a conclusioni errate mentre conclusioni corrette vanno ottenute mediante l'uso di η. Ad esempio, non sarebbe certo proficuo cercare di ridurre le perdite di energia al condensatore. Abbiamo gia' visto che questo

componente compie la funzione essenziale di scaricare nell'ambiente l'entropia generata nelle altre parti dell'impianto. Cio' che occorre ridurre e' la quantita' di entropia generata nell'impianto. Il calcolo delle perdite di efficienza termodinamica η indica quali sono i componenti piu' irreversibili e percio' quelli che occorrerebbe modificare per ottenere l'effetto desiderato.

E' bene concludere ricordando che se questi parametri di merito indicano dove concentrare lo sforzo ingegneristico di miglioramento, essi non indicano come ottenere tale miglioramento. L'ingegnere usera' l'analisi termodinamica come strumento di guida, ma dovra' complementare tale analisi da una parte con intuito, ingegnosita', esperienza tecnica e conoscenze teoriche, e dall'altra con l'analisi economica per decidere la convenienza di eventuali modifiche proposte.

Cicli termodinamici classici

Il fluido di processo di un impianto termico puo' operare a circolo chiuso oppure a circolo aperto. Nel primo caso ogni elemento di fluido subisce una serie di processi nei vari componenti dell'impianto e ritorna allo stato iniziale ogni volta completato un giro completo dell'impianto. Nel secondo caso ogni elemento di fluido immesso nell'impianto passa una volta sola attraverso i vari componenti e poi viene scaricato nell'ambiente. Sebbene in questo caso il fluido di processo non compie un ciclo, risulta spesso utile, ai fini di un'analisi termodinamica preliminare, chiudere la sequenza dei processi effettivamente subiti dal fluido mediante un processo fittizio. L'analisi del ciclo equivalente fittizio cosi' ottenuto fornisce utili informazioni sull'impianto a circolo aperto.

In quanto segue si elencano succintamente e schematicamente alcuni dei cicli ideali classici che rappresentano il punto di partenza sulla base del quale i cicli piu' complessi utilizzati negli impianti termici reali vengono realizzati. Le figure rappresentano questi cicli sui diagrammi p-v e T-s. Per alcuni cicli si sono indicati anche schemi tipici mediante i quali essi possono in principio venire realizzati. La realizzabilita' pratica di tali schemi dipende dalle limitazioni tecnologiche dei singoli componenti.

Ciclo di Carnot (Figura 8.1)

1 - 2 espansione isoterma

2 - 3 espansione isoentropica

3 - 4 compressione isoterma

4 - 1 compressione isoentropica

In Figura 8.2 e' mostrato uno schema ideale di Carnot a vapore sotto la curva di saturazione del fluido di processo. In Figura 8.3 e' mostrato uno schema a vapore a cavallo del punto critico. Entrambi gli schemi sono praticamente irrealizzabili a causa di gravi problemi tecnologici e di funzionamento di alcuni dei componenti indicati. Ad esempio, le turbine a vapore sono danneggiate da flussi bifase con frazione di liquido superiore al 10% circa. La turbina isoterma di Figura 8.3 deve avere due funzioni principali, una meccanica ed una termica, e cio' comporta serie difficolta' tecnologiche.

Se $\dot{Q}_h$ e' la quantita' di energia ricevuta dal fluido nel processo 1-2 e $\dot{W}_u$ e' la differenza fra il lavoro compiuto nell'espansione 2-3 ed il lavoro assorbito nell'espansione 4-1, e' facile mostrare che

$$\dot{W}_u/\dot{Q}_h = \varepsilon_c = 1 - \frac{T_4}{T_1}$$

Il coefficiente ε_c e' detto coefficiente (o efficienza) di Carnot. Da quanto visto nel Capitolo 6, esso eguaglia in valore la frazione dell'energia estratta da un serbatoio a temperatura T_1 che e' disponibile rispetto ad un secondo serbatoio a temperatura T_4.

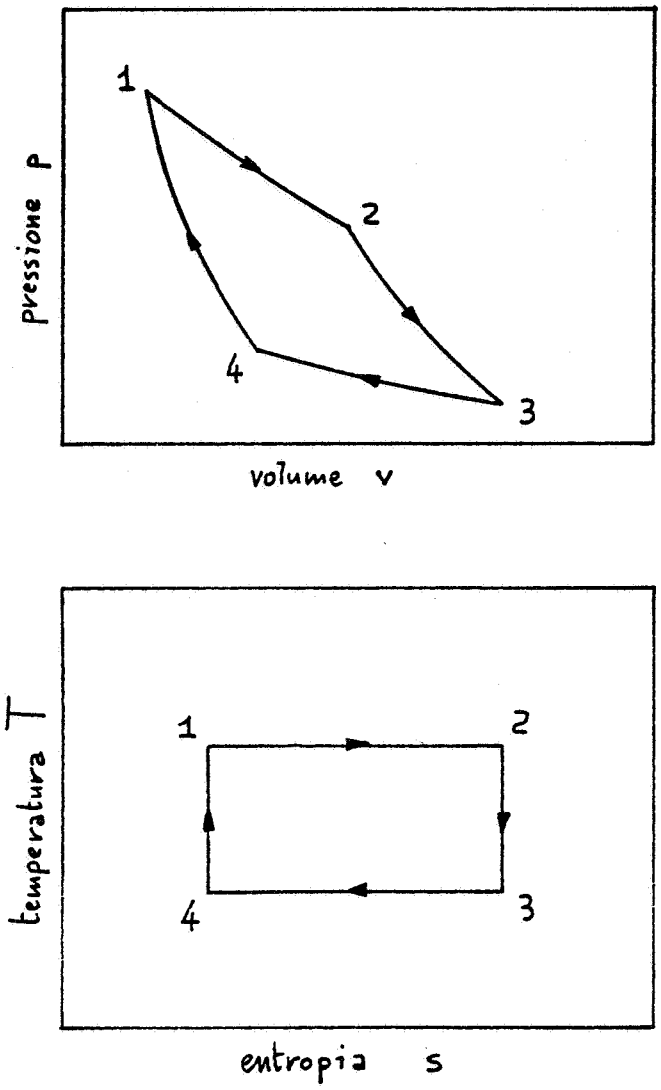
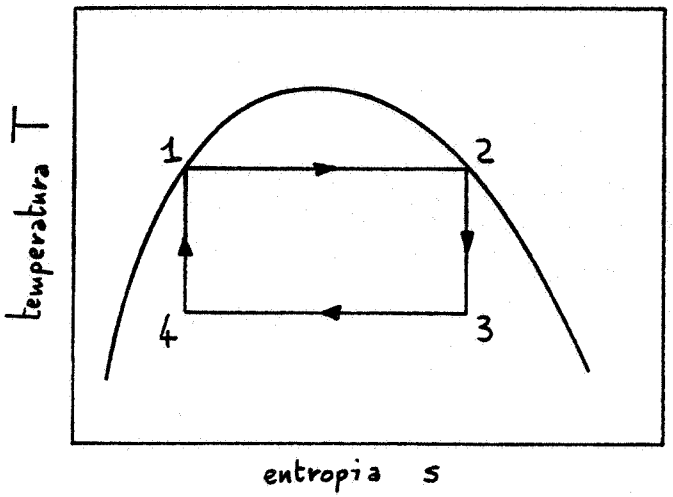


Fig. 8.1 - Ciclo di Carnot



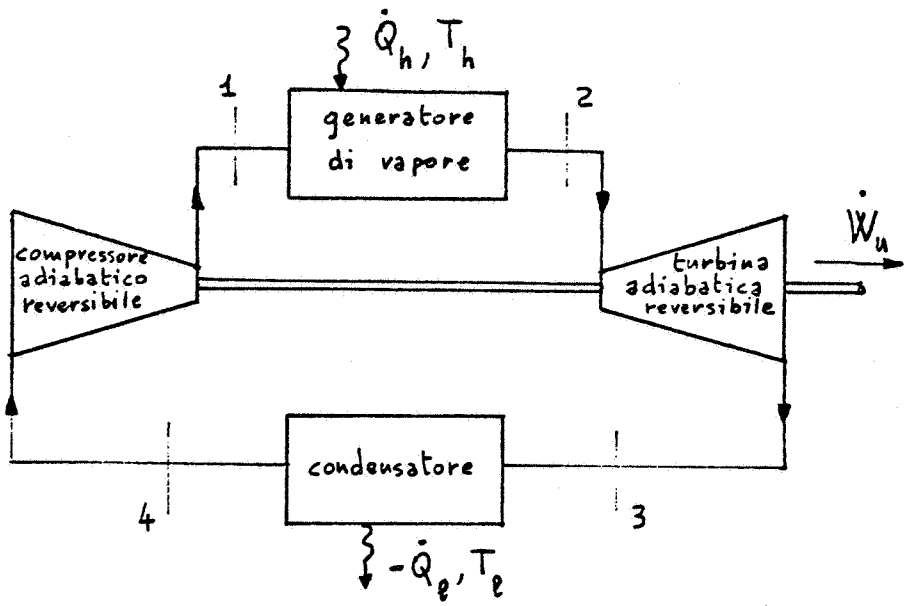
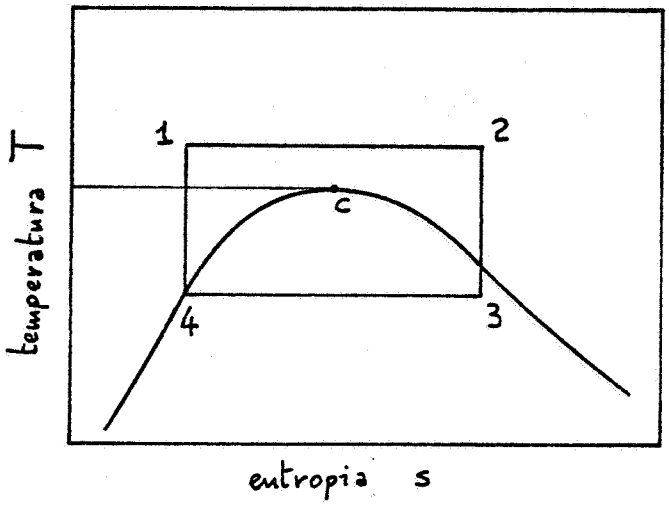


Fig. 8.2 - Ciclo di Carnot a vapore sotto la curva di saturazione



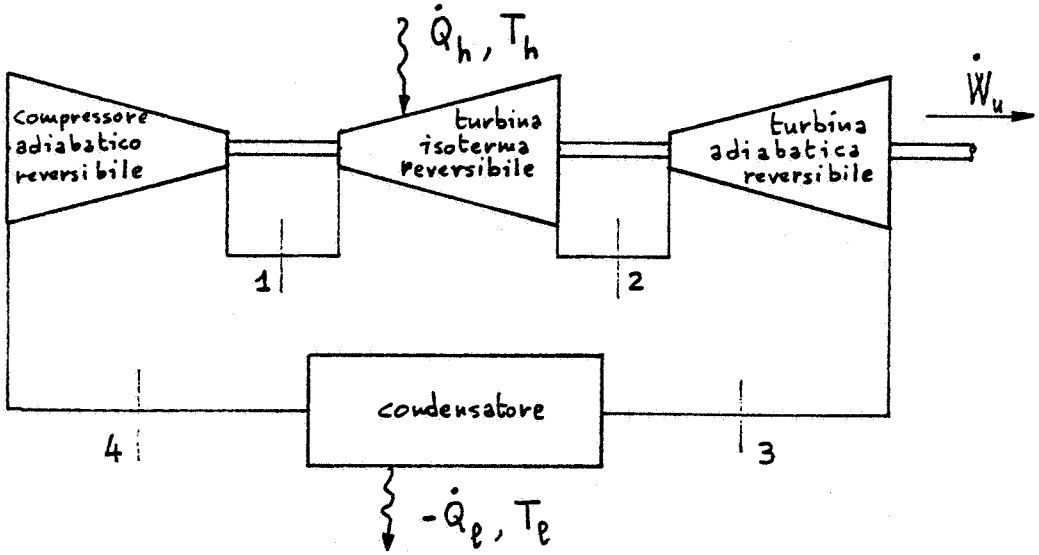


Fig. 8.3 – Ciclo di Carnot sopra la temperatura critica

Ciclo Otto (Figura 8.4)

1 - 2 riscaldamento isocoro

2 - 3 espansione isoentropica

3 - 4 raffreddamento isocoro

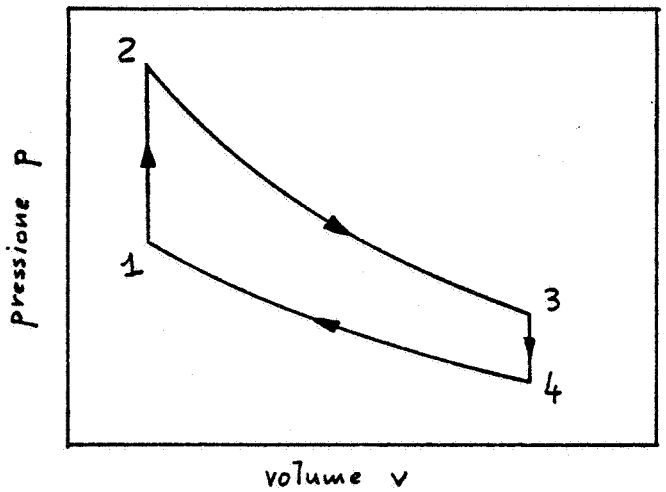
4 - 1 compressione isoentropica

Il ciclo Otto e' un modello ideale semplificato dei processi che avvengono nei motori alternativi a combustione interna con accensione a scintilla (motori a scoppio). La combustione isocora e' rappresentata dal processo di riscaldamento equivalente 1-2, lo scarico dei gas combusti e successiva immissione della miscela combustibile fresca nella camera di combustione sono rappresentati dal processo isocoro di raffreddamento 3-4. Questa idealizzazione fornisce una corretta indicazione dell'effetto del rapporto di compressione $r_c = V_4/V_1$. Si lascia come esercizio per il lettore di verificare che, nell'ipotesi semplificativa di gas perfetti con uguale rapporto dei calori specifici γ, il lavoro utile W_u/n del ciclo per mole di miscela reagente e'

$$W_u/n = \Delta u^o(1 - \frac{1}{r_c^{\gamma-1}})$$

dove Δu^o e' l'energia di combustione della miscela combustibile (vedi Capitolo 7). Logicamente l'analisi completa di un motore a scoppio reale e' molto piu' complessa.

