

Gian Paolo Beretta

TERMODINAMICA

per i corsi del Nuovo Ordinamento degli studi universitari
Edizione preliminare - Anno accademico 2002-2003

Raccolta di pagine estratte dal testo a titolo esemplificativo

Sample pages

Casa Editrice

Copyright 2002 Cartolibreria SNOOPY s.n.c. - via Bligny n.27

25133 Brescia - Tel. e Fax 0302006331

E-mail cartolibreriasnoopy@numerica.it

**E' vietata la riproduzione, anche parziale
con qualsiasi mezzo effettuata, compresa la fotocopia,
anche a uso didattico,
se non autorizzata per iscritto da parte dell'editore e dell'autore**

*This sample material is in copyright.
No reproduction of any part
may take place without the written permission
of both the editor and the author.*

Cartolibreria **Snoopy**

Premessa

L'esposizione dei principi della termodinamica in questo testo è basata, con qualche modifica, sul testo di riferimento di E.P. Gyftopoulos e G.P. Beretta, *Thermodynamics. Foundations and Applications*, Macmillan, 1990 al quale si rimanda (più il docente che l'allievo) per tutte le dimostrazioni e gli approfondimenti che qui non si è ritenuto di riportare per scelta didattica. Si segnala che la versione disponibile alla voce *Termodinamica* del *Manuale dell'Ingegnere Meccanico*, Hoepli, 1994, curata dall'autore, è abbreviata e ridotta ai soli aspetti applicativi; pertanto costituisce utile riferimento da consultare nell'esercizio della professione, ma non è sufficiente come strumento didattico.

Questo volume è rivolto agli studenti dei corsi di laurea triennali e di laurea specialistica nelle classi dell'Ingegneria e delle Scienze e Tecnologie del nuovo ordinamento degli studi universitari. In questo ambito l'obiettivo formativo dei corsi introduttivi è di dare una prima esposizione dei fondamenti della termodinamica e degli strumenti operativi che ne derivano per le applicazioni, soprattutto sviluppando:

- la comprensione del significato fisico delle
 - diverse proprietà dei sistemi quali l'energia, l'entropia, la temperatura, la pressione, i potenziali chimici, l'entalpia, etc;
 - diverse modalità di interazione fra sistemi quali il lavoro, il calore e il flusso di massa;
 - distinzioni fra stati di equilibrio e di non equilibrio;
 - distinzioni fra entropia scambiata per interazione e entropia generata per irreversibilità;
- la comprensione del significato fisico e dell'importanza tecnica dell'energia e dell'entropia;
- la capacità di calcolare le proprietà delle sostanze mediante i modelli più semplici (gas ideale, fluido incomprimibile, solido, aria umida) e l'uso delle tabelle delle proprietà dell'acqua (e di altri fluidi termovettori);
- la capacità di impostare semplici modelli di componenti e sistemi energetici, al fine di eseguire bilanci di energia e di entropia e calcolare la produzione di entropia per irreversibilità;
- la comprensione del concetto di efficienza termodinamica.

L'obiettivo formativo dei corsi rivolti agli studenti dei corsi di laurea specialistica, è di riprendere in modo più approfondito alcuni aspetti generali, sia teorici sia applicativi, ed estendere le stesse capacità a sistemi e modelli più complessi.

Per i corsi introduttivi, le parti più generali e teoriche, che nel volume sono comunque discusse con attenzione al rigore logico, possono essere tralasciate dal docente che guiderà l'allievo rapidamente ad assimilare solo le definizioni principali (energia, entropia, disponibilità adiabatica, energia disponibile, temperatura, pressione, lavoro, calore, flusso di massa) e gli strumenti (bilanci di energia ed entropia, relazioni per fluidi incomprimibili e gas ideali, tabelle del vapore, relazioni per l'aria umida) necessari a sviluppare le capacità di calcolo e risoluzione dei problemi meno complessi.

L'allievo interessato potrà comunque approfondire la preparazione con una lettura completa del testo, altrimenti destinata ad essere ripresa approfonditamente nei corsi per la laurea specialistica come base per affrontare problemi applicativi di maggiore complessità (modello per il comportamento non ideale delle sostanze, sistemi multicomponenti, stati di equilibrio stabile multifase, stati di equilibrio in presenza di reazioni chimiche, combustione, relazioni di Onsager nei processi irreversibili, etc).

Edizione preliminare incompleta

Il presente volume costituisce una seconda versione preliminare di un testo ancora in corso di elaborazione in alcune sue parti. Viene dato alle stampe anche se incompleto perché possa essere utilizzato come strumento didattico per gli studenti dei primi corsi di Fisica Tecnica che vengono offerti nell'anno accademico 2002-2003 presso l'Università di Brescia nella versione adatta per il nuovo ordinamento degli studi universitari. L'autore sarà grato agli studenti che vorranno inviargli commenti e suggerimenti per migliorare e completare il testo e la sua comprensione.

Ringrazio il professor Lezzi e la professoressa Pilotelli per aver accettato di condividere, negli anni passati e nei progetti futuri, l'impostazione didattica e il metodo di presentazione dei principi della termodinamica qui adottati, oltre che per la pazienza che hanno avuto nel suggerire modifiche e migliorie alla precedente versione preliminare di questo testo.

Naturalmente ringrazio in anticipo anche i colleghi delle altre sedi che vorranno inviarmi suggerimenti e commenti.

Gian Paolo Beretta

beretta@ing.unibs.it

Brescia, 20 dicembre 2002

Indice

1. Concetti di base	1
1.1 Sistema	1
1.2 Proprietà	4
1.3 Stato	4
1.4 Cambiamento di stato nel tempo	5
1.5 Processo	7
2. Prima legge della termodinamica	9
2.1 Energia	9
2.2 Bilancio di energia	11
3. Seconda legge della termodinamica	15
3.1 Stati stazionari e stati di equilibrio	15
3.2 Enunciato generale della seconda legge	16
3.3 Enunciato di Kelvin-Planck della seconda legge	17
3.4 Disponibilità adiabatica	18
3.5 Energia disponibile rispetto a un serbatoio termico	21
3.6 Temperatura di un serbatoio termico	23
3.7 Entropia	26
3.8 Bilancio di entropia	28
4. Stati di equilibrio stabile	33
4.1 Principio della massima entropia	33
4.2 Principio di stato	34
4.3 Relazione fondamentale	34
4.4 Notazione per le derivate parziali	35
4.5 Temperatura, potenziali totali, pressione	36
4.6 Uguaglianza delle temperature all'equilibrio mutuo	37
4.7 Concavità della relazione fondamentale	40
4.8 Relazione di Gibbs	41
5. Diagramma energia-entropia	43
5.1 Costruzione del diagramma $E-S$	43
5.2 Stati di equilibrio stabile. Minima energia e massima entropia	44
5.3 Linea ad entropia zero. Stati della meccanica	45

5.4	Relazione fondamentale. Temperatura	45
5.5	Terza legge della termodinamica	46
5.6	Disponibilità adiabatica	46
5.7	Energia disponibile rispetto a un serbatoio	48
5.8	Diagramma $E-S-V$. Pressione	49
5.9	Sistemi speciali. Temperature negative	51
6.	Lavoro, non-lavoro e calore	53
6.1	Interazione di tipo lavoro	54
6.2	Interazione di tipo calore	58
6.3	Trasmissione del calore	62
6.4	Enunciato di Clausius della seconda legge	64
6.5	Bilanci di energia ed entropia per sistemi chiusi	65
6.6	Diseguaglianza di Clausius	66
7.	Interrelazioni fra proprietà all'equilibrio stabile	67
7.1	Entalpia e energie libere di Helmholtz e Gibbs	68
7.2	Relazioni di Maxwell	71
7.3	Capacità termica e calore specifico	74
7.4	Equazione di stato	76
7.5	Coefficienti di dilatazione isobara e comprimibilità isoterma	77
7.6	Proprietà specifiche e proprietà parziali	77
7.7	Coefficiente di comprimibilità isoentropica e velocità del suono	81
7.8	Coefficiente di Joule-Thomson	81
7.9	Entropia e disordine. Cenni di teoria molecolare e quantistica	83
8.	Sistemi semplici	93
8.1	Effetti di pareti interne	93
8.2	Stati di equilibrio stabile con molte particelle	96
8.3	Il modello di sistema semplice	97
8.4	Relazioni di Eulero e di Gibbs-Duhem	98
8.5	Proprietà estensive e proprietà intensive	99
8.6	Proprietà specifiche	100
8.7	Energia libera di Gibbs e relazione di Duhem-Margules	102
8.8	Interrelazioni fra proprietà specifiche	103
8.9	Pressioni parziali e relazione di Gibbs-Dalton	104
8.10	Stati omogenei, stati eterogenei, fasi	106
8.11	Estensione del modello agli stati eterogenei	109
8.12	Regola delle fasi	109
8.13	Equilibri di fase del secondo ordine	112
8.14	Condizioni per la stabilità dell'equilibrio e disequaglianze di Le Ch ⁷⁰ Eatelier-Braun	113

9. Proprietà di sostanze pure all'equilibrio stabile	115
9.1 Stati omogenei	115
9.2 Stati eterogenei	117
9.3 Diagrammi di stato	118
9.4 Stati bifase liquido-vapore	122
9.5 Modello di fluido di van der Waals	125
9.6 Modello di gas ideale	129
9.7 Calori specifici di gas ideale e struttura molecolare	131
9.8 Modello di solido o fluido incomprimibile ideale	132
9.9 Calori specifici di solidi ideali	132
9.10 Stati bifase liquido-solido e solido-vapore	132
9.11 Approssimazioni per l'H ₂ O	132
10. Flusso di massa	135
10.1 Stati di flusso di massa	135
10.2 Interazione di tipo flusso di massa	136
10.3 Bilanci di energia ed entropia per sistemi aperti	139
11. Componenti di sistemi energetici	143
11.1 Flusso stazionario in un tratto di condotto	143
11.2 Flusso in condotti adiabatici	145
11.3 Compressori e pompe	147
11.4 Turbine	149
11.5 Scambiatori di calore	151
11.6 Conduttori e convettori termici	152
12. Cicli termodinamici nei sistemi energetici	155
13. Exergia e rendimento di secondo principio	157
13.1 Sistemi energetici e impianti di trasformazione	157
13.2 Ruolo dell'ambiente naturale locale	158
13.3 Irreversibilità, lavoro equivalente ottimale, exergia	161
13.4 Rendimenti di primo e secondo principio	164
13.5 Analisi exergetica	168
13.6 Note sulla definizione e l'uso del rendimento di secondo principio	170
14. Proprietà delle miscele. Aria umida	175
14.1 Miscela ideali di Gibbs-Dalton	176
14.2 Miscela ideali di gas ideali	178
14.3 Aria umida. Psicrometria.	179
A. Tabelle	183
A.1 Proprietà di varie sostanze	183
A.2 Proprietà dell'H ₂ O	183
A.3 Interpolazione	183

Capitolo 1

Concetti di base

La termodinamica è la scienza che studia la condizione istantanea degli oggetti materiali e l'evoluzione nel tempo di tale condizione, evoluzione che può verificarsi spontaneamente o per effetto di interazioni con altri oggetti materiali. La termodinamica è un'estensione (nel senso di generalizzazione) della meccanica. Il senso di questa affermazione si chiarirà poco per volta fino a risultare anche graficamente evidente nel Capitolo 5.

Data l'ampiezza e la profondità del suo scopo, la termodinamica esige la definizione inequivoca dei numerosi concetti di base su cui si fonda. Alcuni saranno dati per noti dalla meccanica e non ne verrà riproposta la definizione. Altri invece, quali i concetti di sistema, proprietà, stato, processo, stato di equilibrio stabile, energia, entropia, temperatura, pressione, etc. saranno ridefiniti con particolare cura, sia per chiarezza sia per estenderne la validità oltre il dominio della meccanica.

1.1 Sistema

La materia è composta da particelle libere o legate a formare nuclei, atomi, molecole, ioni e altre strutture, nonché dal campo elettromagnetico. A seconda del fenomeno che si vuole descrivere è opportuno identificare un modello della realtà il più semplice possibile, che si limiti ad un livello di descrizione semplificata che ignori del tutto gli aspetti (della struttura subatomica o submolecolare, le reazioni nucleari, le reazioni chimiche, i decadimenti radioattivi, etc) che, pur essendo attivi in linea di principio, abbiano effetti trascurabili per lo studio del fenomeno di interesse.

Ad esempio, se gli effetti di reazioni chimiche non sono rilevanti, possiamo studiare le proprietà dell'acqua assumendo che le molecole di H_2O siano indivisibili, o le proprietà dell'ossigeno assumendo che le molecole di O_2 siano indivisibili. La scelta del livello di descrizione adatto e dei *costituenti indivisibili* è il primo passo verso la definizione di ciò che chiamiamo *sistema*. Ma per poter parlare di sistema, in termodinamica, è necessario anche che sia soddisfatta una precisa condizione relativa alle forze che agiscono su questi costituenti indivisibili. La condizione è che nessuna delle forze che agiscono sull'insieme dei costituenti di interesse dipenda dalle coordinate di altri costituenti, esterni all'oggetto di studio. Tali forze però possono dipendere da parametri geometrici (ad esempio la forma di

sistema i momenti di dipolo e multipolo elettrico e magnetico sono nulli.

1.2 Proprietà

Il metodo sperimentale consiste nello studiare il comportamento di un sistema sottoposto a *procedure di misura*. Ad ogni procedura di misura viene quindi associata un'*osservabile fisica* che rappresenta la risposta del sistema alla procedura. Ogni procedura porta infatti alla determinazione di un risultato, generalmente esprimibile in termini numerici: il *valore dell'osservabile fisica*.

Un'importante sottoclasse di osservabili fisiche sono le proprietà. Una *proprietà* P è definita da una procedura di misura che, quando applicata ad un sistema al tempo t , fornisce un risultato numerico $P(t)$, il valore della proprietà in quell'istante, che deve risultare indipendente da: dispositivi di misura, altri sistemi nell'ambiente, e istanti di tempo diversi da t .

Questa definizione è piuttosto restrittiva e vi sono numerosi esempi di procedure di misura che non la soddisfano e quindi, pur definendo delle osservabili fisiche, non definiscono delle proprietà. Ad esempio la distanza percorsa da una particolare molecola in un dato intervallo finito di tempo divisa per l'intervallo stesso non è una proprietà perché la procedura di misura che ne rende il valore dipende necessariamente dai risultati di due misure di posizione a tempi diversi. Se l'intervallo di tempo viene tuttavia fatto tendere a zero, allora il valore limite dipende solo dall'istante di tempo iniziale e la procedura definisce una proprietà ben nota dalla meccanica, la velocità. Esempi di procedure che soddisfano la definizione di proprietà appena data sono quelle procedure di misura ben note dalla meccanica che definiscono la posizione istantanea, la velocità istantanea e l'accelerazione istantanea di una particolare molecola di un costituente.

La procedura di conteggio del numero di particelle, atomi o molecole dell' i -esimo tipo presenti nel sistema al tempo t , che definisce la quantità di costituenti n_i , soddisfa la definizione di proprietà e fornisce il valore $n_i(t)$. Anche la procedura di misura del volume a disposizione dei costituenti del sistema al tempo t , che definisce il parametro V delle forze esterne, soddisfa la definizione di proprietà e fornisce il valore $V(t)$. Lo stesso vale per gli altri parametri delle forze esterne.

1.3 Stato

Per caratterizzare completamente un sistema ad un dato istante di tempo t occorre specificare come risponde a tutte le procedure di misura a cui può essere assoggettato e quindi in particolare occorre specificare i valori di tutte le quantità dei costituenti, di tutti i parametri delle forze esterne e di tutte le altre proprietà. Questo insieme di valori, che in generale è una lista infinita di numeri, definisce lo *stato* del sistema in quell'istante,

$$A(t) = \{n_1(t), \dots, n_r(t), \beta_1(t), \dots, \beta_s(t), P_1(t), P_2(t), \dots\} \quad (1.1)$$

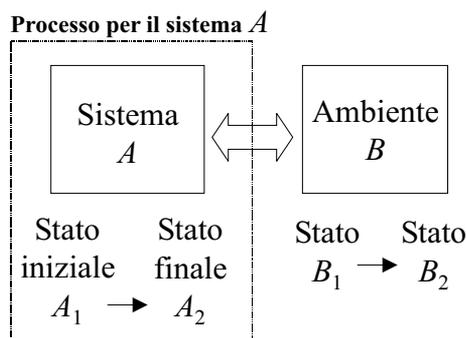


Figura 1.1: Per processo si intende la descrizione dello stato iniziale, dello stato finale, e degli effetti provocati sull'ambiente, relativi ad una data evoluzione temporale dello stato di un sistema.

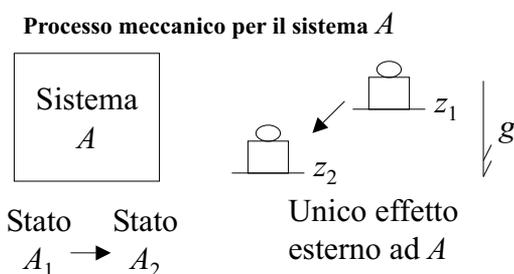


Figura 1.2: Un processo è meccanico se l'unico effetto provocato dalle interazioni esterne è la variazione di quota di un grave.

1.5 Processo

Le descrizioni dello stato iniziale, dello stato finale, e degli effetti provocati dalle interazioni intercorse sui valori delle principali proprietà (quantità di costituenti, energia, entropia), relativi ad una data evoluzione temporale, specificano un *processo* (Figura 1.1). I processi sono classificabili in base agli effetti che implicano all'esterno del sistema, cioè alle variazioni di stato indotte dalle interazioni sul suo ambiente. Ad esempio un processo è detto *spontaneo* se non è accompagnato da alcun effetto esterno. Come già visto nella Sezione 1.4, un sistema *isolato* può subire solo processi spontanei, in quanto non può indurre variazioni di stato in altri sistemi né subirne gli effetti.

Un processo in cui le interazioni determinano come unico effetto esterno una variazione di quota di un grave (o un altro effetto meccanico equivalente) è detto *processo meccanico* (Figura 1.2). I processi meccanici sono concettualmente importanti nello sviluppo dei fondamenti della termodinamica poiché come vedremo permettono una chiara presentazione come estensione della meccanica.

Un'altra importante classificazione dei processi è in base alla possibilità di

Capitolo 2

Prima legge della termodinamica

Il *primo principio o prima legge della termodinamica*¹ afferma che *qualunque coppia di stati A_1 e A_2 di un sistema A (qualunque, purché ben definito nel senso discusso nel Capitolo 1) può sempre essere interconnessa mediante un processo meccanico e, indicando con $z_2 - z_1$ la variazione di quota prodotta dal processo meccanico su un grave di massa m nel campo gravitazionale uniforme di accelerazione g , il prodotto $mg(z_2 - z_1)$ assume lo stesso valore per tutti i processi meccanici che interconnettono i due dati stati A_1 e A_2 .*

2.1 Energia

La principale conseguenza del primo principio è che per ogni sistema A in ogni suo stato A_1 è definita una proprietà, chiamata energia, e indicata con il simbolo E_1 . L'energia E_1 del sistema A nello stato A_1 è definita dalla seguente procedura di misura: si realizza un processo meccanico ausiliario che collega lo stato A_1 con uno stato A_0 (dello stesso sistema A) scelto come riferimento una volta per tutte, a cui si assegna un valore di riferimento E_0 e si pone

$$E_1 = E_0 - mg(z_1 - z_0) \tag{2.1}$$

dove m è la massa del grave, g l'accelerazione gravitazionale, e $z_1 - z_0$ è la variazione di quota del grave, unico effetto esterno nel processo meccanico.