In Figura 8.5 e' indicata la sequenza di processi che corrisponde al ciclo Otto. La superficie u-v-s per la miscela



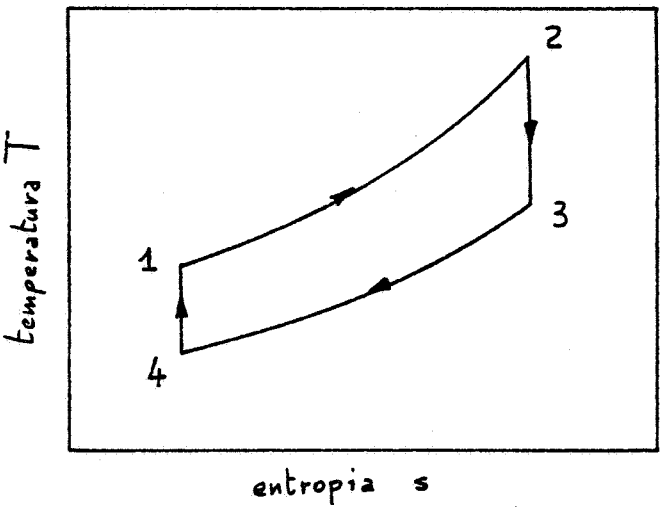


Fig. 8.4 - Ciclo Otto

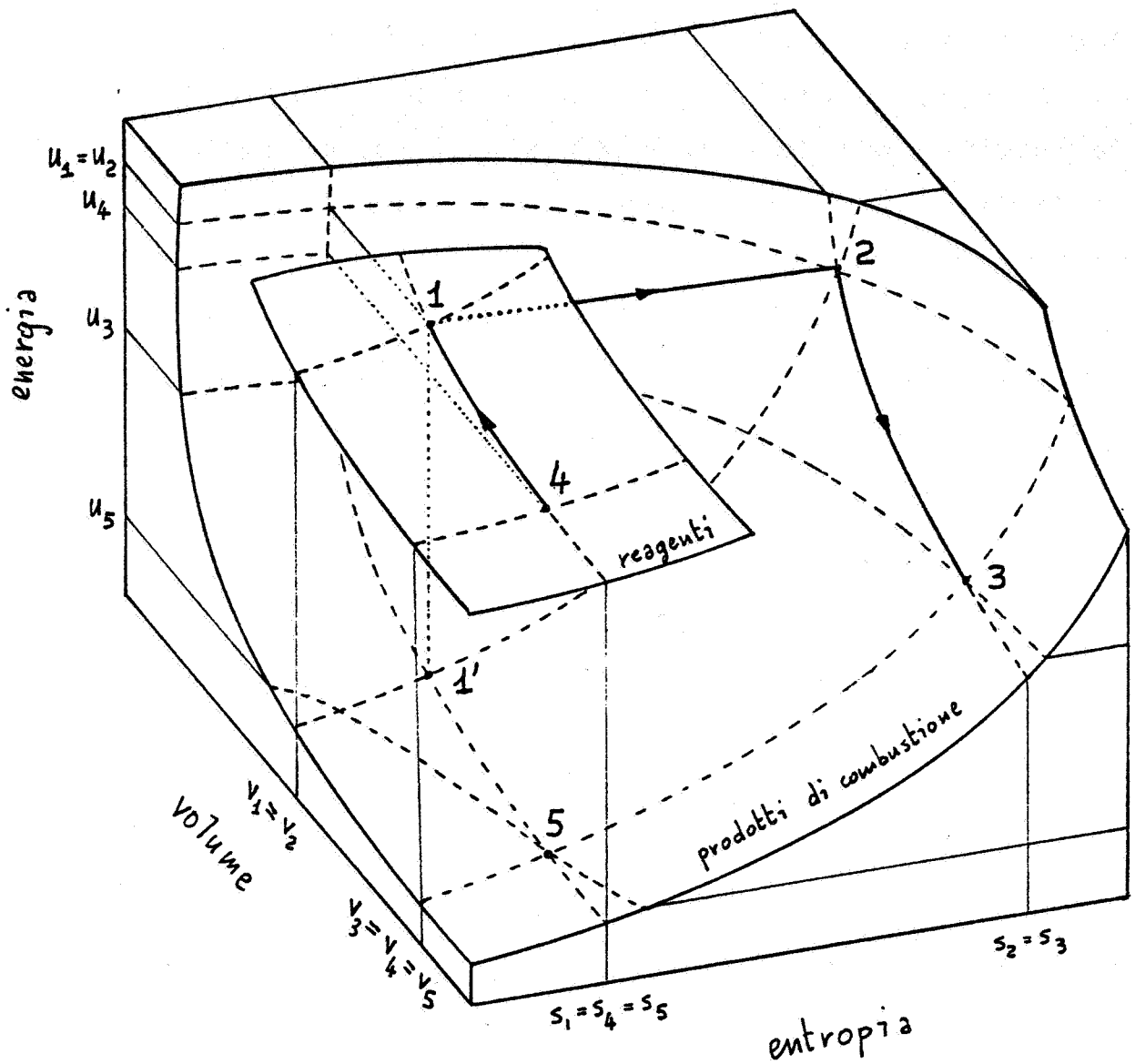


Fig. 8.5 - Rappresentazione del ciclo Otto sul diagramma fondamentale u-v-s.

combustibile reagente rappresenta stati di equilibrio metastabile rispetto alla composizione dei prodotti di combustione. Dopo la compressione 4-1, la scintilla rende instabile lo stato della miscela e la composizione varia (combustione) fino a che ha raggiunto quella piu' stabile dei prodotti di combustione. La figura mostra chiaramente che questo processo 1-2 ad energia e volume costanti e' altamente irreversibile. Per estrarre la disponibilita' adiabatica della miscela nello stato 1, occorrerebbe un dispositivo (in teoria, le pile a combustibile raggiungono questo scopo) che controlli la combustione producendo cosi' il processo reversibile 1-1'.

Ciclo Diesel (Figura 8.6)

1 - 2 riscaldamento isobaro

2 - 3 espansione isoentropica

3 - 4 raffreddamento isocoro

4 - 1 compressione isoentropica

Il ciclo Diesel e' un modello ideale semplificato dei processi che avvengono nei motori alternativi a combustione interna detti appunto motori Diesel. La miscela combustibile iniettata nella camera di combustione si autoaccende per l'elevata temperatura e la combustione mantiene la pressione costante durante l'espansione 1-2. Completata la combustione, l'espansione diviene isoentropica. Lo scarico dei gas combusti e' rappresentato dal processo 3-4. Questa schematizzazione fornisce una corretta indicazione dell'effetto del

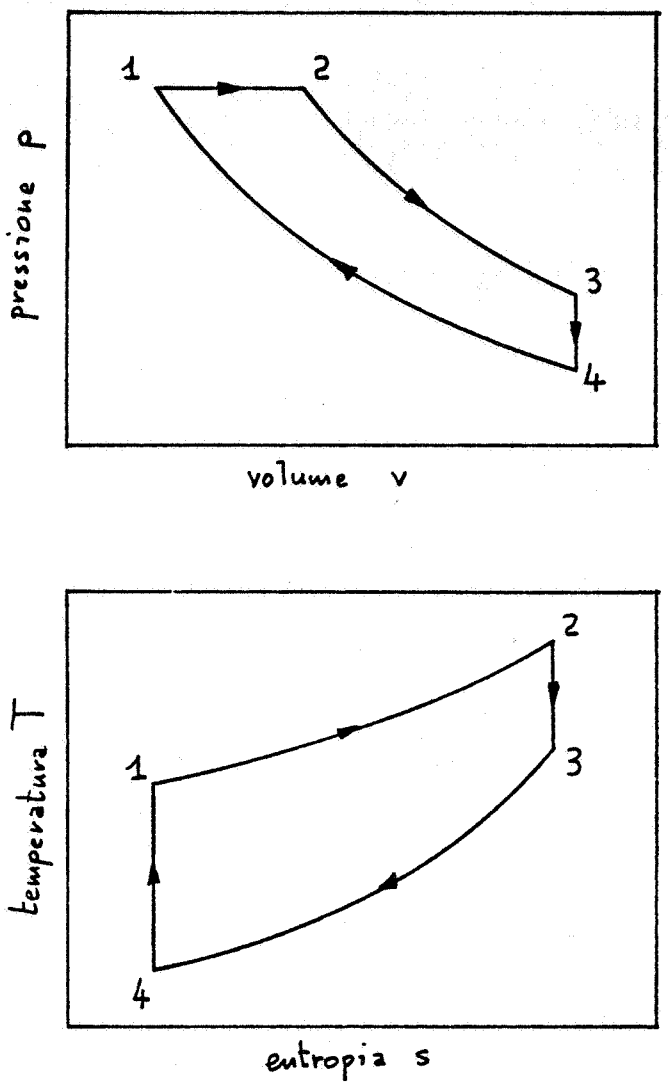


Fig. 8.6 - Ciclo Diesel

rapporto di compressione $r_c = V_4/V_1$ e del rapporto $r_t = V_2/V_1$. E' facile verificare che nelle stesse ipotesi fatte per il ciclo Otto

$$W_u/n = \Delta u^o(1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \frac{r_t^{\gamma}-1}{\gamma(r_t-1)})$$

<u>Ciclo duale a pressione limitata</u> (Figura 8.7)

1 - 2 riscaldamento isocoro

2 - 3 riscaldamento isobaro

3 - 4 espansione isoentropica

4 - 5 raffreddamento isocoro

5 - 1 compressione isoentropica

Questo ciclo rappresenta una combinazione e generalizzazione dei cicli Otto e Diesel. E' facile verificare che

$$W_u/n = \Delta u^o(1 - \frac{1}{r_c^{\gamma-1}} \frac{r_p r_t^{\gamma} - 1}{\gamma r_p(r_t-1)+r_p-1})$$

dove $r_c = V_4/V_1$, $r_t = V_3/V_2$ e $r_p = p_2/p_1$.

<u>Ciclo di Stirling</u> (Figura 8.8)

1 - 2 espansione isoterma

2 - 3 raffreddamento isocoro

3 - 4 compressione isoterma

4 - 1 riscaldamento isocoro

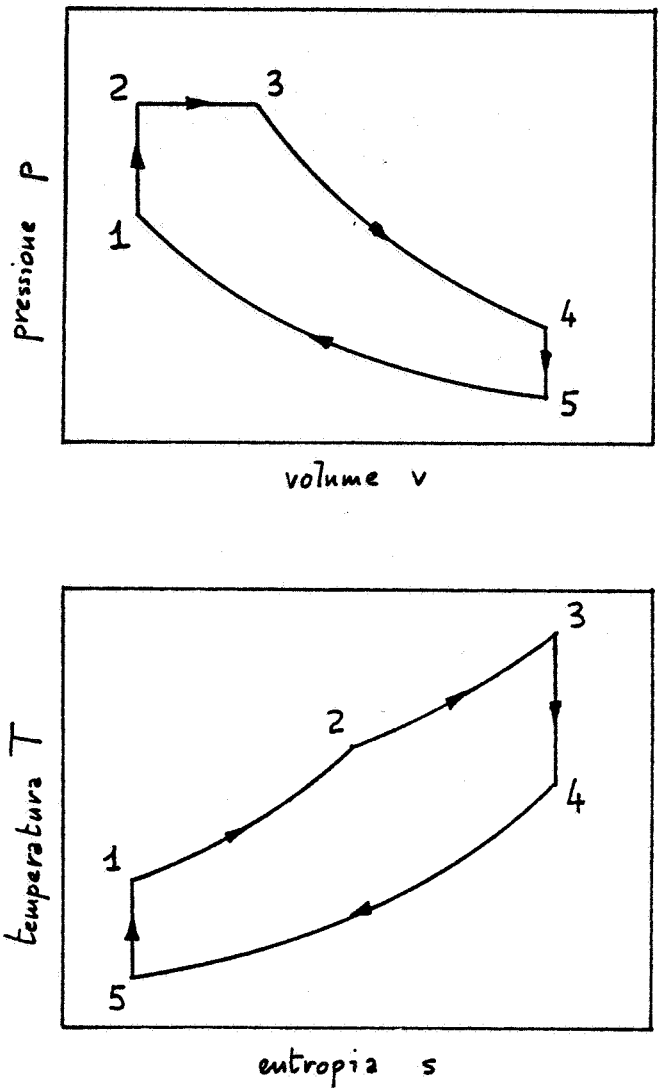


Fig. 8.7 - Ciclo duale a pressione limitata

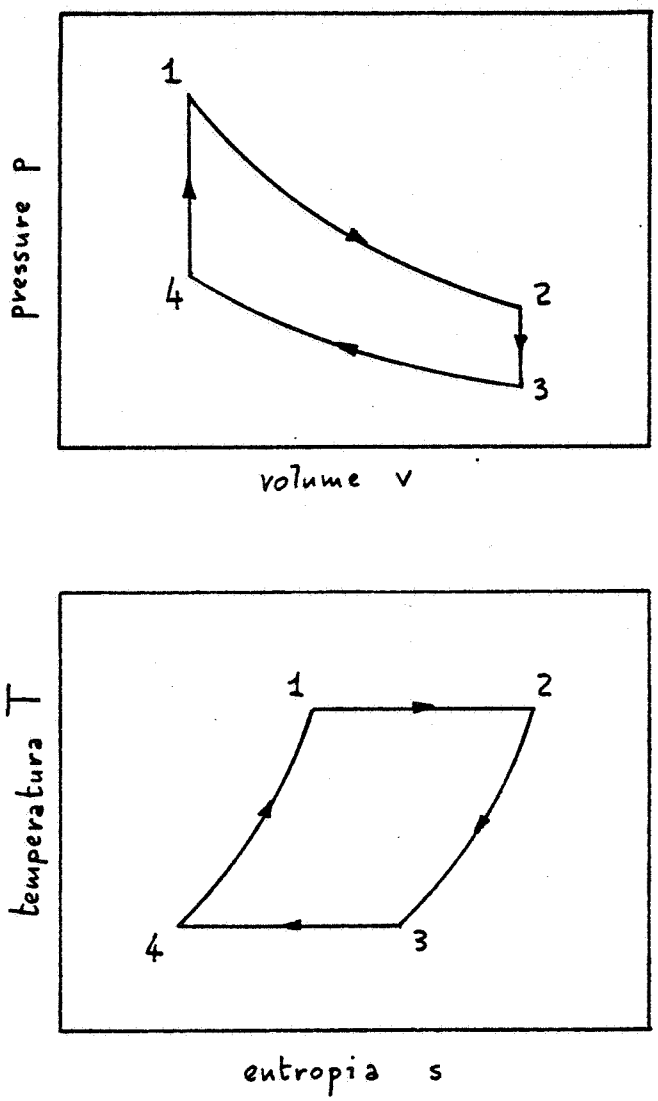


Fig. 8.8 - Ciclo di Stirling

Ciclo di Ericsson (Figura 8.9)

1 - 2 espansione isoterma

2 - 3 compressione isobara

3 - 4 compressione isoterma

4 - 1 espansione isobara

I cicli di Stirling ed Ericsson sono interessanti quando realizzati utilizzando il concetto della rigenerazione. Questo implica che l'energia necessaria per il riscaldamento 4-1 e' ottenuta mediante il raffreddamento 2-3. Nel caso ideale, l'effetto di questi due cicli con rigenerazione e' equivalente a quello del ciclo di Carnot.