Per l'omogeneità dimensionale dell'Eq. 2.1, risulta che E_1 e E_0 devono avere le stesse dimensioni di mgz , ovvero dell'energia potenziale gravitazionale già nota dalla Meccanica. Pertanto le dimensioni di E sono $[\text{massa}] \times [\text{lunghezza}]^2 \times [\text{tempo}]^{-2}$ e l'unità di misura nel Sistema Internazionale è il joule, J.

Il primo principio garantisce che la procedura di misura appena descritta definisce E come una proprietà del sistema A . Infatti dall'enunciato del primo principio

¹ Si ricordi che un principio (o legge o assioma o postulato) è un'affermazione indimostrabile, la cui validità deriva dalla correttezza delle sue implicazioni.

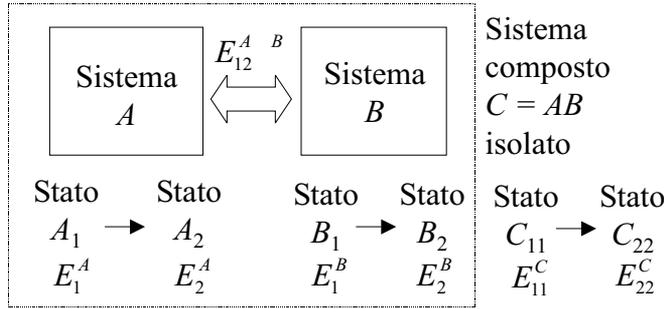


Figura 2.2: L'energia può essere scambiata tra due sistemi A e B mediante interazione. Nell'esempio, il sistema $C = AB$ è isolato.

cioè $E_{22}^C = E_{11}^C$. Per l'additività delle differenze di energia questo significa che $E_2^A - E_1^A + E_2^B - E_1^B = 0$, ovvero che $E_2^A - E_1^A = -(E_2^B - E_1^B)$. La variazione dell'energia di A risulta uguale e opposta a quella di B . Questo giustifica la nozione di *scambio* o *trasferimento di energia* per cui se il valore dell'energia di B aumenta diciamo che B riceve energia da A , infatti l'energia di A diminuisce di un pari valore.

La quantità di energia trasferita da A a B ha notevole importanza pratica e conviene adottare un'apposita notazione per indicarla: si usa il simbolo

$$E_{12}^{A \rightarrow B} \quad (2.5)$$

dove il pedice 12 ricorda che si tratta della quantità trasferita durante il processo fra gli stati A_1 e A_2 di A e B_1 e B_2 di B . Risulta quindi

$$E_2^A - E_1^A = -(E_2^B - E_1^B) = -E_{12}^{A \rightarrow B} \quad (2.6)$$

In modo equivalente possiamo indicare la quantità di energia trasferita da B ad A con il simbolo $E_{12}^{A \leftarrow B}$ per cui risulta

$$E_2^A - E_1^A = -(E_2^B - E_1^B) = E_{12}^{A \leftarrow B} \quad (2.7)$$

e quindi, ovviamente, i due simboli introdotti non sono indipendenti ma risulta

$$E_{12}^{A \rightarrow B} = -E_{12}^{A \leftarrow B} \quad (2.8)$$

Se consideriamo che B sia l'ambiente di A , possiamo semplificare la notazione omettendo l'apice B e scrivendo⁷

$$E_{12}^{A \rightarrow} = -E_{12}^{A \leftarrow} \quad (2.9)$$

⁷ Quando non c'è ambiguità sul sistema che si sta considerando, la notazione può essere ulteriormente semplificata, omettendo l'apice A e scrivendo $E_{12}^{\rightarrow} = -E_{12}^{\leftarrow}$. Quando non c'è ambiguità sul processo che si sta considerando, è possibile omettere il pedice 12 e scrivere $E^{A \rightarrow} = -E^{A \leftarrow}$ oppure addirittura $E^{\rightarrow} = -E^{\leftarrow}$. E' bene notare che quando $E^{A \leftarrow}$ assume un valore negativo significa che il sistema A ha ceduto energia, infatti, ad esempio, se $E^{A \leftarrow} = -5$ J, dalla Relazione 2.9 risulta che $E^{A \rightarrow} = 5$ J, il sistema A cede 5 joule di energia.

Capitolo 3

Seconda legge della termodinamica

Poiché il numero delle proprietà indipendenti di un sistema è molto grande—anche per un sistema che consiste di una singola particella—e poiché le proprietà possono variare nell’arco di una gamma infinita di valori, il numero dei possibili stati di un sistema è infinito. La classificazione degli stati in base al tipo di evoluzione temporale di ciascuno di essi mette in rilievo alcuni importanti aspetti della termodinamica. Gli stati di un sistema si possono classificare in quattro tipi: non-stazionario, stazionario, di non-equilibrio e di equilibrio. Gli stati di equilibrio si classificano ulteriormente in tre sottotipi: instabile, metastabile e stabile.

3.1 Stati stazionari e stati di equilibrio

Se un sistema è soggetto a interazioni con altri sistemi che producono effetti non nulli, in genere il suo stato cambia nel tempo e si dice *stato non-stazionario*. Tuttavia, spesso nella pratica ingegneristica le interazioni con gli altri sistemi sono regolate e bilanciate in modo tale che i loro effetti netti sullo stato del sistema siano nulli; in questo caso lo stato si dice *stazionario*.

Un altro modo importante di classificare gli stati è in base al comportamento dettato dalla sola dinamica interna del sistema, ovvero il comportamento che avrebbero se tutte le interazioni del sistema con altri sistemi venissero “disattivate” o “congelate” e restasse attiva solo la dinamica interna. Se lo stato cambia nel tempo a causa della sola dinamica interna, quindi spontaneamente, si dice di *non-equilibrio*. Se non cambia si dice di *equilibrio*.

Vi sono vari tipi di stati di equilibrio. Si parla di *equilibrio instabile* per uno stato di equilibrio che può essere indotto ad evolvere spontaneamente verso stati diversi (lontani) mediante una qualche interazione piccola e breve che produce nell’ambiente solo un effetto temporaneo trascurabile (un’influenza infinitesima) ma alla fine non vi lascia alcun effetto netto permanente. Si parla di *equilibrio metastabile* quando lo stato di equilibrio non può essere fatto evolvere in uno stato completamente diverso da quello di partenza mediante nessuna interazione che alla fine non lascia alcun effetto netto permanente nell’ambiente, se questa interazione può produrre solo effetti temporanei di piccola entità, mentre ciò è invece possibile

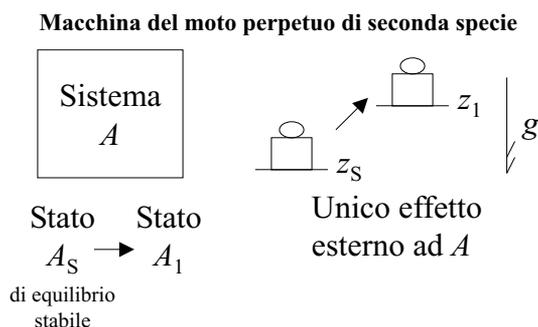


Figura 3.1: Per moto perpetuo di seconda specie si intende la possibilità di estrarre energia meccanica (sollevare un grave) senza altri effetti (processo meccanico) a partire da un sistema in uno stato di equilibrio stabile.

terminerebbe in uno stato A_1 con minore energia dello stato iniziale. Supponiamo ora che il sistema A sia costituito da almeno due parti;⁵ allora è possibile realizzare un secondo processo in cui il grave restituisce tutta l'energia ricevuta al sistema A mettendone in moto relativo le due parti; il nuovo stato A_2 del sistema A , che così si determina, certamente di non equilibrio perché le due parti di A si trovano in moto relativo, avrebbe la stessa energia dello stato iniziale e il grave sarebbe tornato di nuovo alla sua quota iniziale; ogni effetto esterno sarebbe dunque stato annullato, ma lo stato di A sarebbe stato decisamente cambiato (da A_S di equilibrio stabile a A_2 di non equilibrio). Tuttavia, per definizione, uno stato di equilibrio stabile non può essere alterato senza lasciare effetti esterni. Dunque l'assunto è assurdo e la macchina del moto perpetuo di seconda specie non può funzionare.

Da quanto dimostrato consegue che, quando si trova in uno stato di equilibrio stabile A_S , un sistema A può raggiungere in un processo meccanico solo altri stati A_1 di maggiore energia. Usando la notazione già introdotta,

$$E_1^A - E_S^A = -W_{S1}^{A\rightarrow} > 0 \quad (3.1)$$

3.4 Disponibilità adiabatica

Le formulazioni storiche dei principi della termodinamica sono originate da un attento esame del quesito tecnico che, con la terminologia che abbiamo finora sviluppato, si può formulare come segue: “quanta dell'energia di un sistema A in un dato stato A_1 può essere trasferita a un grave mediante un processo meccanico?”

La risposta (Figura 3.2) individua per ogni sistema A , in qualsiasi stato A_1 , una proprietà chiamata *disponibilità adiabatica*, che indicheremo con il simbolo Ψ . La procedura di misura che la definisce consiste appunto nel valutare per il sistema

⁵ E' una semplificazione più che accettabile che rende la dimostrazione molto più semplice di quella completa.