Ciclo di Joule-Brayton (Figura 8.10)

1 - 2 espansione isobara

2 - 3 espansione isoentropica

3 - 4 compressione isobara

4 - 1 compressione isoentropica

Il ciclo di Joule-Brayton e' un modello ideale semplificato dei processi che avvengono negli impianti di potenza a turbina a gas. In Figura 8.11 e' mostrato uno schema di impianto a circuito chiuso, in Figura 8.12 uno a circuito aperto. La Figura 8.13 mostra il ciclo nel caso di turbina e compressore irreversibili. Infine la Figura 8.14

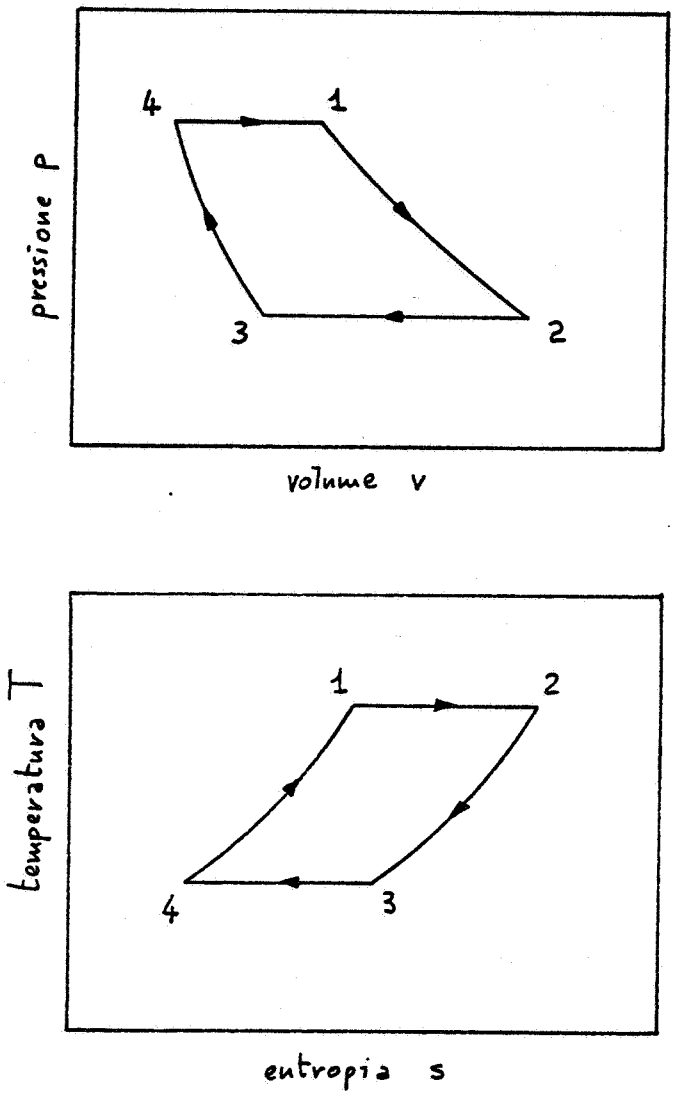


Fig. 8.9 - Ciclo di Ericsson

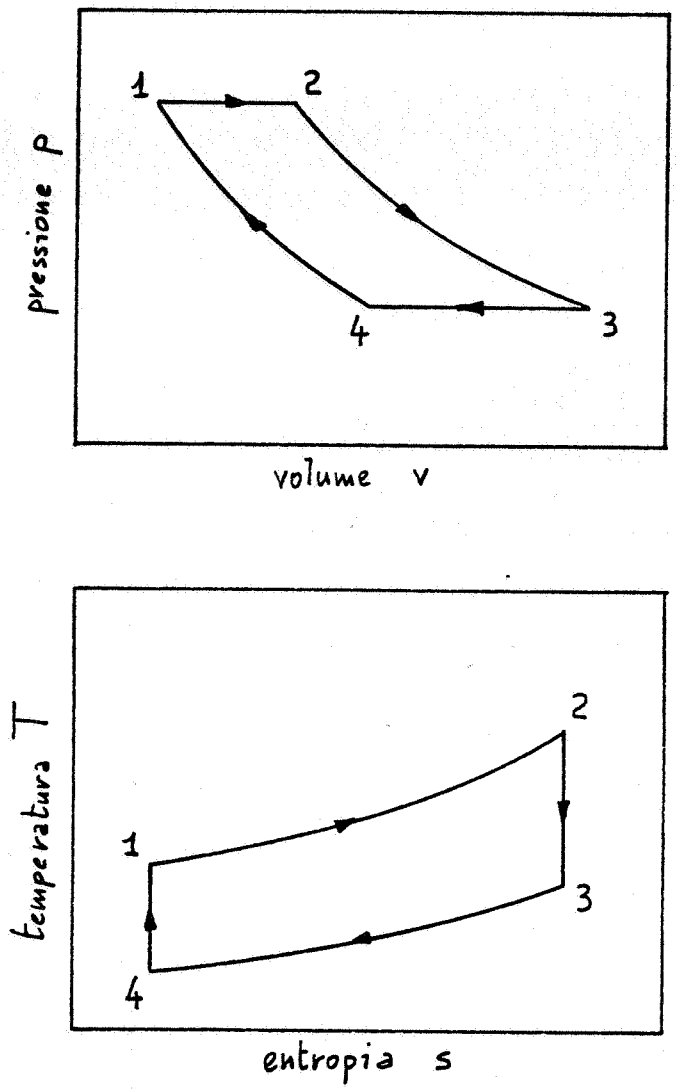


Fig. 8.10 - Ciclo Joule-Brayton

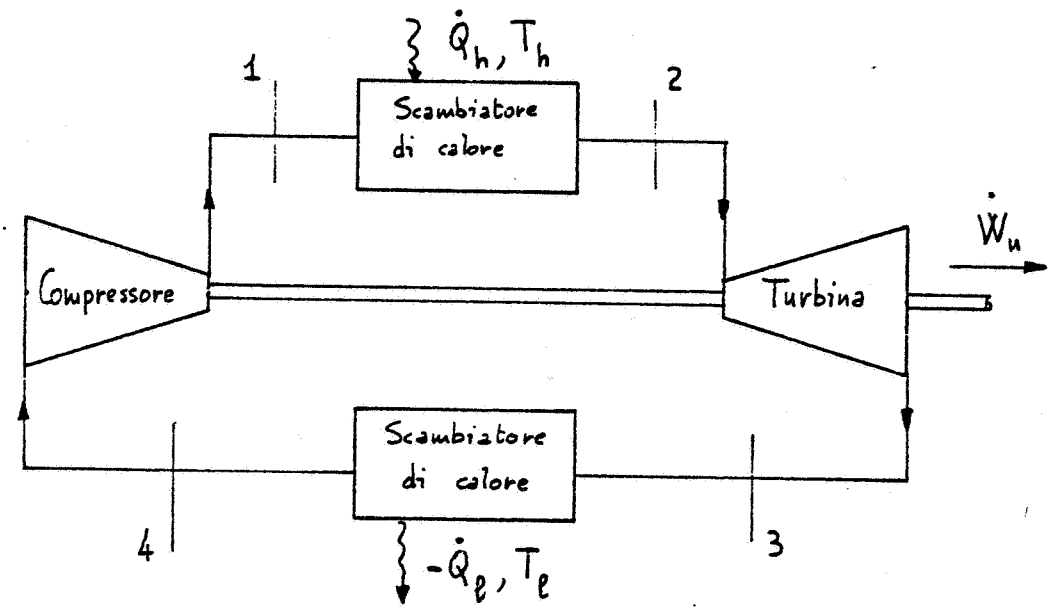


Fig. 8.11 - Ciclo Joule-Brayton a gas (chiuso)

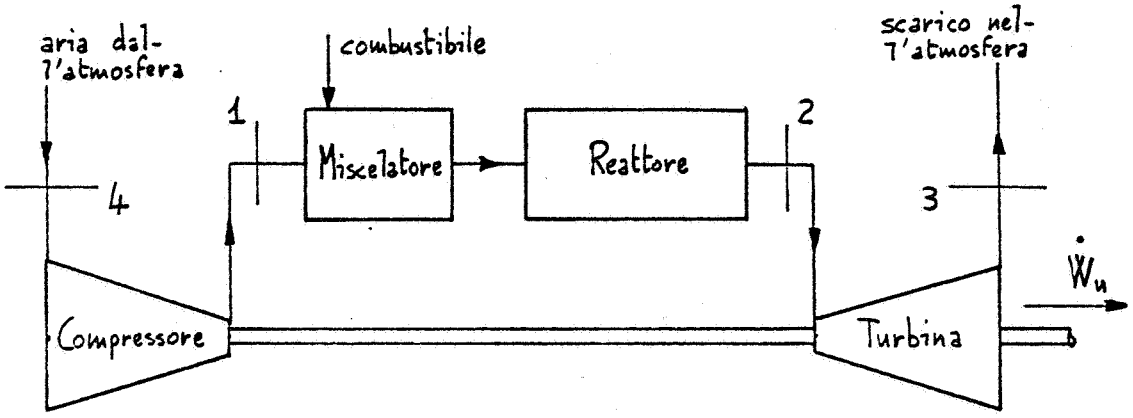


Fig. 8.12 - Ciclo Joule-Brayton a gas (aperto)

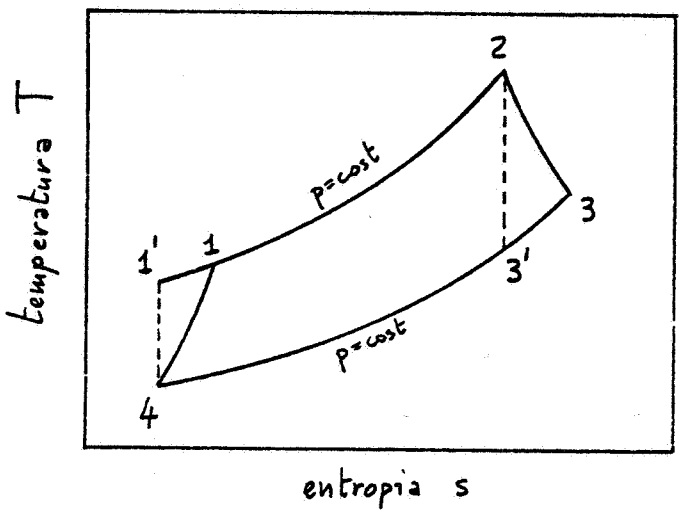
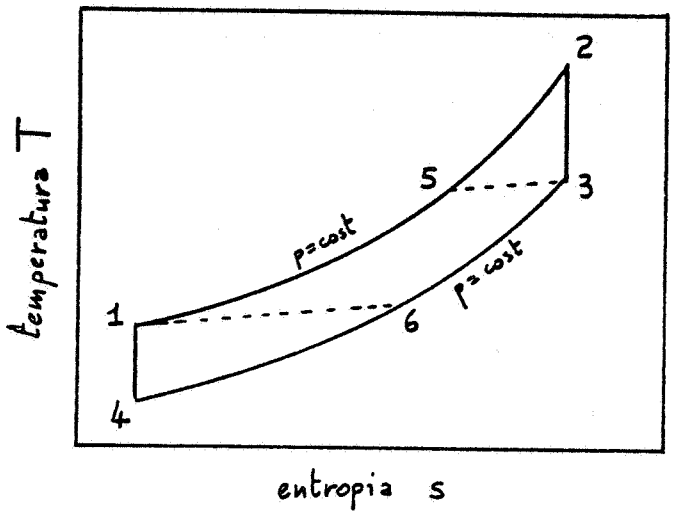


Fig. 8.13 - Ciclo Joule - Brayton con compressore e turbina reali



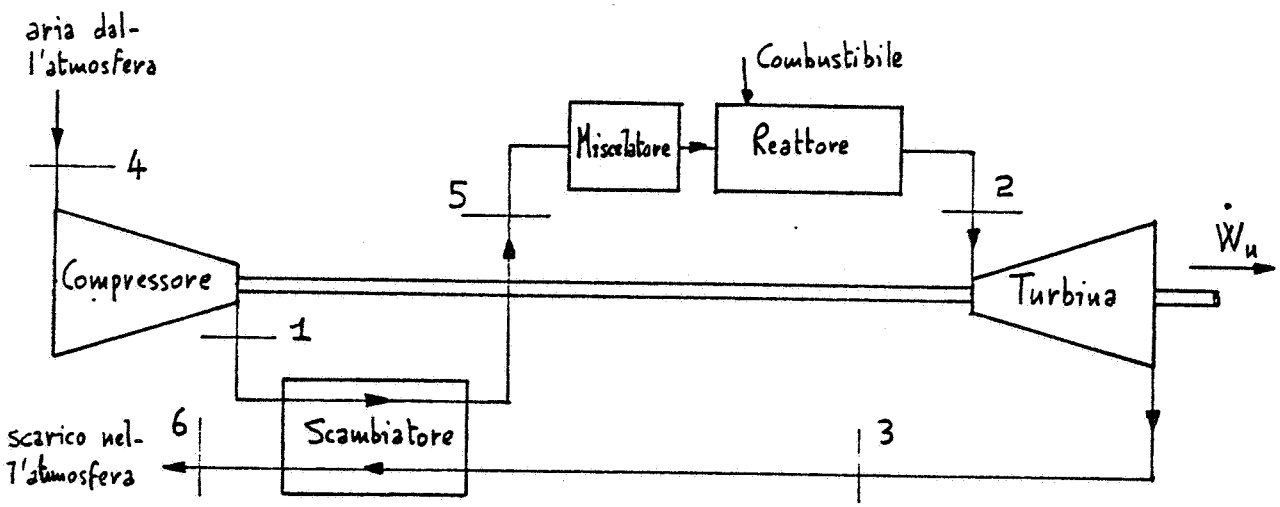


Fig. 8.14 - Ciclo Joule-Brayton con rigenerazione

mostra una realizzazione del concetto di rigenerazione per questo ciclo. L'energia necessaria per il preriscaldamento 1-5 dell'aria e' ottenuta mediante il raffreddamento 3-6 dei gas combusti prima del loro scarico nell'atmosfera.