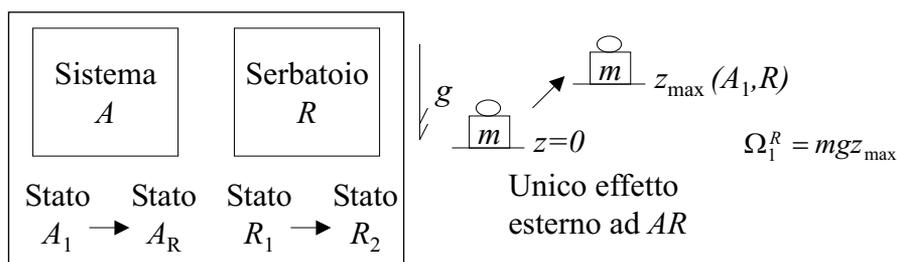


Figura 3.4: L'energia disponibile Ω_1^R misura la massima quantità di energia che il sistema composto AR , dove R è un serbatoio termico, può trasferire ad un grave in un processo meccanico per AR a partire dallo stato A_1 del sistema A (e qualsiasi stato di R).

Chiamiamo *energia disponibile rispetto al serbatoio R* , e la indichiamo con il simbolo Ω^R , la proprietà (Figura 3.4) che risulta dalla stessa procedura di misura della disponibilità adiabatica, applicata però non al sistema A ma al sistema composto da A e dal serbatoio R .

Più precisamente, il valore $(\Omega^R)_1^A$ o semplicemente Ω_1^R assunto dall'energia disponibile rispetto al serbatoio R per un sistema A nello stato A_1 è pari alla quantità massima di energia che può essere trasferita a un grave, in un processo meccanico per il sistema composto AR , senza modificare i valori delle quantità di costituenti e dei parametri del sistema e del serbatoio. Evidentemente Ω^R coincide con la disponibilità adiabatica del sistema composto da A e R , se entrambi hanno quantità di costituenti e parametri invarianti,

$$(\Omega^R)_1^A = \Psi_1^{AR} \quad (3.6)$$

Ha le stesse dimensioni dell'energia e nel Sistema Internazionale si misura in joule, J.

Il fatto interessante è che le particolarità che definiscono i serbatoi rendono Ω^R una proprietà additiva, nel senso che $(\Omega^R)_1^{AB} = (\Omega^R)_1^A + (\Omega^R)_1^B$ per tutti gli stati A_1 e B_1 di tutti i sistemi A e B . Dai risultati già visti per la disponibilità adiabatica, risulta poi che l'energia disponibile rispetto al serbatoio R assume valori non nulli e positivi per tutti gli stati del sistema A salvo che per lo stato di equilibrio stabile A_R in cui il sistema A è in equilibrio mutuo con il serbatoio R , nel qual caso è nulla, cioè $(\Omega^R)_R^A = 0$.¹¹

Come per la disponibilità adiabatica, anche l'energia disponibile dà luogo a un criterio quantitativo per determinare se un dato processo meccanico è reversibile o no: il processo meccanico per il sistema A dallo stato A_1 allo stato A_2 è reversibile

¹¹ Esiste anche la proprietà chiamata *energia disponibile generalizzata* definita in modo simile all'energia disponibile, salvo per il fatto che i valori delle quantità dei costituenti e dei parametri dello stato finale del sistema A e del sistema composto AR sono prefissati e, in generale, possono differire da quelli dello stato A_1R_1 .

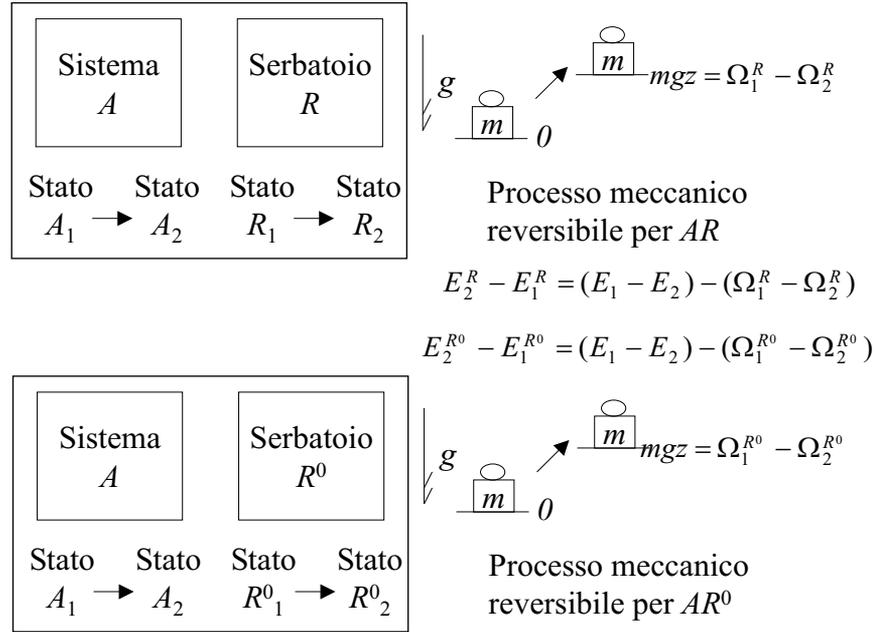


Figura 3.6: Visualizzazione della procedura di misura della temperatura T_R di un serbatoio R per confronto con un serbatoio di riferimento R^0 . Il sistema A ha una funzione solo ausiliaria.

Infine si può dimostrare che due serbatoi R e R' in equilibrio mutuo hanno la stessa temperatura, $T_R = T_{R'}$.

La Relazione 3.15 mostra che, una volta scelto il sistema ausiliario A e i due stati A_1 e A_2 , le procedure di misura dell'energia e dell'energia disponibile sono sufficienti a misurare T_R , in quanto consentono di misurare direttamente i valori di E_1 , E_2 , Ω_1^R , Ω_2^R , $\Omega_1^{R^0}$ e $\Omega_2^{R^0}$.

La definizione di temperatura per sistemi che non sono serbatoi sarà data più avanti e differisce completamente da quella appena vista, anche se quando applicata ad un serbatoio fornisce, ovviamente, lo stesso valore di T_R appena definito.

Il serbatoio realizzato con l'acqua al punto triplo (Figura 3.3) può essere scelto come serbatoio di riferimento R^0 da usare nelle procedura di misura appena definita. E' un serbatoio campione secondario facilmente realizzabile in tutti i laboratori, al quale si conviene di assegnare il valore di riferimento $T_{R^0} = 273.16$ K, dove K indica il *kelvin*, unità di misura della temperatura nel Sistema Internazionale. Si nota infatti che la procedura di misura che definisce T_R implica un confronto fra il serbatoio R e un serbatoio campione R^0 e pertanto T_R è una grandezza fondamentale non esprimibile in termini delle grandezze fondamentali della meccanica (lunghezza, tempo e massa) o dell'elettromagnetismo (corrente).

Abbiamo finalmente definito tutto quanto ci serve per definire l'entropia.

3.7 Entropia

L'entropia S_1 di un sistema A (qualsiasi) nello stato A_1 (qualsiasi) è definita dalla seguente procedura di misura: si sceglie come riferimento uno stato A_0 (del sistema A) cui si assegna il valore di riferimento S_0 e di cui si misura (mediante la relativa procedura) l'energia E_0 ;¹² si sceglie un serbatoio R del quale si misura (mediante la procedura appena vista) la temperatura T_R e rispetto al quale si misurano (mediante la relativa procedura) le energie disponibili di A rispetto ad R negli stati A_0 e A_1 , rispettivamente Ω_0^R e Ω_1^R ; si pone

$$S_1 = S_0 + \frac{1}{T_R} [(E_1 - \Omega_1^R) - (E_0 - \Omega_0^R)] \quad (3.16)$$

per l'omogeneità dimensionale dell'Eq. 3.16, risulta che S_1 e S_0 devono avere le stesse dimensioni di E/T_R . Pertanto le dimensioni di S sono [energia]/[temperatura] e l'unità di misura del Sistema Internazionale è il joule su kelvin, J/K.

Si dimostra¹³ che il valore di entropia S_1 che risulta da tale definizione è indipendente dalla scelta del serbatoio R , che nella procedura di misura svolge quindi un ruolo puramente ausiliario. Da ciò segue che l'entropia S , come l'energia E , è una proprietà del sistema A *per sé*, in particolare, diversamente dalla proprietà Ω^R , non dipende dal serbatoio R scelto per misurarla. E' utile sottolineare che, poiché le proprietà E e Ω^R sono definite per tutti gli stati di un sistema, compresi quelli di non-equilibrio, anche la proprietà S risulta definita per qualsiasi stato.¹⁴

Per sottolineare il significato fisico e tecnico dell'entropia, è interessante notare che, a meno delle costanti S_0 , E_0 e Ω_0^R legate alla scelta dello stato di riferimento A_0 , l'entropia S è proporzionale, tramite la costante $1/T_R$, all'energia "non disponibile" rispetto al serbatoio R , $E - \Omega^R$. Così, ad esempio, la variazione di energia non disponibile rispetto a R è pari alla variazione di entropia del sistema moltiplicata per la temperatura del serbatoio R ,

$$(E_2 - \Omega_2^R) - (E_1 - \Omega_1^R) = T_R (S_2 - S_1) \quad (3.17)$$

Da quanto appena visto ricaviamo anche l'espressione che consente di calcolare l'energia disponibile rispetto ad un serbatoio R . Abbiamo già osservato che lo

¹² Non è infatti necessario che lo stato scelto come riferimento per la misura dell'entropia sia lo stesso scelto per la misura dell'energia.