Ciclo Rankine semplice (Figura 8.15)

1 - 2 compressione isoentropica

2 - 3 riscaldamento isobaro

3 - 4 ebollizione isotermobarica

4 - 5' espansione isoentropica (ideale)

4 - 5 espansione adiabatica irreversibile (reale)

5 - 1 condensazione isotermobarica

Ciclo Rankine con piu' surriscaldamenti (Figura 8.16)

1 - 2 compressione isoentropica

2 - 3 riscaldamento isobaro

3 - 4 ebollizione isotermobarica

4 - 5 surriscaldamento isobaro

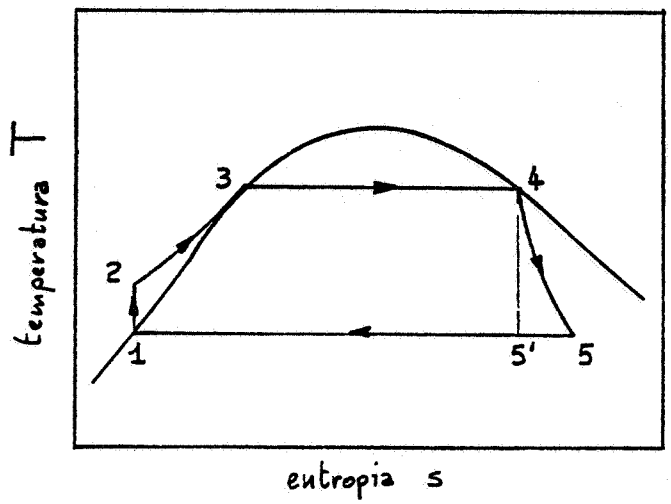
5 - 6 espansione isoentropica

6 - 7 surriscaldamento isobaro

7 - 8 espansione isoentropica

8 - 1 condensazione isotermobarica

Il ciclo Rankine e' un modello ideale dei processi che avvengono negli impianti termici a vapore. Lo schema piu' semplice e' indicato



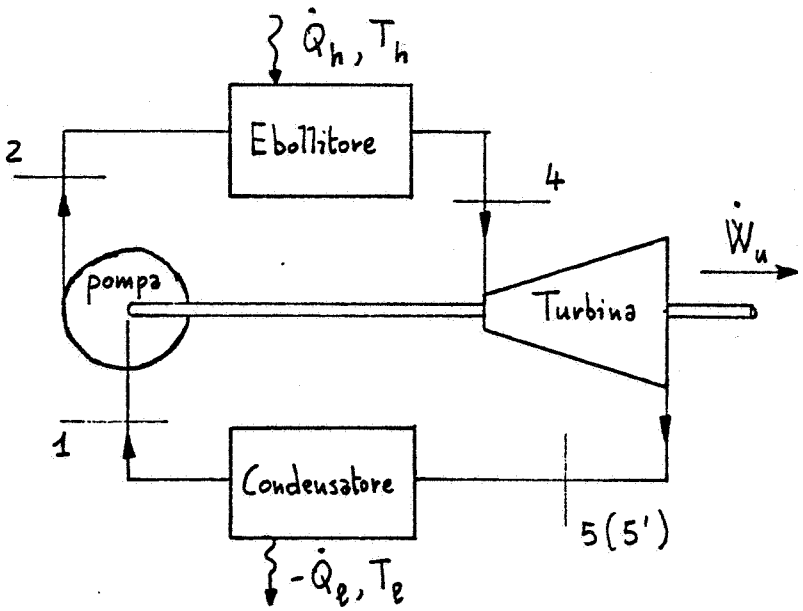
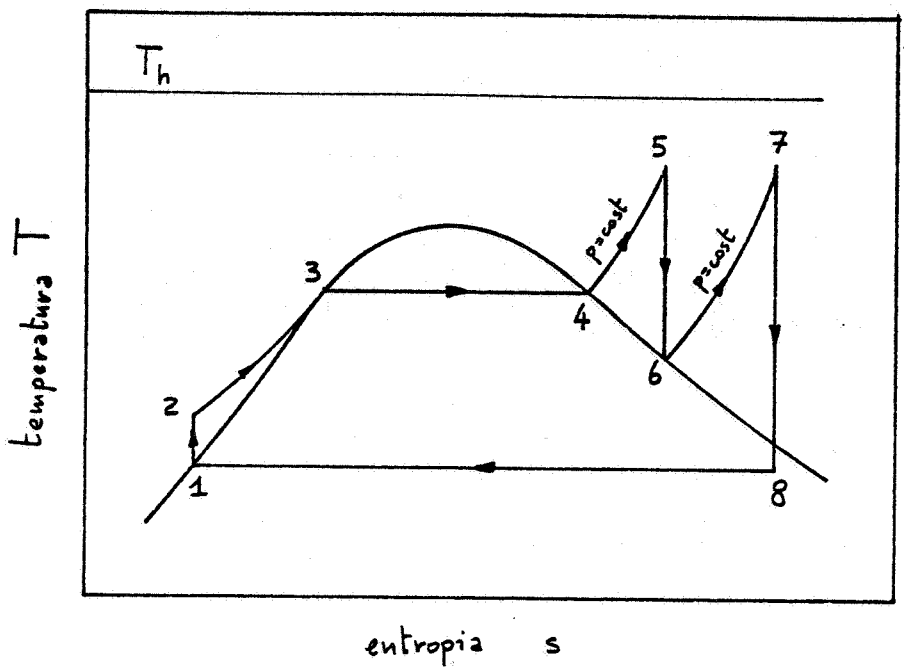


Fig. 8.15 - Ciclo Rankine semplice



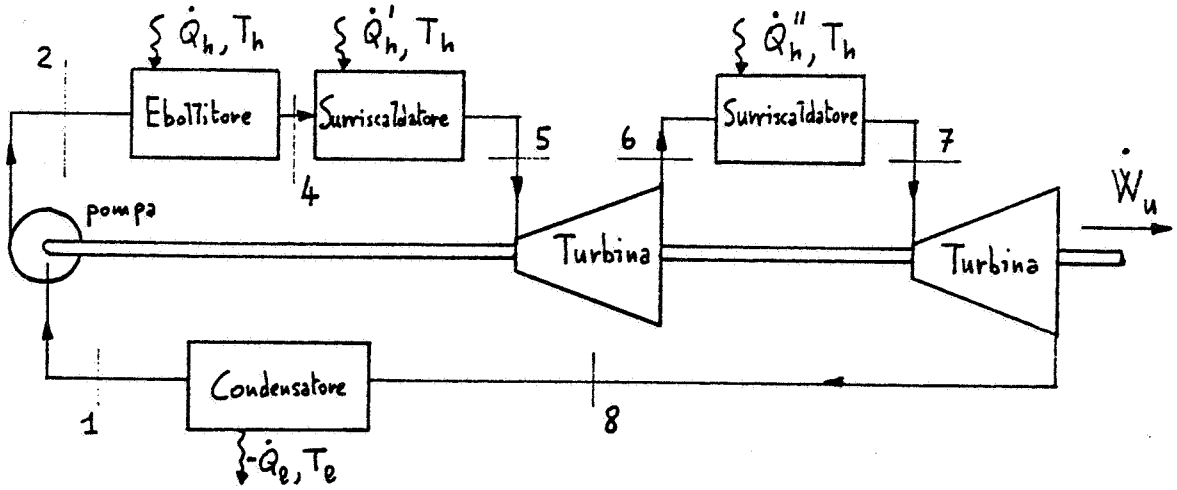


Fig. 8.16 - Ciclo Rankine con più surriscaldamenti

in Figura 8.15. Lo schema di Figura 8.16 incorpora il concetto di successivi surriscaldamenti del vapore, mediante i quali si ottiene un piu' efficiente sfruttamento della sorgente di energia alla temperatura T_h indicata in figura. Lo schema di Figura 8.17 incorpora invece il concetto di rigenerazione che viene realizzato condensando (5-5') vapore spillato dalla turbina per preriscaldare il liquido di ricircolo (1-5'). In Figura 8.18 e' indicato uno schema ideale praticamente irrealizzabile con rigenerazione continua, che otterrebbe gli stessi effetti del ciclo di Carnot. Impianti reali hanno tipicamente da due a tre surriscaldamenti e da tre a dieci spillamenti di rigenerazione.

Ciclo frigorifero a gas di Joule-Brayton inverso (Figura 8.19)

1 - 2 compressione isoentropica

2 - 3 raffreddamento isobaro

3 - 4 espansione isoentropica

4 - 1 riscaldamento isobaro

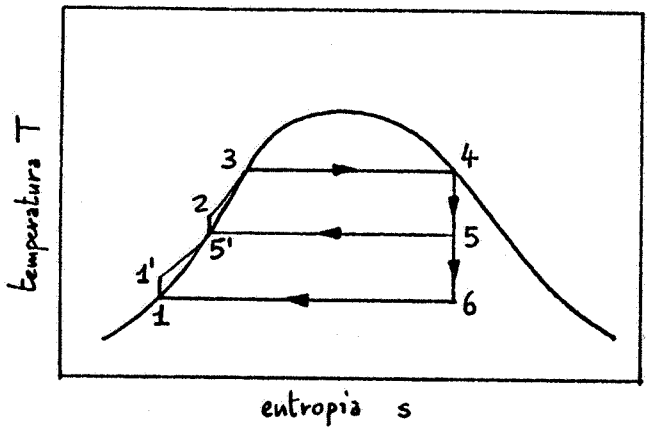
Ciclo frigorifero a compressione di vapore (Figura 8.20)

1 - 2 compressione isoentropica

2 - 3 raffreddamento isobaro e condensazione isotermobarica

3 - 4 laminazione isoentalpica

4 - 5 ebollizione isotermobarica



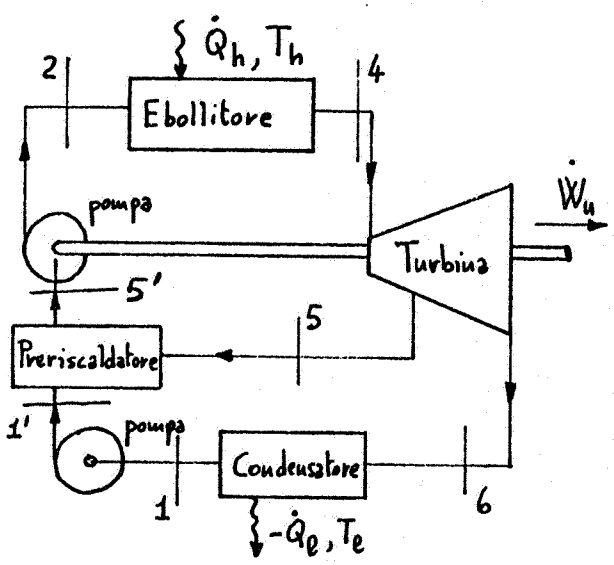
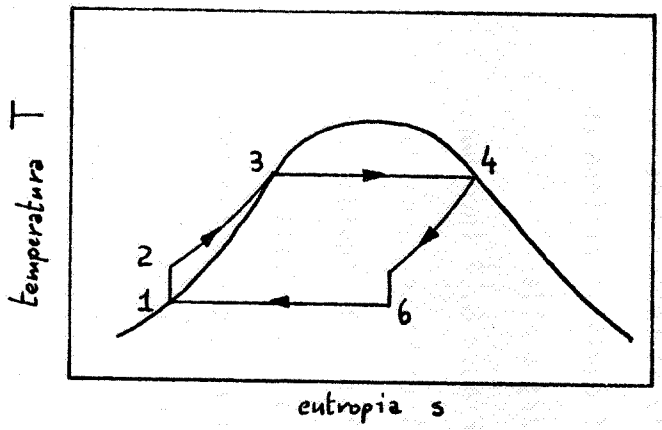


Fig. 8.17 - Ciclo Rankine con uno spillamento di rigenerazione



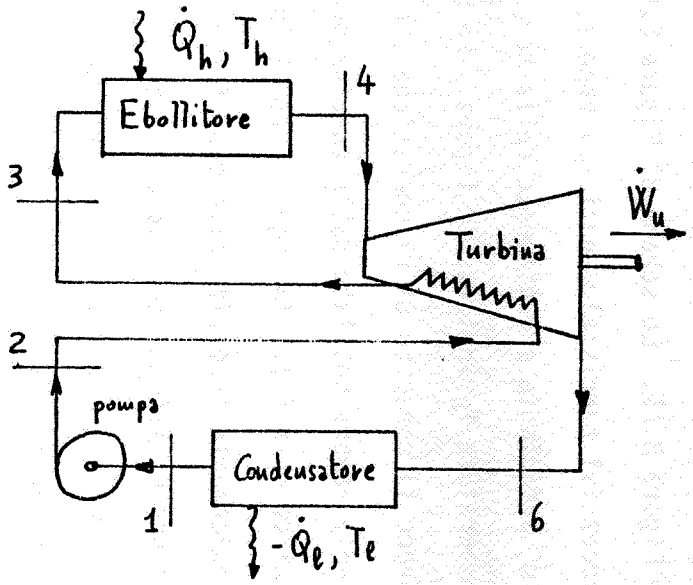
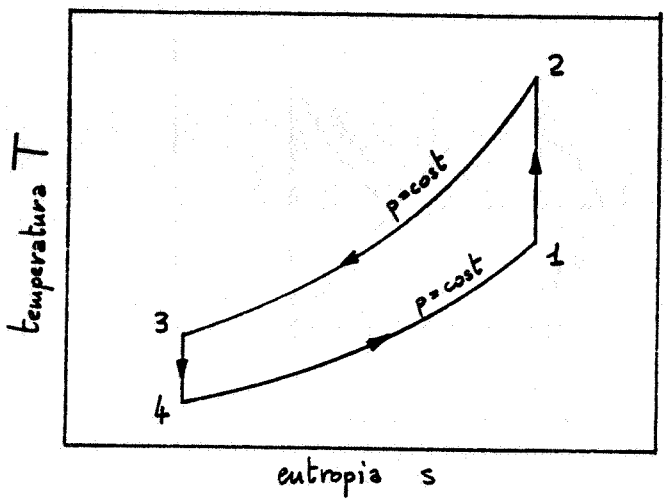


Fig. 8.18 - Ciclo Rankine a rigenerazione continua



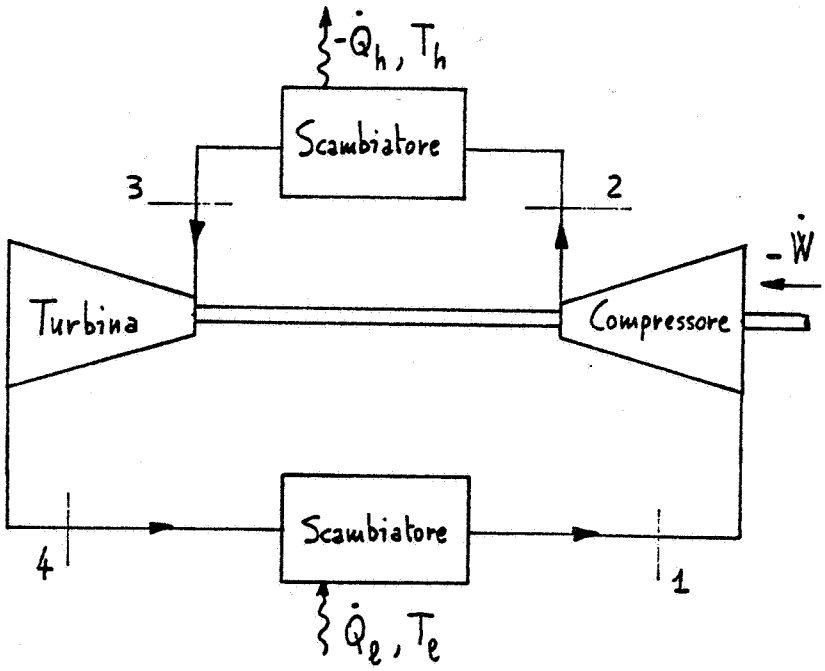
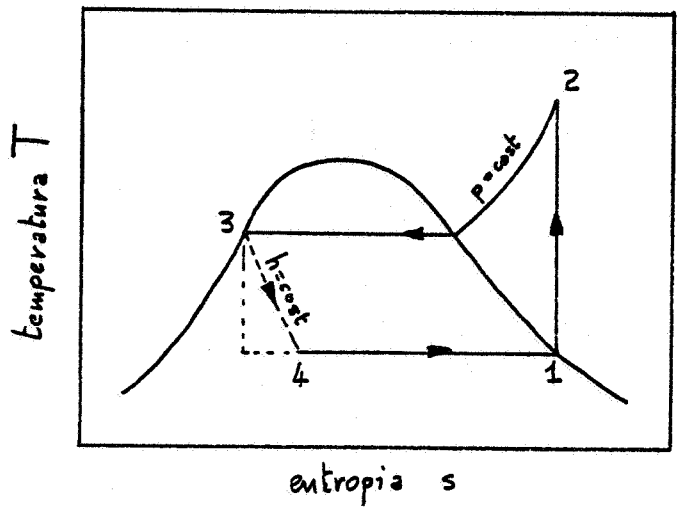


Fig. 8.19 - Ciclo Frigorifero a gas
(Joule-Brayton inverso)



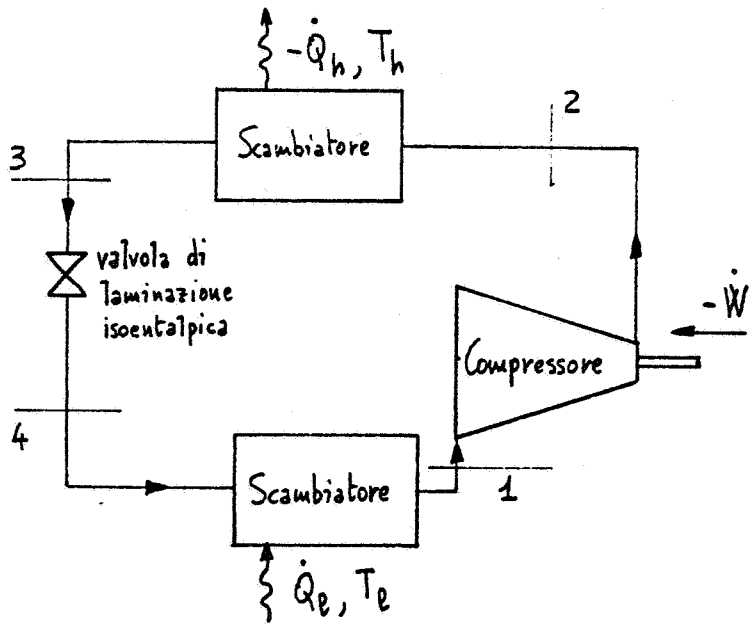
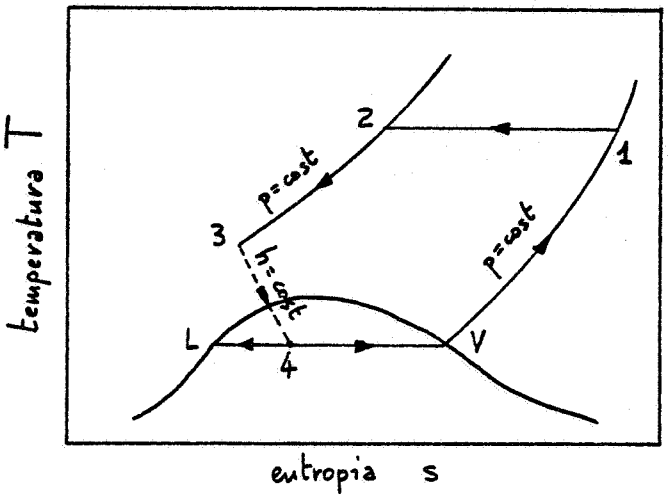


Fig. 8.20 - Ciclo Frigorifero a compressione di vapore

Ciclo frigorifero di Linde-Hampson (Figura 8.21)

1 - 2	compressione isoterma
2 - 3	raffreddamento isobaro
3 - 4	laminazione isoentalpica
4 - V 4 - L	separazione di vapore isotermobarica

Il ciclo frigorifero di Linde-Hampson e' utilizzato per la liquefazioine di un gas. E' basato sull'effetto Joule-Thomson per il quale un gas a temperatura sufficientemente bassa, immesso in una valvola di laminazione isoentalpica espande, si raffredda ed entra nella regione bifase sotto la curva di saturazione dando cosi' origine ad una miscela bifase liquido-vapore. Perche' cio' avvenga, occorre che il coefficiente di Joule-Thomson $\mu_{JT} = (\partial T/\partial p)_h$ abbia valore negativo, cosi' che l'espansione isoentalpica produca un raffreddamento del gas. Come indicato in Figura 8.22, ogni sostanza reale ammette entrambe le condizioni $\mu_{JT} < 0$ e $\mu_{JT} > 0$, a seconda dei valori di pressione e temperatura. Data la forma della curva di inversione ($\mu_{JT} = 0$), fissato un valore di pressione, per ogni sostanza esiste una temperatura (di inversione) al di sotto della quale $\mu_{JT} < 0$ e quindi il ciclo di Linde-Hampson puo' operare.



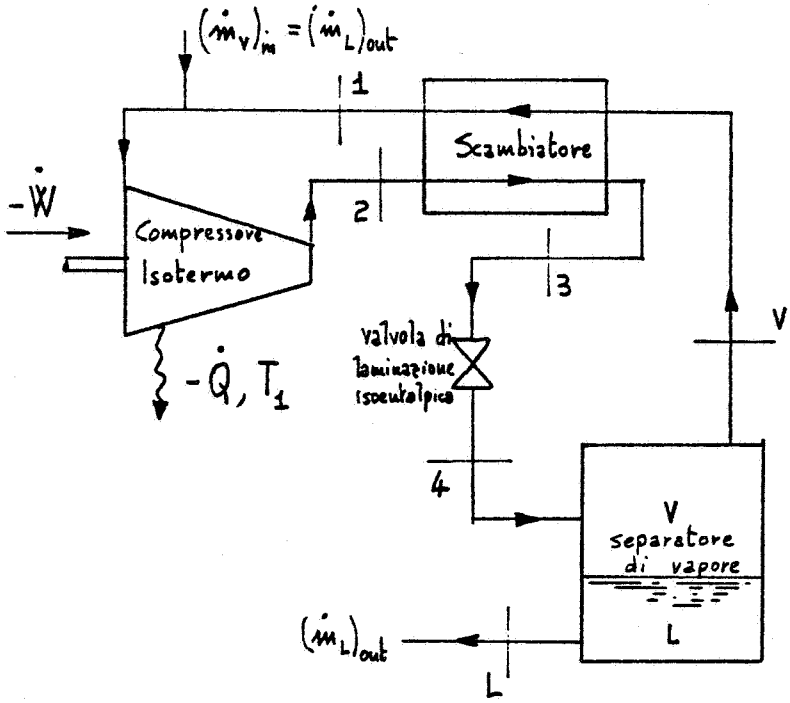


Fig. 8.21 - Ciclo frigorifero di Linde-Hampson per la liquefazione di un gas

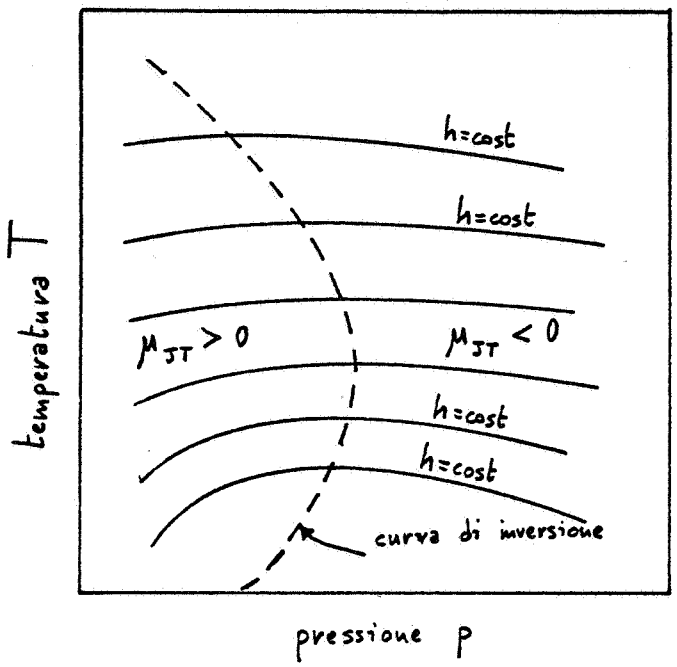


Fig. 8.22 - Isoentalpiche e curva di inversione del coefficente di Joule-Thomson

$$\mu_{JT} = (\partial T / \partial p)_h$$

APPENDICI

APPENDICE A. Dimensioni e Unita' di Misura

Ogni procedura di misurazione di una qualsiasi osservabile fisica puo' essere sempre considerata come la composizione, piu' o meno complessa, di piu' atti elementari, ciascuno dei quali e' finalizzato all'ottenimento di un dato numerico, un singolo numero reale. La teoria fisica, nel nostro caso la termodinamica generale, viene costruita appunto per regolarizzare l'enorme quantita' di dati numerici che sono stati ottenuti mediante le piu' varie procedure di misurazione. La teoria classifica tali risultati definendo opportuni costrutti concettuali che categorizzano le diverse procedure, rappresentando matematicamente tali costrutti e definendo regole di corrispondenza fra gli enti matematici rappresentativi ed i possibili risultati numerici delle relative procedure di misura. Senza entrare nei dettagli di questi argomenti, che sconfinano nel dominio dell'epistemologia, e' sufficiente aver stabilito che alle osservabili fisiche definite nella teoria qui studiata sono associabili dei valori numerici mediante qualche procedura di misurazione.

Questi valori numerici vengono ottenuti mediante opportuni confronti fra il sistema fisico in esame ed un sistema fisico preso come campione. Ad esempio, per determinare la lunghezza di un dato intervallo di tempo si puo' contare il numero di oscillazioni che un pendolo preso come campione effettua durante tale intervallo. Sia P l'osservabile fisica in considerazione e sia p il valore ad essa associato mediante una qualche procedura di misurazione effettuata

per confronto con un sistema campione. Se p vale uno, cio' significa che la procedura di misurazione dell'osservabile P ha associato lo stesso valore a sistema e campione. Si puo' percio' scrivere che

valore dell'osservabile P = p U[P]

dove il simbolo U[P], detto <u>unita' di misura</u> dell'osservabile P, ha valore numerico unitario e serve a ricordare che il numero p e' stato ottenuto per confronto con un ben determinato sistema scelto come campione. Rispetto ad un altro sistema campione, lo stesso valore della stessa osservabile sara' rappresentato da p' volte la nuova unita' di misura U'[P] associata al nuovo campione. Perche' il valore dell'osservabile P abbia significato indipendentemente dalla scelta del campione di riferimento, allora deve risultare

$$p\ U[P] = p'\ U'[P]$$

Ad esempio, sia P=X la lunghezza di un'asta. Nel sistema di unita' di misura inglese si e' scelto come campione un oggetto ben determinato e si e' stabilita la convenzione di dire che la lunghezza di tale oggetto e' "un piede" (simbolo ft). Nel sistema di unita' di misura internazionale si e' invece scelto un'altro oggetto come campione e si e' stabilita la convenzione di dire che la lunghezza di qest'altro oggetto e' "un metro" (simbolo m). Confrontando la nostra asta con i due campioni abbiamo stabilito che essa contiene 4 volte il campione inglese e 1.2192 volte il campione internazionale. Il risultato si esprime scrivendo che per U[X] = 1ft risulta x = 4 ed il valore associato alla lunghezza

dell'asta e' 4ft, mentre per U'[X] = 1m risulta x' = 1.2192 ed il valore associato alla lunghezza dell'asta e' 1.2192m. La relazione appena stabilita richiede che risulti

$$x\ U[X] = 4ft = 1.2192m = x'\ U'[X]$$

poiche' i due valori devono essere uguali indipendentemente dalla scelta delle unita' di misura. Si conclude da quanto sopra che e' sufficiente (si vedra' che cio' non e' anche necessario) avere un solo campione per ogni osservabile fisica, dato che relazioni del tipo indicato devono sempre valere e dunque i diversi risultati numerici non risulterebbero indipendenti.

Si passa ora a considerare piu' osservabili fisiche diverse, ad esempio F (=forza applicata su un oggetto), m (=massa dell'oggetto) e a (=accelerazione dell'oggetto). Abbiamo appena concluso che per determinare i valori numerici di F, m e a sono sufficienti 3 campioni, uno per ciascuna osservabile. Tuttavia, in dinamica newtoniana, queste tre osservabili sono legate fra loro dalla relazione F = ma, dunque i valori assegnati alle tre osservabili devono essere compatibili con tale relazione, ovvero deve sempre risultare

$$f\ U[F] = m\ U[m]\ a\ U[a]\ .$$

Si conclude che soltanto due campioni sono necessari, poiche' il terzo campione puo' essere sostituito da questa relazione. Tale relazione deve valere per tutti i valori numerici f,m,a e per tutte le scelte di unita' di misura. E' spesso conveniente esprimere tale criterio di compatibilita' scrivendo semplicemente che

$$[F] = [m][a]$$

dove, ad esempio, [F] e' detta dimensione dell'osservabile F e la relazione stabilisce che il prodotto delle dimensioni di m e di a deve eguagliare la dimensione di F. Relazioni di questo genere esprimono il cosiddeto principio di omogeneita' dimensionale per il quale ogni termine in un'equazione deve avere le stesse dimensioni per soddisfare il criterio di compatibilita'.

Finalmente si puo' affrontare il problema di stabilire un sistema di unita' di misura compatibile con la termodinamica generale, la quale e', come si e' detto, a sua volta compatibile con ogni teoria fisica oggi conosciuta. Elenchiamo alcune fra le principali osservabili fisiche di interesse in termodinamica, trascurando per semplicita' quelle relative alle proprieta' elettromagnetiche della materia: lavoro, energia, energia disponibile, entropia, volume, quantita' di materia, massa, area, lunghezza, temperatura, pressione, velocita', intervallo di tempo, potenziale gravitazionale, e cosi' via. Si e' visto che per ciascuna osservabile nell'insieme e' sufficiente definire un campione di riferimento. Tuttavia si e' anche visto che, se esistono relazioni fra le diverse osservabili, il numero di campioni necessari diminuisce ed e' facile mostrare che deve eguagliare il numero di osservabili nell'insieme considerato meno il numero delle relazioni indipendenti che le legano. Per l'insieme qui specificato tale numero vale 5. E' dunque necessario e sufficiente definire 5 ampioni diversi, ciascuno per stabilira l'unita' di misura di una

delle osservabili indipendenti.

La scelta e' stata fatta per accordo internazionale e si e' definito il Sistema Internazionale di unita' di misura basato sulla adozione comune di campioni standard per ciascuna delle osservabili indipendenti. Le 5 osservabili o dimensioni scelte per convenzione come fondamentali sono: lunghezza (L), intervallo di tempo (t), massa (m), temperatura (T) e quantita' di materia (n). Vi sono altre osservabili indipendenti se si allarga l'insieme di osservabili considerate per includere le proprieta' elettromagnetiche della materia, tuttavia queste non verranno considerate in questa sede. Le unita' di misura associate alle cinque dimensioni assunte come fondamentali sono

U[L] = metro

U[t] = secondo

U[m] = chilogrammo(-massa)

U[T] = Kelvin

U[n] = mole

Le altre osservabili dell'insieme qui considerato sono legate mediante relazioni teoriche ad osservabili le cui dimensioni sono fra le cinque fondamentali. Ad esempio, la velocita' e' definita come il rapporto fra una lunghezza, ad esempio X, ed un intervallo di tempo t, dunque

$$[v] = [X]/[t]$$

ovvero

$$v\ U[v] = (x\ U[X])/(t\ U[t])\ .$$

Risulta percio' conveniente (ma non necessario) definire l'unita' di misura di velocita' cosi' che quando $x = t = 1$ risulti anche $v = 1$, ovvero porre

$$U[v] = U[X]/U[t] = \text{metro/secondo} .$$

Dalla relazione di Einstein $E = mc^2$, segue che

$$[E] = [m][v]^2$$

e risulta percio' conveniente definire l'unita' di misura di energia

$$U[E] = U[m]U^2[v] = \text{chilogrammo (metro)}^2/(\text{secondo})^2$$

che viene chiamata Joule. Analogamente si puo' procedere a definire altre unita' di misura <u>derivate</u> delle cinque fondamentali.