¹³ Dall'Eq. 3.15 riscritta per due serbatoi R e R' e con lo stato A_0 al posto di A_2 è facile ricavare che

$$\frac{(E_1 - \Omega_1^R) - (E_0 - \Omega_0^R)}{T_R} = \frac{(E_1 - \Omega_1^{R'}) - (E_0 - \Omega_0^{R'})}{T_{R'}}$$

e quindi che il valore di $S_1 - S_0$ nell'Eq. 3.16 è indipendente dalla scelta del serbatoio R . Poiché S_0 è scelto per il sistema A indipendentemente da R , consegue che il valore dell'entropia, S_1 , è completamente indipendente dalla scelta del serbatoio R utilizzato per misurarla.

¹⁴ Nei testi tradizionali di termodinamica, invece, non è inusuale trovare l'affermazione che l'entropia, anzi la termodinamica nel suo complesso, è definita solo per gli stati di equilibrio (stabile). Ma ciò deriva dal fatto che la definizione ivi data dell'entropia è intrinsecamente limitata agli stati di equilibrio stabile, dato che si basa sulla temperatura, che, come vedremo nel Capitolo 4 non è definita se non per questo tipo di stati.

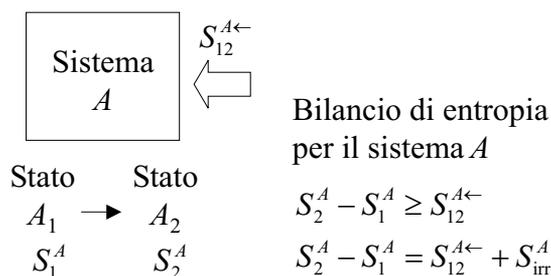


Figura 3.8: Bilancio di entropia per il sistema A relativo al processo in cui lo stato di A cambia da A_1 a A_2 e l'entropia trasferita al sistema A per interazione con il suo ambiente è $S_{12}^{A\leftarrow}$

Concentrando l'attenzione sul sistema A (Figura 3.8), il *bilancio di entropia*¹⁸

$$S_2^A - S_1^A = S_{12}^{A\leftarrow} + (S_{\text{irr}}^A)_{12} \quad (S_{\text{irr}}^A)_{12} \geq 0 \quad (3.31)$$

impone che la variazione di entropia $S_2^A - S_1^A$ a seguito di un processo da A_1 a A_2 risulti maggiore (se il processo è irreversibile) o uguale (se il processo è reversibile) alla quantità (netta) di entropia $S_{12}^{A\leftarrow}$ trasferita nel sistema A in seguito ad interazioni con il suo ambiente.

Anche qui è opportuno ricordare che l'equazione di bilancio dell'entropia, così come il primo e il secondo principio da cui deriva, è un'espressione delle leggi della *dinamica*. La variabile tempo non appare esplicitamente ma è fortemente presente: si ricordi che A_1 indica lo stato del sistema A al tempo t_1 e A_2 al tempo t_2 . Per rendere più esplicita la connotazione dinamica dell'equazione, si può esprimerla nella seguente forma alternativa, utile nell'analisi di processi continui,

$$\frac{dS^A}{dt} = \dot{S}^{A\leftarrow} + (\dot{S}_{\text{irr}}^A) \quad (3.32)$$

che si ottiene quando $t_1 = t$ e $t_2 = t + dt$, ponendo $dS^A = S_{t+dt}^A - S_t^A$, $\dot{S}^{A\leftarrow} = \delta S_{t,t+dt}^{A\leftarrow} / dt$ (entropia per unità di tempo trasferita in A dal suo ambiente) e $(\dot{S}_{\text{irr}}^A) = \delta (S_{\text{irr}}^A)_{t,t+dt} / dt$ (entropia per unità di tempo generata nel sistema A per irreversibilità).

Così come per il bilancio di energia, anche per applicare l'equazione di bilancio dell'entropia svilupperemo vari concetti necessari per esprimere da un lato la variazione di entropia $S_2^A - S_1^A$ in funzione della composizione del sistema A e della natura degli stati A_1 e A_2 , dall'altro la quantità di entropia scambiata $S_{12}^{A\leftarrow}$ in funzione dei tipi di interazioni subite dal sistema A nel processo da A_1 a A_2 .

¹⁸ In alcuni testi l'equazione di bilancio dell'entropia viene sbrigativamente indicata come “la seconda legge della termodinamica” tanto che è diffuso il gergo “scrivere la seconda legge” per dire “scrivere l'equazione di bilancio dell'entropia”. Abbiamo già sottolineato che la seconda legge della termodinamica conduce a molte altre importanti conclusioni oltre all'equazione di bilancio dell'entropia e dunque il gergo cui si è accennato può risultare fuorviante oltre ad essere riduttivo rispetto al ruolo e alle altre implicazioni della seconda legge, come ad esempio, il principio di stato e la quantità di relazioni che da esso derivano (Capitolo 7).

Stati di equilibrio stabile

Gli stati di equilibrio stabile ricoprono un ruolo speciale nell'enunciato del secondo principio della termodinamica ed hanno alcune caratteristiche che li mettono in evidenza rispetto agli altri stati di un sistema. In questo capitolo studiamo le principali caratteristiche di questo sottoinsieme di stati di un sistema.

4.1 Principio della massima entropia

Dalla definizione di stato di equilibrio stabile, oltre che dall'enunciato del secondo principio, segue un altro importante risultato: il valore dell'entropia di ogni stato di equilibrio stabile è più grande (strettamente maggiore) del valore dell'entropia di ogni altro stato con gli stessi valori di E , n_1, n_2, \dots, n_r , e $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_s$. Questo risultato è noto come il '*principio della massima entropia*'.¹

E' utile dimostrare questo 'principio' in quanto ci permette di richiamare vari principi e definizioni fondamentali. Consideriamo un qualunque sistema C e lo stato C_0 di equilibrio stabile con energia E_0^C , quantità \mathbf{n}_0^C e parametri β_0^C . Consideriamo poi un altro stato, C_1 , diverso da C_0 , ma con gli stessi valori di energia, E_0^C , quantità, \mathbf{n}_0^C , e parametri, β_0^C . Il primo principio garantisce che esiste sicuramente un processo meccanico per C fra i due stati C_0 e C_1 , ma non ne specifica la direzione. Poiché i due stati hanno la stessa energia, tale processo meccanico non ha alcun effetto esterno. Da ciò segue che la direzione non può essere da C_0 a C_1 , poiché C_0 essendo di equilibrio stabile non può, per definizione, essere alterato senza lasciare effetti esterni. Dunque il processo meccanico è nella direzione da C_1 a C_0 ed è irreversibile.² Dal principio di non decrescita dell'entropia (Relazione 3.20) segue che

$$S_0 > S_1 \tag{4.1}$$

che è quanto volevamo dimostrare. Fra tutti gli stati con dati valori di E , \mathbf{n} e β , lo stato di equilibrio stabile ha la massima entropia e tutti gli altri stati hanno entropia inferiore.

¹ Anche se, ancora, il termine 'principio' è improprio, essendo questo un altro 'teorema' che deriva dall'enunciato del secondo principio.

² Abbiamo infatti appena visto che non ha effetti esterni e non è possibile nella direzione opposta.

La *temperatura assoluta*, o semplicemente la temperatura T , è definita come

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathbf{n}, \beta} = \frac{1}{(\partial S / \partial E)_{\mathbf{n}, \beta}} \quad (4.17)$$

dove si è usata la 4.16. Per omogeneità dimensionale, la temperatura ha dimensioni di [energia]/[entropia] e nel Sistema Internazionale si misura in kelvin, K.

Il *potenziale totale dello i -esimo costituente*, μ_i , è definito come

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, \mathbf{n}, \beta} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{E, \mathbf{n}, \beta} \quad (4.18)$$

e viene detto anche *potenziale chimico* per i sistemi con il volume come unico parametro. Per omogeneità dimensionale, ha dimensioni di [energia]/[quantità del costituente] e nel Sistema Internazionale si misura in joule su mole, J/mol.

La *forza generalizzata coniugata al j -esimo parametro*, f_j , è definita come

$$f_j = \left(\frac{\partial E}{\partial \beta_j} \right)_{S, \mathbf{n}, \beta} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial \beta_j} \right)_{E, \mathbf{n}, \beta} \quad (4.19)$$

Quando il volume V è un parametro, la forza generalizzata coniugata a V , cambiata di segno, è chiamata *pressione p* ed è data da

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, \mathbf{n}, \beta} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, \mathbf{n}, \beta} \quad (4.20)$$

Per omogeneità dimensionale, la pressione ha dimensioni di [energia]/[volume] e nel Sistema Internazionale si misura in pascal, Pa = N/m² = J/m³.

Tali derivate sono definite e misurabili per gli stati di equilibrio stabile e sono pertanto delle proprietà. Giocano un ruolo importante nella determinazione delle condizioni di mutuo equilibrio stabile fra sistemi e della tendenza spontanea allo scambio fra sistemi di energia, entropia, quantità di costituenti e parametri additivi. E' evidente che ognuna di tali proprietà è definita soltanto per gli stati di equilibrio stabile del sistema: per gli altri stati, la relazione fondamentale non esiste e dunque tanto meno esistono le sue derivate.

4.6 Uguaglianza delle temperature all'equilibrio mutuo

L'uguaglianza delle temperature di due sistemi è condizione necessaria affinché i due sistemi siano in equilibrio mutuo.

Con l'ausilio della Figura 4.1 dimostriamo la condizione di uguaglianza delle temperature all'equilibrio mutuo. Consideriamo due particolari stati del sistema composto $C = AB$ con gli stessi valori di E , \mathbf{n} e β . Lo stato C_0 è di equilibrio stabile, quindi A e B , nei rispettivi stati A_0 e B_0 , sono in equilibrio mutuo. Nello

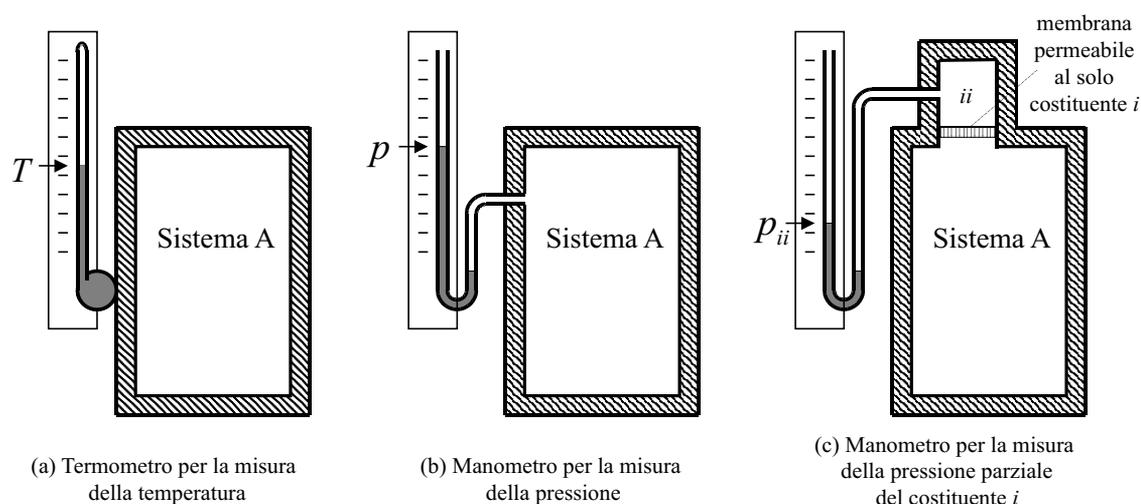


Figura 4.2: Illustrazione schematica degli strumenti di misura indiretta della temperatura, della pressione e della pressione parziale (e quindi del potenziale chimico, vedi Sezione 8.4) del costituente i . Questi strumenti si basano, rispettivamente, sulle condizioni di uguaglianza delle temperature, delle pressioni e dei potenziali chimici all'equilibrio mutuo.

do essere $S_{11}^C - S_{00}^C < 0$ per qualunque valore di ΔE , positivo o negativo, finito o infinitesimo, è chiaro che il primo termine nell'espansione 4.21 deve essere identicamente nullo, ovvero deve necessariamente essere soddisfatta l'uguaglianza

$$T_0^A = T_0^B \quad (4.22)$$

Risultando il primo termine identicamente nullo, la stretta negatività di $S_{11}^C - S_{00}^C$ deve essere garantita dal secondo termine o dai successivi nell'espansione in serie.

L'importanza pratica di questo risultato deriva dal fatto che esso rende possibile misurare indirettamente la temperatura (ovvero una derivata parziale della relazione fondamentale) del sistema A misurando la temperatura del sistema B in equilibrio mutuo con A . Un *termometro* è un sistema per il quale risulta facilmente misurabile la temperatura. Ponendo un termometro B in contatto con il sistema A (Figura 4.2a) e attendendo che venga raggiunto l'equilibrio mutuo, la lettura della temperatura del termometro fornisce anche, in virtù della condizione di equilibrio mutuo $T^A = T^B$, la misura indiretta della temperatura del sistema A .

In modo analogo si dimostrano le altre uguaglianze (pressioni e potenziali totali) necessarie per l'equilibrio mutuo fra sistemi, da cui scaturiscono metodi indiretti di misura anche per la pressione ed i potenziali chimici o totali.

L'uguaglianza delle pressioni di due sistemi è condizione necessaria affinché i due sistemi siano in equilibrio mutuo quando ciascuno di essi ha volume variabile e i due sistemi possono scambiarsi volume. Da questo risultato deriva il principio di

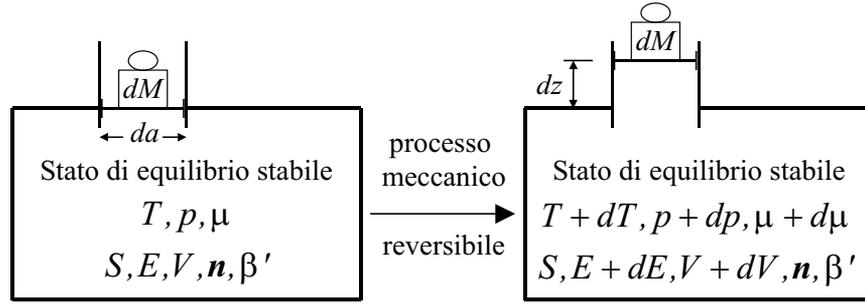


Figura 4.3: La pressione p è pari alla forza per unità di area esercitata dal sistema sulle pareti che ne confinano i costituenti nel volume V .

4.8 Relazione di Gibbs

Differenziando la relazione fondamentale in forma energetica, $E = E(S, \mathbf{n}, \boldsymbol{\beta})$, e usando le definizioni di T , p , μ_i , e f_j appena viste, si possono esprimere le interrelazioni fra le differenze in energia, dE , entropia, dS , volume,⁸ dV , altri parametri, $d\beta_2, d\beta_3, \dots, d\beta_s$, e quantità di materia, dn_1, dn_2, \dots, dn_r per due stati vicini di equilibrio stabile

$$dE = T dS - p dV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i + \sum_{j=2}^s f_j d\beta_j \quad (4.25)$$

Questa relazione, nota come *relazione di Gibbs*, esprime il fatto che se a partire da uno stato di equilibrio stabile variamo i valori di E , S , V , n_i e β_j , in generale non ci spostiamo ad un altro stato di equilibrio stabile, a meno che le variazioni imposte soddisfino la relazione di Gibbs e mantengano quindi lo stato sulla superficie degli stati di equilibrio stabile rappresentata, appunto, dalla relazione fondamentale del sistema.

Come prima applicazione della relazione di Gibbs, dimostriamo che *la pressione p è pari alla forza per unità di area esercitata dal sistema sulle pareti che ne confinano i costituenti nella regione di spazio di volume V* . Come indicato in Figura 4.3 sostituiamo un qualunque tratto della parete con un piccolo pistone di area da , mobile ma a tenuta, cui applichiamo la forza $dF = g dM$ tramite un grave di massa dM esattamente necessaria a mantenere il pistoncino nella stessa posizione del tratto di parete sostituita, quando il sistema è nello stato di equilibrio stabile con valori T , p , $\boldsymbol{\mu}$, S , E , V , \mathbf{n} , $\boldsymbol{\beta}'$. Ora consideriamo il processo meccanico reversibile ($dS = 0$, Relazione 3.19) che porta il sistema allo stato di equilibrio stabile adiacente con valori S , $E + dE$, $V + dV$, \mathbf{n} , $\boldsymbol{\beta}'$, avente come unico effetto esterno lo spostamento dz del pistone sui cui poggia il grave. Dal bilancio di energia 2.13 abbiamo

$$dE = -\delta W^{\rightarrow} = -g dM dz = -dF dz \quad (4.26)$$

⁸ Per comodità consideriamo che il volume sia il primo parametro, $\beta_1 = V$ e indichiamo con $\boldsymbol{\beta}'$ l'insieme degli altri parametri, $\boldsymbol{\beta}' = \{\beta_2, \dots, \beta_s\}$.

Diagramma energia-entropia

In questo capitolo introduciamo il diagramma $E-S$ con il quale è possibile visualizzare e riassumere i concetti generali di base finora visti. E' bene sottolineare che si tratta di una rappresentazione diversa dai diagrammi di stato che vedremo più avanti nel Capitolo 9. Questi ultimi rappresentano esclusivamente gli stati di equilibrio stabile di un sistema semplice. Il diagramma $E-S$ invece rappresenta sia gli stati di equilibrio stabile sia tutti gli altri stati, compresi quelli di non-equilibrio, di un sistema qualunque. Particolarmente efficace risulta, con questo diagramma, la rappresentazione grafica della relazione fra disponibilità adiabatica, energia ed entropia.

5.1 Costruzione del diagramma $E-S$

Ricordiamo (Sezione 1.3) che lo stato $A_1 = A(t_1)$ di un sistema al tempo t_1 è l'insieme dei valori delle quantità di costituenti \mathbf{n} , dei parametri β e di tutte¹ le proprietà P_1, P_2, \dots al tempo t_1 . Gli stati possono quindi, in linea di principio, essere rappresentati da punti in uno spazio geometrico multidimensionale con un asse per ogni quantità, parametro e proprietà indipendente. Tale presentazione non sarebbe tuttavia particolarmente utile poiché il numero di proprietà indipendenti in un insieme completo è quasi sempre infinito. Si possono tuttavia ricavare informazioni utili intersecando tale spazio multidimensionale con un piano (iperpiano) corrispondente a valori fissati delle quantità dei costituenti e dei parametri e successivamente proiettando sul piano bidimensionale energia-entropia i punti (stati) che giacciono su tale intersezione. Per un sistema con il volume V quale unico parametro, tali stati si proiettano all'interno dell'area tratteggiata in Figura 5.1, delimitata a sinistra dalla linea verticale degli stati ad entropia zero (stati della meccanica) e a destra dalla curva degli stati di equilibrio stabile.

Un punto ubicato all'interno dell'area tratteggiata o sulla linea verticale $S = 0$ rappresenta in genere la proiezione di una molteplicità infinita di stati, ognuno con i medesimi valori di quantità \mathbf{n} , volume V , energia E ed entropia S , ma differenti valori delle altre proprietà. Può essere uno stato di qualsiasi tipo, ma non uno stato di equilibrio stabile.

¹ E' sufficiente un insieme completo di proprietà fra loro indipendenti, note le quali si possano calcolare tutte le altre proprietà.