La tabella A.1 presenta un elenco di osservabili per ciascuna delle quali si sono indicate le unita' di misura piu' usate e le corrispondenti conversioni in termini delle unita' del sistema internazionale, la cui definizione e' piuttosto recente (1967) e ancora non universalmente adottata.

La tabella A.2 presenta la stesso elenco di osservabili per ciascuna delle quali si sono indicate le unita' di misura adottate nel sistema inglese che sono ancora in uso corrente, sebbene si stia facendo un notevole sforzo per adottare universalmente il sistema internazionale.

La tabella A.3 presenta infine i prefissi da adottare per indicare multipli e sottomultipli decimali delle unita' di misura del sistema internazionale. Ad esempio, in luogo di centomila Pascal (Pa) si puo' preferire cento chiloPascal (kPa) oppure anche 0.1 megaPascal (MPa).

TABELLA A.1
Sistema Internazionale

P	U[P] nome	simbolo	
dimensioni scelte come fondamentali			
L=lunghezza	metro	m	
t=intervallo di tempo	secondo	s	
m=massa	chilogrammo(-massa)	kg_m	
T=temperatura	Kelvin	K	
n=quantita' di materia	mole	mol	
dimensioni derivate			**conversione al S.I.**
F=forza	Newton	N	$N = kg\ m/s^2$
p=pressione	Pascal	Pa	$Pa = N/m^2 = kg/m/s^2$
E=energia	Joule	J	$J = N\ m = kg\ m^2/s^2$
$\dot{E}$=potenza	Watt	W	$W = J/s = kg\ m^2/s^3$
altre dimensioni in uso nel sistema tecnico			
m=massa	unita' di massa tacnica	UMT	$UMT = 9.80665\ kg_m$
F=forza	chilogrammo(-forza)	kg_f	$kg_f = 9.80665\ N$
p=pressione	atmosfera fisica	atm	atm = 101325 Pa *
	atmosfera metrica	at	at = 98066.5 Pa
	bar	bar	bar = 100000 Pa
	millimetro di mercurio (Torricelli)	mmHg (torr)	mmHg = 133.3 Pa
E=energia	caloria	cal	cal = 4.184 J
	chilocaloria	kcal	kcal = 4184 J
	wattora	Wh	Wh = 3600 J
	chilowattora	kWh	kWh = 3.6 MJ = 860.42 kcal
	megawattday	MWd	MWd = 86.4 GJ = 24000 kWh
	litro-atmosfera	l-atm	l-atm = 101.325 J
	chilogrammetro	kgm	kgm = 9.80665 J
	erg	erg	erg = 100 nJ
	elettronvolt	eV	eV = 0.16021 aJ
$\dot{E}$=potenza	chilocaloria/ora	kcal/h	kcal/h = 1.1622 W
	chilogrammetro/secondo	kgm/s	kgm/s = 9.80665 W
	cavallo-vapore	CV	CV = 735.49 W = 75 kgm/s
T=temperatura	Celsius	°C	°C = K - 273.15
S=entropia		J/K	

* dina dina dina = 10 μN

TABELLA A.2
Sistema Inglese

P	U[P] nome	simbolo	conversione al sistema internazionale
L=lunghezza	foot	ft	ft = 0.3048 m
	inch	in	in = 25.4 mm
t=intervallo di tempo	second	s	
m=massa	pound(-mass)	lb_m	lb_m = 0.45359 kg_m
T=temperatura	Rankine	R	R = (9/5) K
n=quantita' di materia	pound-mole	lb-mol	lb-mol = 453.59 mol
F=forza	pound(-force)	lb_f	lb_f = 4.4482 N
p=pressione	pound(-force) per square inch	psi	psi = 6894.73 Pa
			atm = 14.696 psi
E=energia	British thermal unit	Btu	Btu = 1055.1 J
	foot-pound(-force)	ft-lb_f	ft-lb_f = 1.3558 J
$\dot{E}$=potenza	Btu/hour	Btu/h	Btu/h = 0.29308 W
	horse-power	hp	hp = 745.7 W
T=temperatura	Farenheit	°F	°F = R - 459.67
			= 32 + (9/5) °C

TABELLA A.3

Prefisso	Simbolo	Valore in potenze di 10
Tera	T	12
Giga	G	9
Mega	M	6
Kilo	k	3
Etto	h	2
Deca	da	1
Deci	d	-1
Centi	c	-2
Milli	m	-3
Micro	μ	-6
Nano	n	-9
Pico	p	-12
Fempto	f	-15
Atto	a	-18

APPENDICE B. Proprietà degli Jacobiani.

Siano $f_1, f_2, \ldots, f_q$ funzioni derivabili delle variabili $x_1, x_2, \ldots, x_q$. Si definisce determinante Jacobiano o, semplicemente, Jacobiano delle q funzioni nelle q variabili, il determinante

$$\frac{d\,(f_1, f_2, \ldots, f_q)}{d\,(x_1, x_2, \ldots, x_q)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_q} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial x_q} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial f_q}{\partial x_1} & \frac{\partial f_q}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_q}{\partial x_q} \end{vmatrix} .$$

Si supponga inoltre che le variabili $x_1, x_2, \ldots, x_q$ siano a loro volta funzioni delle variabili $y_1, y_2, \ldots, y_q$ così che sia definito il corrispondente determinante Jacobiano

$$\frac{d\,(x_1, x_2, \ldots, x_q)}{d\,(y_1, y_2, \ldots, y_q)} .$$

Se le funzioni $f_1, f_2, \ldots, f_q$ dipendono solo parzialmente dalle variabili $x_1, x_2, \ldots, x_q$ allora il determinante Jacobiano si indicherà con il simbolo

$$\frac{\partial(f_1, f_2, \ldots, f_q)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_q)} .$$

Si elencano qui di seguito le proprietà principali degli Jacobiani che sono di utilità nella manipolazione delle derivate parziali della

relazione fondamentale (cfr. Corollario 11). Tali proprietà sono:

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right)_{x_2,\ldots,x_q} = \frac{d\,(f_1, x_2,\ldots,x_q)}{d\,(x_1, x_2,\ldots,x_q)}$$

$$\frac{d\,(f_2, f_1,\ldots, f_q)}{d\,(x_1, x_2,\ldots, f_q)} = - \frac{d\,(f_1, f_2,\ldots, f_q)}{d\,(x_1, x_2,\ldots, x_q)}$$

$$\frac{d\,(f_1, f_2,\ldots, f_q)}{d\,(y_1, y_2,\ldots, y_q)} \cdot \frac{d\,(y_1, y_2,\ldots, y_q)}{d\,(x_1, x_2,\ldots, x_q)} = \frac{d\,(f_1, f_2,\ldots, f_q)}{d\,(x_1, x_2,\ldots, x_q)}$$

$$1/\frac{d\,(f_1, f_2,\ldots, f_q)}{d\,(x_1, x_2,\ldots, x_q)} = \frac{d\,(x_1, x_2,\ldots, x_q)}{d\,(f_1, f_2,\ldots, f_q)} \quad .$$

In termini di Jacobiani parziali le stesse proprietà divengono

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right)_{x_2} = \frac{\partial(f_1, x_2)}{\partial(x_1, x_2)}$$

$$\frac{\partial(f_2, f_1)}{\partial(x_1, x_2)} = - \frac{(f_1, f_2)}{(x_1, x_2)}$$

$$\frac{\partial(f_1, f_2)}{\partial(y_1, y_2)} \cdot \frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(x_1, x_2)} = \frac{\partial(f_1, f_2)}{\partial(x_1, x_2)}$$

$$1/\frac{\partial(f_1, f_2)}{\partial(x_1, x_2)} = \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(f_1, f_2)} \quad .$$

E' immediato verificare la relazione ciclica

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

valida se x, y e z sono legati da una equazione f (x, y, z) = 0 .

Infine la seguente relazione è di qualche utilità

$$\frac{\partial\left(\frac{\partial(f_1, f_2)}{\partial(x_1, x_2)}, f_3\right)}{\partial(x_3, x_4)} = \frac{\partial\left(\frac{\partial(f_1, f_3)}{\partial(x_3, x_4)}, f_2\right)}{\partial(x_1, x_2)} + \frac{\partial\left(f_1, \frac{\partial(f_2, f_3)}{\partial(x_3, x_4)}\right)}{\partial(x_1, x_2)} .$$

Così ad esempio,

$$\left[\frac{\partial}{\partial w}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_z = \frac{\partial\left(\frac{\partial(f, y)}{\partial(x, y)}, z\right)}{\partial(w, z)} = \frac{\partial\left(\frac{\partial(f, z)}{\partial(w, z)}, y\right)}{\partial(x, y)} + \frac{\partial\left(f, \frac{\partial(y, z)}{\partial(w, z)}\right)}{\partial(x, y)} =$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial w}\right)_z\right]_y + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z\right]_x - \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z\right]_y .$$

APPENDICE C. Trasformazione di Legendre

Una curva nel piano può essere definita in due modi:
1)assegnando un insieme di due punti, 2) assgnando un insieme di rette.
Nal caso 1) la curva è il luogo dei punti (Figura Ca), nel caso 2) la curva è l'inviluppo delle rette (Figura Cb).
Scrivendo l'equazione della retta nel piano x, y, nella forma

$$y = \xi x - \eta , \qquad (1)$$

ad ogni coppia di valori x, y corrisponde un punto nel piano, ad ogni coppia di valori ξ , η corrisponde una retta nel piano con coefficiente angolare ξ ed intercetta $-\eta$ sull'asse y .
La stessa equazione rappresenta una retta nel piano ξ , η

$$\eta = x \xi - y \qquad (2)$$

dove la coppia ξ , η corrisponde ad un punto e l coppi x, y ad una retta di coefficiente angolare x ed intercetta - y .

Si considerino due funzioni continue e differenziabili

$$y = y (x) \qquad (3)$$

$$\eta = \eta (\xi) \qquad (4)$$

Nel piano x, y la (3) rappresenta un insieme di punti e la (4) un insieme di rette, mentre nel piano ξ , η la (3) rappresenta un insieme di rette e la (4) un insieme di punti.

Perchè le due funzioni (3) e (4) rappresentino la stessa curva è necessario: 1) che nel piano x, y la retta tangente alla (3) abbia come coefficiente angolare ξ e come intercetta $-\eta$, ovvero che risulti

$$\xi = \frac{dy}{dx} = y'(x) \tag{5}$$

$$\eta = x\frac{dy}{dx} - y \quad , \tag{6}$$

2) che nel piano ξ, η la retta tangente alla (4) abbia come coefficiente angolare $-x$ e come intercetta y, ovvero che risulti

$$x = \frac{d\eta}{d\xi} = \eta'(\xi) \tag{7}$$

$$y = \xi\frac{d\eta}{d\xi} - \eta \quad . \tag{8}$$

Perchè sia possibile, nota la (3), ricavare la (4), e viceversa, sono necessarie due ulteriori condizioni che garantiscano che la (5) sia risolvibile rispetto a x e la (7) lo sia rispetto a ξ.
Le condizioni sono rispettivamente,

$$\frac{d\xi}{dx} = \frac{d^2y}{dx^2} \neq 0 \tag{9}$$

$$\frac{dx}{d\xi} = \frac{d^2\eta}{d\xi^2} \neq 0 \quad . \tag{10}$$

Infatti, in tal caso, la (5) può essere risolta per dare la funzione $x = x(\xi)$ che sostituita nella (6) rende la (4)

$$\eta = x(\xi)\,\xi - y(x(\xi)) = \eta(\xi) \tag{11}$$

e la (7) può essere risolta per dare la funzione $\xi = \xi(x)$ che sostituita nella (8 rende la (3)

$$y = \xi(x)\,x - \eta(\xi(x)) = y(x) \quad . \tag{12}$$

Notata la <u>dualità</u> della rappresentazione di una curva monotona, la

trasformazione fra le due rappresentazioni duali (equazioni (3) e (4)) è detta trasformazione di Legendre. Si è visto che le due rappresentazioni sono perfettamente equivalenti in quanto dall'una si può risalire all'altra mediante il procedimento indicato.

Quanto visto può essere esteso a superfici in spazi a tre o più dimensioni.

Si consideri la funzione

$$y = y\,(x_1, x_2, \ldots, x_n) \tag{13}$$

che rappresenta una superficie nello spazio a $n + 1$ dimensioni $x_1, x_2, \ldots, x_n, y$. Supponendo di aver fissato i valori di $x_1, \ldots, x_{k-1}, x_{k+1}, \ldots, x_n$, la (13) diviene una funzione ad una sola variabile x_k come la (3). Mediante il procedimento di cui sopra, sarà dunque possibile costruire la trasformata parziale di Legendre ottenendo la

$$\varphi = \varphi(x_1, \ldots, x_{k-1}, \xi_k, x_{k+1}, \ldots, x_k) \tag{14}$$

con

$$\xi_k = \frac{\partial y}{\partial x_k} \tag{15}$$

$$\varphi = x_k\,\xi_k - y \quad . \tag{16}$$

Procedendo allo stesso modo per la φ, ripetto ad un altra variabile e così via per le altre, si ottengono le varie trasformate parziali e la trasformata totale

$$\eta = \sum_k x_k\,\xi_k - y \quad . \tag{17}$$

Le condizioni corrispondenti alla (9) e alla (10) sono

$$\frac{\partial(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)} \neq 0 \quad \frac{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n)} \neq 0 \qquad (18)$$

ovvero che il determinante Hessiano (cfr. Appendice D) della funzione y (e della η) non sia nullo.

Per indicare la trasformazione parziale secondo Legendre della (13), ad esempio rispetto alle variabili x_1, x_5, x_9, si usa il simbolo

$$\mathcal{L}(y; x_1, x_5, x_9 \rightarrow \xi_1, \xi_5, \xi_9) = x_1 \xi_1 + x_5 \xi_5 + x_9 \xi_9 - y \qquad (19)$$

dove gli ξ sono dati dalla (15).

Applicazione alla relazione fondamentale.

Dal Corollario 11 segue che allo stato di equilibrio stabile vale la relazione fondamentale

$$S = S(E, n_1, \ldots, n_r, \beta_1, \ldots, \beta_{s'}, \beta_{s'+1}, \ldots, \beta_s) \qquad (20)$$

dove i β_j per $j > s'$ sono parametri esterni intensivi.

E' possibile trasformare parzialmente secondo Legendre tale relazione.

Per fare ciò occorre ricordare le definizioni di T e di F_j :

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

$$-\frac{F_j}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \beta_j}\right)_{E, \underline{n}, \underline{\beta}'} .$$

Si ottengono così le seguenti trasformate di importanza pratica:

<u>funzione di Massieu</u> J

$$J = -\mathcal{L}(S;\ E \rightarrow 1/T) = J\ (T,\ \underline{n},\ \underline{\beta}) = S - \frac{E}{T}\ ;$$

<u>funzione di Planck</u> K

$$K = -\mathcal{L}(S;\ E, \beta_1,\ \ldots,\ \beta_{s'} \rightarrow \frac{1}{T},\ -\frac{F_1}{T},\ \ldots,\ -\frac{F_{s'}}{T}) =$$

$$= K\ (T,\ \underline{n},\ F_1,\ \ldots,\ F_{s'},\ \beta_{s'+1},\ \ldots,\ \beta_s) =$$

$$= S - \frac{E}{T} + \sum_{j=1}^{s'} \frac{F_j}{T}\beta_j \quad .$$

Al Corollario 11 si è anche visto che, per i sistemi normali, la relazione fondamentale è risovibile univocamente rispetto a E

$$E = E\ (S,\ n_1,\ \ldots,\ n_r,\ \beta_1,\ \ldots,\ \beta_{s'},\ \beta_{s'+1},\ \ldots,\ \beta_s) \quad (21)$$

(per i sistemi speciali la (21) è una funzione a due valori e la condizione (18) può non essere verificata per alcuni stati del sistema, detto <u>stati singolari</u> di equilibrio stabile).