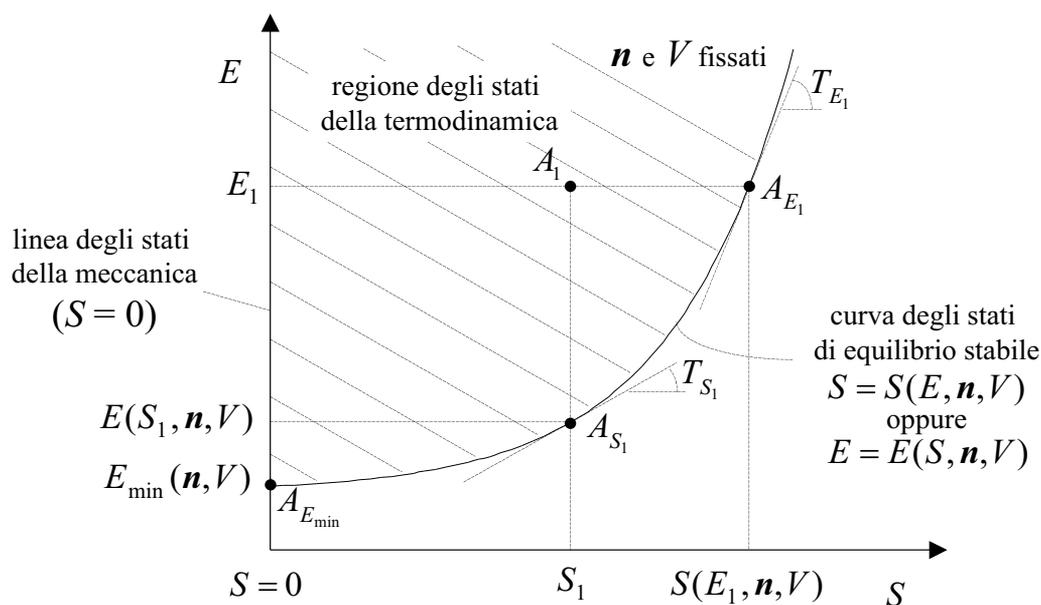


Figura 5.1: Proiezione sul piano E - S dei punti che rappresentano gli stati di un sistema in uno spazio geometrico multidimensionale avente un asse per ogni quantità, parametro e proprietà indipendente, limitatamente a quelli che giacciono su un iperpiano corrispondente a valori fissati delle quantità dei costituenti e dei parametri. Per semplicità consideriamo un sistema avente il volume V quale unico parametro.

Un punto sulla curva convessa degli stati di equilibrio stabile rappresenta un'unico stato, non una molteplicità di stati. Per ognuno di tali stati, il valore di ogni proprietà è univocamente determinato dai valori delle quantità n , del volume V e della coppia (E, S) del punto sulla curva.

Questa rappresentazione degli stati di un sistema sul piano E - S include dunque sia gli stati di equilibrio stabile, sia gli altri stati che non sono di equilibrio stabile. Per questo motivo non va confusa con le rappresentazioni grafiche delle relazioni termodinamiche limitate ai soli stati di equilibrio stabile dei sistemi semplici, discusse più oltre.

5.2 Stati di equilibrio stabile. Minima energia e massima entropia

Ogni stato di equilibrio stabile è lo stato di massima entropia fra tutti quelli con gli stessi valori di E , n e V ; è anche lo stato di minima energia fra tutti quelli con gli stessi valori di S , n e V .

In Figura 5.1 si vede che l'insieme degli stati con valori E_1 , n e V si proietta su un segmento orizzontale compreso fra $S = 0$ e $S = S(E_1, n, V)$. Il punto

Lavoro, non-lavoro e calore

Le interazioni possono avere una grande varietà di effetti, in particolare possono determinare scambi di energia, entropia, quantità di costituenti e parametri additivi come il volume attraverso la frontiera fra i sistemi interagenti. Alcune risultano in scambi di energia fra i sistemi interagenti mentre i valori dei loro parametri restano invariati e non avvengono scambi né di entropia né di costituenti. Altre interazioni risultano in scambi sia di energia sia di entropia ma non di costituenti. Altre ancora risultano in scambi sia di energia, sia di entropia, sia di costituenti. In ogni caso, tali scambi risultano in cambiamenti di stato dei sistemi interagenti.

Se in seguito ad interazioni un sistema è portato in uno stato che non è di equilibrio stabile, tale stato può evolvere spontaneamente verso l'equilibrio così causando ulteriori cambiamenti nei valori delle proprietà. Ad esempio l'evoluzione spontanea e irreversibile da uno stato di non-equilibrio verso l'equilibrio causa la creazione spontanea di entropia entro il sistema. Dunque le interazioni possono causare variazioni del valore dell'entropia di un sistema sia direttamente, inducendone lo scambio con un altro sistema, sia indirettamente, provocando uno spontaneo e irreversibile cambiamento di stato del sistema stesso.

Conoscere quanto di un cambiamento di una proprietà sia dovuto a scambi con altri sistemi e quanto a creazione o distruzione spontanea entro il sistema è importante per comprendere la prestazione del sistema. Ad esempio, se l'entropia di un sistema A aumenta solo grazie a scambi di entropia con altri sistemi, allora tale aumento non implica imperfezioni entro A né esistono opportunità di miglioramento all'interno di A . Se invece lo stesso aumento di entropia è dovuto esclusivamente ad irreversibilità entro A , allora esso implica imperfezioni entro A e quindi esistono opportunità di miglioramento all'interno di A .

Il metodo pratico per identificare il sistema nel quale è generata entropia per irreversibilità consiste nello specificare ogni interazione precisando gli scambi netti che essa produce attraverso la superficie che separa i sistemi interagenti. Per questa ragione le interazioni sono classificate in diverse categorie che dipendono da se i sistemi interagenti scambiano, ad esempio, energia ma non entropia né costituenti, o energia ed entropia ma non costituenti, o energia, entropia e costituenti.

I bilanci di energia ed entropia servono a valutare le prestazioni di un sistema durante un dato intervallo di tempo. A tal fine la nozione di processo e, di conseguenza, la caratterizzazione di ciascun tipo di interazione devono fornire un modo univoco di tener conto delle quantità di energia ed entropia scambiate

che deriva dal principio della massima entropia,¹

$$dE^A = -\delta E^{A \rightarrow B} \quad (6.1)$$

$$dS^A = -\delta S^{A \rightarrow B} + S_{\text{irr}}^A \quad S_{\text{irr}}^A \geq 0 \quad (6.2)$$

$$dS^A \leq dE^A/T_1^A \quad (6.3)$$

Combinando queste relazioni ricaviamo

$$-\delta S^{A \rightarrow B} \leq -\delta S^{A \rightarrow B} + S_{\text{irr}}^A = dS^A \leq -\delta E^{A \rightarrow B}/T_1^A \quad (6.4)$$

ovvero, cambiando i segni,

$$\delta S^{A \rightarrow B} \geq \delta S^{A \rightarrow B} - S_{\text{irr}}^A = -dS^A \geq \delta E^{A \rightarrow B}/T_1^A \quad (6.5)$$

Ripetendo il tutto per il sistema B ,

$$dE^B = \delta E^{A \rightarrow B} \quad (6.6)$$

$$dS^B = \delta S^{A \rightarrow B} + S_{\text{irr}}^B \quad S_{\text{irr}}^B \geq 0 \quad (6.7)$$

$$dS^B \leq dE^B/T_1^B \quad (6.8)$$

ricaviamo

$$\delta S^{A \rightarrow B} \leq \delta S^{A \rightarrow B} + S_{\text{irr}}^B = dS^B \leq \delta E^{A \rightarrow B}/T_1^B \quad (6.9)$$

Combinando i risultati ottenuti per A e per B , si ottiene

$$\frac{\delta E^{A \rightarrow B}}{T_1^A} \leq \delta S^{A \rightarrow B} \leq \frac{\delta E^{A \rightarrow B}}{T_1^B} \quad (6.10)$$

da cui si osserva che, in generale, non esiste una relazione univoca fra entropia scambiata, $\delta S^{A \rightarrow B}$, energia scambiata, $\delta E^{A \rightarrow B}$, e le temperature T_1^A e T_1^B . E' però evidente che nel caso limite in cui $T_1^A \rightarrow T_1^B$ tale relazione diviene univoca. Inoltre, dovendo in tal caso valere tutti i segni di uguaglianza, risulta necessario che sia A che B terminino in stati di equilibrio stabile e che $S_{\text{irr}}^A = S_{\text{irr}}^B = 0$.

Tale situazione limite è appunto quella che definisce l'interazione di tipo calore. Per poter affermare questo, però, dobbiamo ancora dimostrare che in tale situazione l'interazione è completamente distinguibile dal lavoro.

A questo scopo supponiamo che le stesse quantità di energia e di entropia siano scambiate fra A e B non direttamente come nello schema di Figura 6.5, ma in due processi separati e con l'ausilio di una *macchina stazionaria* o *ciclica*² X che viene

¹ La disequazione 6.3 si dimostra come segue. Lo stato iniziale A_1 è di equilibrio stabile, con energia E_1^A ed entropia S_1^A . Se l'energia varia di dE^A , lo stato finale ha energia $E_1^A + dE^A$. Fra tutti gli stati con questa energia, quello di equilibrio stabile ha la massima entropia, pari a $S_1^A + dE^A/T_1^A$, e quindi tutti gli altri hanno entropia $S_1^A + dS^A$ inferiore. Il segno di uguaglianza vale ovviamente solo se anche lo stato finale è di equilibrio stabile.

² Una *macchina stazionaria* è un sistema che pur interagendo con altri sistemi resta sempre nello stesso stato. Una *macchina ciclica* è un sistema che pur interagendo con altri sistemi ritorna periodicamente nel suo stato iniziale. Si noti che la definizione di macchina ciclica include il caso della macchina stazionaria.