Occorre ricordare le relazioni

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\underline{n},\ \underline{\beta}}$$

$$F_j = \left(\frac{\partial E}{\partial \beta_j}\right)_{S,\ \underline{n},\underline{\beta}'} \quad .$$

Le seguenti trasformate secondo Legendre della (21) sono di notevole

importanza pratica:

<u>energia libera di Helmholtz</u> F

$$F = -\mathcal{L}(E;\ S \rightarrow T) = F\ (T,\ \underline{n},\ \underline{\beta}) = E - TS \quad ;$$

<u>energia libera di Gibbs</u> G

$$G = -\mathcal{L}(E;\ S, \beta_1, \ldots, \beta_{s'} \rightarrow T,\ F_1, \ldots, F_{s'}) =$$

$$= G\ (T,\ \underline{n},\ F_1, \ldots, F_{s'}, \beta_{s'+1}, \ldots, \beta_s) =$$

$$= E - TS - \sum_{j=1}^{s'} F_j\, \beta_j \quad ;$$

e, per un sistema semplice con un solo parametro esterno estensivo V,

<u>entalpia</u> H

$$H = -\mathcal{L}(E;\ V \rightarrow -p) = H\ (E,\ \underline{n},\ p) = E + pV \quad .$$

E' immediato verificare le seguenti relazioni

$$F = -T\,J$$

$$G = -T\,K \quad .$$

Il fatto che le trasformate di Legendre sono in tutto equivalenti ed intercambiabili con la funzione originale, giustifica la definizione delle funzioni F, G, H, J, K, che semplificano il formalismo per certe situazioni e contengono tutta e solo l'informazione contenuta nella relazione fondamentale.

APPENDICE D. Forme quadratiche

Data la funzione derivabile almeno due volte

$$s = s\,(x_1, x_2, \ldots, x_n)$$

si consideri la forma quadratica

$$\Delta = \sum_{ij} a_{ij}\; dx_i\; dx_j = d^2 s$$

dove i coefficienti della forma sono

$$a_{ij} = \frac{\partial^2 s}{\partial x_i\; \partial x_j} = a_{ji} \quad .$$

Il Determinante D_n della matrice quadrata a_{ij} è detto determinante Hessiano della funzione. Definite le quantità

$$f_i = \frac{\partial s}{\partial x_i}$$

risulta

$$a_{ij} = \frac{\partial f_j}{\partial x_i} = \frac{\partial f_i}{\partial x_j} = a_{ji}$$

ed il determinante Hessiano eguaglia il determinante Jacobiano

$$D_n = \frac{d\,(f_1, f_2, \ldots, f_n)}{d\,(x_1, x_2, \ldots, x_n)} \quad .$$

Tale determinante D_n può anche essere espresso come segue

$$D_n = \frac{D_n}{D_{n-1}} \cdot \frac{D_{n-1}}{D_{n-2}} \cdots \frac{D_k}{D_{k-1}} \cdots \frac{D_2}{D_1}\; \frac{D_1}{D_o}$$

dove si sono adottate le seguenti definizioni

$$D_o = 1$$

$$D_k = \frac{\partial(f_1, f_2, \ldots, f_k)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_k)} = \frac{d\,(f_1, f_2, \ldots, f_k, x_{k+1}, \ldots, x_n)}{d\,(x_1, x_2, \ldots, x_k, x_{k+1}, \ldots, x_n)} \quad .$$

Osservando che

$$\lambda_k = \frac{D_k}{D_{k-1}} = \frac{d\,(f_1, \ldots, f_{k-1}, f_k, x_{k+1}, \ldots, x_n)}{d\,(f_1, \ldots, f_{k-1}, x_k, x_{k+1}, \ldots, x_n)} = \left(\frac{\partial f_k}{\partial x_k}\right)_{f_1, \ldots, f_{k-1}, x_{k+1}, \ldots, x_n}$$

il determinante D_n vale

$$D_n = \lambda_1 \lambda_2 \ldots \lambda_n =$$

$$= \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right)_{x_2, \ldots, x_n} \left(\frac{\partial f_2}{\partial x_2}\right)_{f_1, x_3, \ldots, x_n} \ldots \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_n}\right)_{f_1, \ldots, f_{n-1}} \quad .$$

E' possibile ora scrivere la forma quadratica Δ nella <u>forma canonica</u> (una forma quadratica i cui coefficienti formano una matrice diagonale) ponendo

$$\Delta = \sum_k \lambda_k \, (d\mathcal{L}_k)^2$$

dove $d\mathcal{L}_k$ è una opportuna combinazione lineare delle variazioni dx, del tipo

$$d\mathcal{L}_k = dx_k + c_{k,k+1}\, dx_{k+1} + \ldots + c_{k,n}\, dx_n \quad .$$

I coefficienti λ_k della forma canonica, per quanto visto sopra, con

servano il valore del determinante Hessiano D_n. L'opportuna scelta dei coefficienti c_{ij} (una matrice triangolare) permette di rendere la forma canonica uguale a Δ.

Si ricava ora una relazione importante per la dimostrazione del Teorema di Le Châtelier e Braun (Teorema 22). Usando le proprietà degli Jacobiani ed applicando le relazioni viste sopra, si ricava

$$\lambda_k \lambda_{k-1} = \frac{d(f_1,\ldots,f_{k-2},f_{k-1},f_k,x_{k+1},\ldots,x_n)}{d(f_1,\ldots,f_{k-2},x_{k-1},x_k,x_{k+1},\ldots,x_n)} =$$

$$= \frac{\partial(f_{k-1},f_k)}{\partial(x_{k-1},x_k)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial f_{k-1}}{\partial x_{k-1}}\right)_{x_k} & \left(\frac{\partial f_{k-1}}{\partial x_k}\right)_{x_{k-1}} \\ \left(\frac{\partial f_k}{\partial x_{k-1}}\right)_{x_k} & \left(\frac{\partial f_k}{\partial x_k}\right)_{x_{k-1}} \end{vmatrix} =$$

$$= \left(\frac{\partial f_{k-1}}{\partial x_{k-1}}\right)_{x_k} \left(\frac{\partial f_k}{\partial x_k}\right)_{x_{k-1}} - \left(\frac{\partial f_k}{\partial x_{k-1}}\right)_{x_k} \left(\frac{\partial f_{k-1}}{\partial x_k}\right)_{x_{k-1}}$$

e, ricordando la definizione di λ_k, si ottiene

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial x_k}\right)_{f_1,\ldots,f_{k-2},x_{k-1},x_{k+1},\ldots,x_n} =$$

$$= \lambda_k + \frac{1}{\lambda_{k-1}} \left(\frac{\partial f_{k-1}}{\partial x_k}\right)^2_{f_1,\ldots,f_{k-2},x_k,\ldots,x_n} .$$

Se la forma quadratica Δ deve essere di segno definito, per qualsiasi valore delle variazioni dx_i, si vede immediatamente che tutti

i λ_k devono essere dello stesso segno. Più precisamente la forma quadratica Δ è detta

<u>definita positiva (negativa)</u> se $\lambda_k > 0$ ($\lambda_k < 0$) per ogni k

<u>semidefinita positiva (negativa)</u> se $\lambda_k \geq 0$ ($\lambda_k \leq 0$) per ogni k .

Grazie all'ultima relazione ricavata, per una <u>forma quadratica Δ definita negativa</u> vale la seguente sequenza di disguaglianze per ogni valore di k

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial x_k}\right)_{x_1,\ldots,x_{k-1},x_{k+1},\ldots,x_n} \leq \left(\frac{\partial f_k}{\partial x_k}\right)_{f_1,x_2,\ldots,x_{k-1},x_{k+1},\ldots,x_n} \leq$$

$$\ldots\ldots \leq \left(\frac{\partial f_k}{\partial x_k}\right)_{f_1,\ldots,f_{k-2},x_{k-1},x_{k+1},\ldots,x_n} \leq \left(\frac{\partial f_k}{\partial x_k}\right)_{f_1,\ldots,f_{k-1},x_{k+1},\ldots,x_n} < 0 \ .$$

Questa importante conclusione viene utilizzata nel testo per dimostrare il Teorema 22.

APPENDICE E. Metodo di moltiplicatori di Lagrange

Sia

$$f = f\,(x_1, x_2, \ldots, x_n)$$

una funzione delle n variabili indipendenti $x_1, x_2, \ldots, x_n$.
Siano

$$g_k\,(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0 \qquad k = 1, 2, \ldots, m$$

m equazioni di vincolo che le variabili indipendenti devono soddisfare.
Si vogliono calcolare i valori delle variabili indipendenti x_i che, soddisfacendo le equazioni di vincolo, rendono massima o minima la funzione f. Si dimostra che il problema è equivalente alla ricerca dei valori che rendono massima o minima la funzione

$$L = L\,(x_1, x_2, \ldots, x_n; \lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_m) = f + \sum_{k=1}^{m} \lambda_k\, g_k$$

dove $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_m$ sono parametri (detti moltiplicatori di Lagrange) e vanno considerati come delle costanti.
La condizione di massimo o minimo si ottiene risolvendo il sistema di n equazioni

$$\frac{\partial L}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{k=1}^{m} \lambda_k \frac{\partial g_k}{\partial x_i} = 0 \qquad i = 1, 2, \ldots, n$$

nelle incognite $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Le soluzioni del sistema di equazioni sono funzioni dei parametri λ_k

$$x_i = x_i\ (\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_m) \qquad i = i, 2, \ldots, n$$

I valori dei moltiplicatori di Lagrange che, introdotti in queste soluzioni, risolvono il problema originale, si ottengono introducendo queste soluzioni nelle equazioni di vincolo per ottenere il sistema di m equazioni

$$g_k(x_1(\lambda_1,\lambda_2,\ldots,\lambda_m),\ldots,x_m(\lambda_1,\lambda_2,\ldots,\lambda_m)) = 0 \quad k = 1,2,\ldots,m$$

nelle incognite $\lambda_1,\lambda_2,\ldots,\lambda_m$.

Nelle varie applicazioni di questo metodo, i moltiplicatori di Lagrange assumono spesso significati di notevole interesse che ovviamente, dipendono dalla natura dell'applicazione.

INDICE ANALITICO

A

Abbassamento crioscopico
Adiabatica, disponibilita'
Adiabatico, processo
Amagat, isoterme di
Amagat, regola di
Amagat-Leduc, miscela di
Ambiente
Anolonomo, sistema
Anticatalizzatore
Aperto, serbatoio
Aperto, sistema
Aria secca
Aria teorica
Aria umida
Atomica, composizione
Attivita'
Attivita', coefficiente di
Avogadro, legge di
Avogadro, numero di
Azeotropica, miscela
Azione di massa, legge dell'

B

Bifase, stato
Bilancio di energia
Bilancio di energia disponibile
Bilancio di entropia
Bilancio di massa
Bolla
Boltzmann, costante di
Boltzmann, equazione di

C

Caldo
Calore
Calore di dissolvimento
Calore di fusione
Calore di transizione
Calore di vaporizzazione
Calore e trasferimento di entropia
Calore specifico a pressione costante
Calore specifico a volume costante
Campo elettrostatico
Campo gravitazionale
Campo magnetico
Capacita' termica
Carica elettrica
Carnot
Carnot, ciclo di
Carnot, coefficiente di
Catalizzatore
Celsius, scala di temperatura
Chimica, reazione
Chimica, equazione
Chimico, potenziale
Chiuso, serbatoio
Chiuso, sistema
Cicli frigoriferi
Ciclica, relazione
Ciclico, processo
Ciclo
Ciclo di Carnot
Ciclo Diesel
Ciclo di Erikson
Ciclo duale
Ciclo Joule-Brayton
Ciclo Otto
Ciclo Rankine
Ciclo di Stirling
Cinetica Chimica
Cinetica, energia
Clausius
Clausius, disequazione di
Clausius-Clapeyron, realazione di
Coefficiente di attivita'
Coefficiente di Carnot
Coefficiente di comprimibilita' isoentropica

Coefficiente di comprimibilita' isoterma
Coefficiente di dilatazione isobara
Coefficiente di Joule
Coefficiente di Joule-Thomson
Coefficiente stechiometrico
Coefficienti viriali
Coesione, pressione di
Componente
Componenti elementari
Composizione
Composizione atomica
Composizione di equilibrio chimico
Composizione nucleare
Composto, sistema
Compressore
Comprimibilita', fattore di
Comprimibilita', diagramma generalizzato di
Concentrazione
Condensatore
Condensazione
Condizione di equilibrio chimico
Condizioni per l'equilibrio stabile
Condizioni generalizzate per l'equilibrio stabile
Condotto inclinato
Continuo, sistema
Conservazione dell'energia
Conservazione dell'energia, equazione di
Conservazione della massa
Conservazione della massa, equatione di
Convessita' della relazione fondamentale
Coordinate, trasformazione di
Coordinata di reazione
Coordinate generalizzate
Corollario 1
Corollario 2
Corollario 3
Corollario 4
Corollario 5
Corollario 6
Corollario 7
Corollario 8
Corollario 9
Corollario 10
Corollario 11
Corollario 12

Corollario 13
Corollario 14
Corollario 15
Corollario 16
Corollario 17
Corollario 18
Corollario 19
Corollario 20
Corollario 21
Corollario 22
Corollario 23
Corollario 24
Corollario 25
Costante di Boltzmann
Costante di equilibrio chimico
Costante di Planck
Costante di Stephan-Boltzmann
Costante universale dei gas
Costanti critiche
Covolume
Curva di saturazione

D

Densita'
Derivate parziali ricorrenti
Desalinizzazione dell'acqua marina
Desublimazione
Determinante Hessiano
Determinante Jacobiano
Diagramma generalizzato di comprimibilita'
Diagramma di Mollier
Diagramma psicrometrico
Diagramma E-S
Diagramma h-s
Diagramma p-T
Diagramma p-v
Diagramma p-v-T
Diagramma T-s
Diagramma u-v
Diagramma u-v-s
Diagrammi a pressione costante
Diagrammi a temperatura costante

Diavoletto di Maxwell
Diesel, ciclo di
Diffusore
Dilatazione isobara, coefficiente di
Dimensioni e unita' di misura
Dinamica, equazione generale della
Direzione di flusso
Disequazione di Clausius
Dispersioni colloidali
Disponibile, energia
Disponibilita', funzioni di
Disponibilita' adiabatica
Dispositivo
Dissolvimento, calore di
Dissolvimento, entalpia di
Dissolvimento, lavoro massimo di
Dissolvimento, volume di
Distillazione
Duhem-Margules, relazione di

E

Ebollitore
Ebollizione
Ebullioscopico, innalzamento
Effetto Poynting
Efficienza entalpica
Efficienza negativa
Efficienza termodinamica di un processo
Eguaglianza dei potenziali totali
Eguaglianza delle forze generalizzate
Eguaglianza delle temperature
Ehrenfest, relazioni di
Einstein, relazione di
Elemento di fluido
Endotermica, reazione
Energia
Energia, bilancio di
Energia, conservazione dell'
Energia, trasferimento di
Energia cinetica
Energia di formazione
Energia di punto zero

Energia di reazione
Energia disponibile
Energia disponibile adiabaticamente
Energia interna
Energia interna parziale
Energia libera di Gibbs
Energia libera di Gibbs di formazione
Energia libera di Gibbs di reazione
Energia libera di Gibbs parziale
Energia libera di Helmholtz
Entalpia
Entalpia di dissolvimento
Entalpia di formazione
Entalpia di reazione
Entalpia di ristagno
Entalpia parziale
Entropia
Entropia di formazione
Entropia di miscelamento
Entropia di reazione
Entropia parziale
Equazione chimica
Equazione del lavoro utile
Equazione generale della dinamica
Equazione di Boltzmann
Equazione di bilancio dell'energia
Equazione di bilancio dell'energia disponibile
Equazione di bilancio dell'entropia
Equazione di bilancio della massa
Equazione di conservazione della composizione atomica
Equazione di equilibrio chimico
Equazione di Eulero
Equazione di Gibbs
Equazione di Gibbs-Duhem
Equazione di Liouville
Equazione di Schrodinger
Equazione di stato
Equazione di von Neumann
Equazione stechiometrica
Equazione viriale di stato
Equazioni di Hamilton
Equazioni di vincolo
Equilibrio
Equilibrio chimico
Equilibrio chimico, condizione di
Equilibrio chimico, costante di

Equilibrio chimico completo
Equilibrio chimico con piu' reazioni
Equilibrio instabile
Equilibrio metastabile
Equilibrio mutuamente stabile
Equilibrio neutro
Equilibrio non-stabile
Equilibrio stabile
Equilibrio stabile, condizioni per
Equilibrio stabile, condizioni generalizzate per
Equilibrio stabile parziale
Esotermica, reazione
Estensiva, grandezza
Eterogeneo, sistema
Eterogeneo, stato
Eulero, equazione di
Evaporazione
Evoluzione temporale, legge di

F

Fase
Fase, transizioni di
Fase gassosa
Fasi, regola delle
Fattore di comprimibilita'
Fisica
Fluido, elemento di
Flusso di massa
Fluido di Van der Waals
Fluido incomprimibile ideale
Flusso per diffusione
Fondamentale, relazione
Fondamentale, superficie
Forma canonica
Forma quadratica
Forze generalizzate
Fourier
Frazione di liquido
Frazione di volume
Frazione massica

Frazione molare
Freddo
Frigoriferi, cicli
Fugacita'
Funzione di disponibilita' Φ
Funzione di disponibilita' Ξ
Funzione di Massieu
Funzione di partizione
Funzione di Planck
Fusione
Fusione, calore di

G

Gas
Gas, costante universale dei
Gas ideale
Gas perfetto
Gibbs
Gibbs, energia libera di
Gibbs, energia libera parziale di
Gibbs, equazione di
Gibbs, regola delle fasi di
Gibbs-Dalton, miscela ideale di
Gibbs-Duhem, equazione di
Goccia
Gradi di liberta'
Grado di reazione
Grandezza estensiva
Grandezza intensiva
Grandezza specifica
Grandezze parziali
Grandezze specifiche all'unita' di massa
Grandezze specifiche molari
Grave di riferimento
Grave semplice
Guldberg
Gyftopoulos

H

Hamilton, equazioni di
Hatsopoulos
Henry, legge di
Helmholtz, energia libera di
Hessiano, determinante
Horstmann

I

Ideale, gas
Ideale, fluido incomprimibile
Ideale, miscela
Ideale, miscela di Amagat-Leduc
Ideale, miscela di Gibbs-Dalton
Ideali, miscela di gas
Impermeabile, membrana o parete
Impianto termico
Impossibilita' del moto perpetuo di prima specie
Impossibilita' del moto perpetuo di seconda specie
Incomprimibile, fluido ideale
Indipendenti, proprieta'
Inferiore, potere calorifico
Influenze esterne
Innalzamento ebullioscopico
Instabile, equilibrio
Intensiva, grandezza
Interazione
Interazione di tipo calore
Interazione di tipo lavoro
Interazione di tipo non-lavoro
Interazione parametrica
Irreversibile, processo
Irreversibilita'
Isobara, coefficiente di dilatazione
Isobaro, processo
Isocoro, processo
Isoentalpica, laminazione
Isoentalpico, processo
Isoentropica, coefficiente di comprimibilita'
Isoentropico, processo

Isolato, sistema
Isoterma, coefficiente di comprimibilita'
Isoterma critica
Isoterme di Amagat
Isoterme di van der Waals
Isotermo, processo
Isotermobarico, processo

J

Jacobiano, determinante
Joule
Joule, coefficiente di
Joule-Thomson, coefficiente di

K

Kelvin, scala di temperatura
Kelvin-Helmholtz, relazione di

L

Lagrange, moltiplicatori di
Lavoro
Lavoro, interazione di tipo
Lavoro, quantita' di
Lavoro di pulsione
Lavoro massimo di dissolvimento
Lavoro minimo di separazione
Lavoro utile
Leduc
Legendre, trasformazione di
Legge degli stati corrispondenti
Legge dell'azione di massa
Legge di Avogadro
Legge di Henry
Legge di Raoult

Lemma 1
Lemma 2
Lemma 3
Lemma 4
Lemma 5
Lemma 6
Lemma 7
Lemma 8
Lemma 9
Lemma 10
Lemma 11
Lemma 12
Lemma 13
Lemma 14
Lemma 15
Lemma 16
Liouville, equazione di
Linde-Hampson, ciclo frigorifero di
Linea di Maxwell
Liquefazione
Liquido
Liquido, frazione di
Liquido saturo
Luce, velocita' della

M

Macchina
Macchina del moto perpetuo di prima specie
Macchina del moto perpetuo di seconda specie
Margules
Massa
Massa atomica
Massa a riposo
Massa gravitazionale
Massa molecolare
Massa molecolare fittizia
Massica, frazione
Massieu, funzioni di

Materia
Materia, trsferimento di
Maxwell, diavoletto di
Maxwell, linea di
Maxwell, regola grafica di
Maxwell, relazioni di
Mayer, relazione di
Meccanica
Meccanica quantistica
Meccanica statistica
Membrana
Membrana impermeabile
Membrana rigida
Membrana semipermeabile
Metastabile, equilibrio
Metodo dei moltiplicatori di Lagrange
Miscela
Miscela azeotropica
Miscela di Amagat-Leduc
Miscela di gas ideali
Miscela di Gibbs-Dalton
Miscela ideale
Miscela non reattiva
Miscela reattiva
Miscela satura
Miscele binarie ideali
Miscele binarie non-ideali
Miscelamento, entropia di
Misura, procedura completa di
Molare, frazione
Mole
Molecola
Molecolare, massa
Molecolare, peso
Mollier, diagramma di
Moltiplicatori di Lagrange
Moto, legge generale del
Moto perpetuo di prima specie
Moto perpetuo di seconda specie
Mutuamente stabile, equilibrio

N

Negativa, efficienza
Negativa, temperatura
Nernst
Nernst, teorema di
Neutro, equilibrio
Non-adiabatico, processo
Non-equilibrio, stato di
Non-lavoro
Non-stabile, equilibrio
Non-stazionario, stato
Normale, serbatoio
Normale, sistema
Normale, stato di equilibrio stabile
Nucleare, composizione
Nucleare, reazione
Nucleo atomico
Nuclei di condensazione o evaporazione
Numero di Avogadro
Numero di componenti elementari
Numero di gradi di liberta'

O

Olonomo, sistema
Omogeneo, sistema
Omogeneo, stato
Onsager
Osmosi
Osmosi inversa
Osmotica, pressione
Osservabile fisica

P

Paraciclico, processo
Paraciclo
Parametri esterni
Parete rigida
Parete rigida fissa
Parete rigida mobile

Pareti adiabatiche interne
Particelle elementari
Pauli
Peso atomico
Peso molecolare
Planck
Planck, costante di
Planck, funzione di
Pompa
Portata
Portata massica
Portata molare
Positiva, temperatura
Postulato, primo
Postulato, secondo
Postulato, terzo
Potenza motrice
Potenziale chimico
Potenziale elettrochimico
Potenziale gravitazionele
Potenziale totale
Potere calorifico inferiore
Potere colorifico superiore
Pouiseuille
Poynting, effetto
Pressione
Pressione di coesione
Pressione osmotica
Pressione parziale
Primo postulato della termodinamica generale
Principio della massima entropia
Principio della minima energia
Principio di non decrescita dell'entropia
Principio di omogeneita' dimensionale
Principio di stato
Procedura completa di misurazione
Processo
Processo, efficienza termodinamica di un
Processo a efficienza negativa
Processo adiabatico
Processo adiabatico di lavoro nullo
Processo ciclico
Processo di laminazione isoentalpica
Processo di produzione di lavoro utile
Processo di utilizzazione di lavoro utile

Processo irreversibile
Processo isobaro
Porcesso isoentalpico
Processo isoentropica
Processo isotermo
Processo isotermobarico
Processo misto di utilizzazione e produzione
Processo non-adiabatico
Processo paraciclico
Processo quasistatico
Processo reversibile
Processo separabile
Processo separabile adiabatico
Processo spontaneo
Prodotti di reazione
Proprieta'
Proprieta', rapidita' di variazione
Proprieta', valore di una
Proprieta' indipendenti
Proprieta' estensiva
Proprieta' intensiva
Proprieta' parziale
Proprieta' specifica
Psicrometria
Psicrometrico, diagramma
Pulsione, lavoro di
Punto critico
Punto triplo
Puro, stato

Q

Quantita' di materia
Quantita' di moto
Quantita' di lavoro
Quasistatico, processo

R

Radiazione di corpo nero
Ramsey
Rapporto dei calori specifici
Reagenti chimici
Reattore
Reattore adiabatico isobaro
Reattore chimico
Reattiva, miscela
Reazione
Reazione, coordinata di
Reazione, grado di
Reazione, energia libera di
Reazione, energia di
Reazione, entalpia di
Reazione, entropia di
Reazione chimica
Reazione chimica, velocita' di
Reazione di formazione
Reazione endotermica
Reazione esotermica
Reazione globale
Reazione nucleare
Reazioni chimiche indipendenti
Regola delle fasi di Gibbs
Regola di Amagat
Regola grafica di Maxwell
Relativita'
Relazione ciclica
Relazione di Clausius-Clapeyron
Relazione di Duhem-Margules
Relazione di Ehrenfest
Relazione di Kelvin-Helmholtz
Relazione di Mayer
Relazione di proporzionalita'
Relazione di stato
Relazione di van't Hoff
Relazione fondamentale
Relazioni di Maxwell
Resistenze interne passive
Reversibile, processo
Riferimento, stato di
Riposo, massa a
Riposo, stato di
Rugiada, temperatura di

S

Satura, miscela
Satura, soluzione
Saturazione, curva di
Saturazione, pressione di
Saturazione, temperatura di
Saturo, liquido
Saturo, vapore
Scambiatore di calore
Schrodinger, equazione di
Secondo postulato della termodinamica
Semipermeabile, membrana
Separabile, processo
Separabile, sistema
Separatore di vapore
Separazione, lavoro minimo di
Serbatoio
Serbatoio aperto
Serbatoio chiuso
Serbatoio selettivamente aperto
Shwartz, teorema di
Sistema
Sistema a flusso stazionario
Sistema anolonomo
Sistema aperto
Sistema aperto a flusso di massa
Sistema chiuso
Sistema composto
Sisteam continuo
Sistema eterogeneo
Sistema in combinazione con un serbatoio
Sistema indipendente
Sistema inerte
Sistema inglese di unita' di misura
Sistema internazionale di unita' di misura
Sistema isolato
Sistema olonomo
Sistema omogeneo
Sistema selettivamente aperto
Sistema semplice
Sistema semplice aperto a flusso di massa
Sistema semplice monocomponente
Sistema semplice multicomponente
Sistema separabile
Sistema speciale

Sistema tecnico di unita' di misura
Sistema vuoto
Solidificazione
Solido
Soluto
Soluzione
Soluzione satura
Solvente
Sospensione
Specifica, grandezza
Specifico, calore
Stabile, equilibrio
Standard, stato
Stati corrispondenti, legge degli
Stato
Stato, equazione di
Stato, tipi di
Stato bifase
Stato di equilibrio
Stato di equilibrio instabile
Stato di equilibrio mutuamente stabile
Stato di equilibrio neutro
Stato di equilibrio non-stabile
Stato di equilibrio stabile
Stato di equilibrio stabile parziale
Stato di non-equilibrio
Stato di riferimento
Stato di riposo
Stato eterogeneo
Stato eterogeneo a piu' fasi coesistenti
Stato non-stazionario
Stato normale di equilibrio stabile
Stato omogeneo
Stato permesso
Stato puro
Stato singolare di equilibrio stabile
Stato speciale di equilibrio stabile
Stato stazionario
Stato trifase
Stechiometrico, coefficiente
Stephan-Boltzmann, costante di
Sublimazione
Superficiale, tensione
Superficie
Superficie fondamentale
Superficie p-v-T

T

Temperatura
Temperatura critica
Temperatura di condensazione di una miscela
Temperatura di ebollizione di una miscela
Temperatura di fiamma
Temperatura di rugiada
Temperatura di saturazione
Temperature positive e negative
Tensione di vapore
Tensione superficiale
Tensore degli sforzi
Teorema 1
Teorema 2
Teorema 3
Teorema 4
Teorema 5
Teorema 6
Teorema 7
Teorema 8
Teorema 9
Teorema 10
Teorema 11
Teorema 12
Teorema 13
Teorema 14
Teorema 15
Teorema 16
Teorema 17
Teorema 18
Teorema 19
Teorema 20
Teorema 21
Teorema 22
Teorema di Gibbs-Dalton
Teorema di Nernst
Teorema di Shwartz
Teorema di Le Chatelier e Braun
Termodinamica generale
Termodinamica quantistica
Termodinamica statistica
Termovettore, fluido
Terzo postulato della termodinamica
Tipo di materia
Thomson

Totale, potenziale
Transizione, calore di
Transizione di fase di prima specie
Transizione di fase di seconda specie
Trasferimento di energia
Trasferimento di entropia
Trasferimento di materia
Trasformata parziale secondo Legendre
Trasformazione
Trasformazione di coordinate
Trasformazione di Legendre
Trifase, stato
Triplo, punto
Turbina

U

Ugello
Ugello di laminazione isoentalpica
Umida, aria
Umidita' relativa
Umidita' specifica
Unita' di misura
Unita' di misura sistema inglese
Unita' di misura sistema internazionale
Unita' di misura sistema tecnico
Utile, lavoro
Utilizzazione, processo di

V

Valore di una proprieta'
Van der Waals, fluido di
Van't Hoff, relazione di
Vapor saturo
Vapore
Vapore, frazione di
Vaporizzazione
Varianza
Variazione del valore di una proprieta'
Velocita' del suono
Velocita' della luce
Velocita' di reazione
Viriale, equazione di stato
Volatilita' relativa
Volume
Volume di dissolvimento
Volume parziale
Von Neumann, equazione di

W

Waage
Watt