Considerando che il processo avviene nell'intervallo $t-t+dt$ e definendo $\dot{Q}^{A\leftarrow} = \delta Q^{A\leftarrow}/dt$, $\dot{W}^{A\rightarrow} = \delta W^{A\rightarrow}/dt$ e $\dot{S}_{\text{irr}} = \delta S_{\text{irr}}/dt$, i bilanci si possono riscrivere nella seguente forma, la più adatta nell'analisi di un processo continuo o di una sequenza di processi continui,

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q}^{A\leftarrow} - \dot{W}^{A\rightarrow} \quad (6.33)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\dot{Q}^{A\leftarrow}}{T_Q} + \dot{S}_{\text{irr}} \quad (6.34)$$

6.6 Diseguaglianza di Clausius

Come ulteriore caso particolare, per ragioni più storiche che pratiche, consideriamo una sequenza temporale di processi per il sistema A che lo porti dallo stato A_1 al tempo t_1 allo stato A_2 al tempo t_2 . Ad ogni passo della sequenza, cioè nell'intervallo $t, t+dt$, il sistema subisce un'interazione di tipo lavoro di entità $\delta W^{A\rightarrow}$ e un'interazione di tipo calore di entità $\delta Q^{A\leftarrow}$ alla temperatura $T_Q(t)$, variabile nel tempo. I bilanci di energia ed entropia nell'intervallo $t, t+dt$ sono

$$dE = \delta Q^{A\leftarrow} - \delta W^{A\rightarrow} = \dot{Q}^{A\leftarrow}(t) dt - \dot{W}^{A\rightarrow}(t) dt \quad (6.35)$$

$$dS = \frac{\delta Q^{A\leftarrow}}{T_Q(t)} + \delta S_{\text{irr}} = \frac{\dot{Q}^{A\leftarrow}(t)}{T_Q(t)} dt + \dot{S}_{\text{irr}}(t) dt \quad (6.36)$$

dove, ovviamente, $\dot{Q}^{A\leftarrow}(t) = \delta Q^{A\leftarrow}/dt$, $\dot{W}^{A\rightarrow}(t) = \delta W^{A\rightarrow}/dt$ e $\dot{S}_{\text{irr}}(t) = \delta S_{\text{irr}}/dt$.

Integrando dal tempo t_1 al tempo t_2 , si ottengono i bilanci per tutto l'intervallo di tempo,

$$E_2 - E_1 = \int_{t_1}^{t_2} \delta Q^{A\leftarrow} - \int_{t_1}^{t_2} \delta W^{A\rightarrow} \quad (6.37)$$

$$= \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q}^{A\leftarrow}(t) dt - \int_{t_1}^{t_2} \dot{W}^{A\rightarrow}(t) dt \quad (6.38)$$

$$S_2 - S_1 = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q^{A\leftarrow}}{T_Q(t)} + \int_{t_1}^{t_2} \dot{S}_{\text{irr}}(t) dt \quad (6.39)$$

$$= \int_{t_1}^{t_2} \frac{\dot{Q}^{A\leftarrow}(t)}{T_Q(t)} dt + S_{\text{irr}12} \quad (6.40)$$

Se poi il processo è ciclico (lo stato finale A_2 coincide con quello iniziale A_1), risulta $S_2 - S_1 = 0$ così che dal bilancio di entropia, con la condizione $S_{\text{irr}12} \geq 0$, si ricava la relazione, nota come *diseguaglianza di Clausius*,

$$\oint \frac{\dot{Q}^{A\leftarrow}(t)}{T_Q(t)} dt \leq 0 \quad (6.41)$$

dove il simbolo \oint serve a ricordare appunto che la relazione è valida solo se nell'intervallo temporale di integrazione il processo è ciclico. Dal bilancio di energia si ricava inoltre che $\oint \dot{Q}^{A\leftarrow}(t) dt = \oint \dot{W}^{A\rightarrow}(t) dt$.

Interrelazioni fra proprietà all'equilibrio stabile

Prima di procedere con la definizione di una terza importante modalità di interazione, che chiameremo *flusso di massa*, e con la derivazione di relazioni utili per il calcolo delle proprietà delle sostanze negli stati di equilibrio stabile, sarà necessario restringere il campo di attenzione allo studio di un particolare modello di sistema, che chiameremo *sistema semplice*.

Procediamo quindi come segue. In questo capitolo, studiamo alcune relazioni valide in generale per gli stati di equilibrio stabile di tutti i sistemi, non necessariamente semplici. Sono tutte relazioni che derivano dalla relazione fondamentale e che servono ad esprimerla in termini di proprietà più facilmente misurabili dell'energia e dell'entropia, come la temperatura e la pressione. Poi, nel Capitolo 8, diamo la definizione di sistema semplice, discutiamo sull'importanza pratica di questa definizione, ricaviamo alcune relazioni (in particolare, le relazioni di Eulero e di Gibbs-Duhem) valide solo per gli stati di equilibrio stabile dei sistemi semplici e discutiamo sulle conseguenze di queste ulteriori relazioni. Infine, nel Capitolo 10, definiamo gli stati di flusso di massa, l'interazione di tipo flusso di massa e studiamo i bilanci di energia ed entropia per sistemi aperti a tale tipo di interazione.

Per semplicità,¹ per prima cosa restringiamo la nostra attenzione su sistemi i cui costituenti: (1) siano confinati in una regione di spazio di volume V ; e (2) siano soggetti a forze esterne che dipendono unicamente dal parametro V . Tali sistemi *non* sono quelli che noi chiameremo sistemi semplici.² Un sistema siffatto, necessariamente, è privo di partizioni e pareti interne e non è soggetto a campi di forza gravitazionali, elettrici o magnetici o a campi di sforzo o effetti di interfaccia e di capillarità, poiché ognuno di questi effetti richiede uno o più parametri aggiuntivi, oltre al volume V .

¹ E senza perdita di generalità, nel senso che tutte le relazioni che ricaviamo in questa sezione possono facilmente essere riscritte per sistemi con più parametri oltre al volume, e anche per sistemi particolari per cui il volume non è un parametro, come ad esempio, nel caso i costituenti siano costretti o adsorbiti su una superficie.

² Sottolineamo questo perché in molti testi, invece, viene data proprio questa come definizione di sistema semplice.

Sistemi semplici

Per introdurre la definizione di sistema semplice è necessario che il volume V sia uno dei parametri e occorre considerare gli effetti che si inducono sulle proprietà degli stati di equilibrio stabile se la regione di spazio in cui sono confinati i costituenti viene partizionata mediante l'introduzione di pareti interne rigide sottilissime (di spessore infinitesimo) e impermeabili ai costituenti. Per semplicità, ma senza perdita di generalità, continuiamo a considerare un sistema A con il volume V come unico parametro.

Ricordiamo che è possibile proseguire lo studio posticipando la lettura del Capitolo 7 e di questo capitolo. Infatti, le relazioni necessarie per svolgere i calcoli tecnici meno complessi, secondo gli obiettivi dei corsi di primo livello, vengono riprese nel Capitolo 9.

8.1 Effetti di pareti interne

Con riferimento alla Figura 8.1, supponiamo di inserire $\lambda - 1$ pareti interne in modo tale da suddividere la regione di spazio (di volume V) in cui sono confinati i costituenti del sistema (con quantità n_1, n_2, \dots, n_r) in λ partizioni contigue di volume identico, pari a V/λ , tutte contenenti uguali quantità di costituenti, pari a $n_1/\lambda, n_2/\lambda, \dots, n_r/\lambda$. Vogliamo confrontare lo stato di equilibrio stabile con energia E del sistema A (senza pareti interne) con lo stato del sistema con le pareti interne, quando ognuna delle λ partizioni che lo compongono si trova nello stato di equilibrio stabile con energia E/λ .

Per prima cosa notiamo che ciascuna partizione, Λ , è un *sistema* identico al sistema A : infatti, entrambi i sistemi sono costituiti dagli stessi costituenti, confinati in una regione di spazio con forze esterne descritte dal solo parametro V . Differiscono invece, ovviamente, gli *stati* di Λ e di A , essendo diversi i valori del volume, delle quantità dei costituenti e dell'energia. Stessi sistemi significa stessa relazione fondamentale per gli stati di equilibrio stabile, $S = S(E, V, \mathbf{n})$, nel senso che la relazione funzionale è la stessa. Dunque, negli stati che vogliamo confrontare, il sistema A ha entropia

$$S^A = S(E, V, \mathbf{n}) \tag{8.1}$$

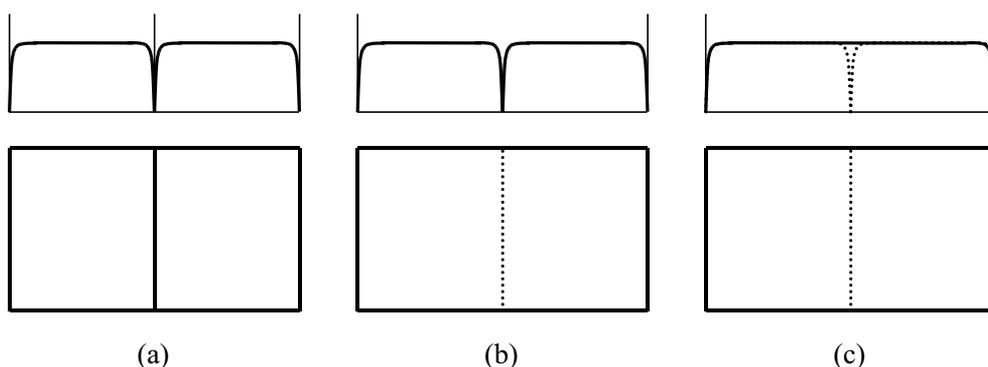


Figura 8.3: Stessa situazione di Figura 8.2 ma con un numero di atomi nelle partizioni più elevato, intorno a 10-20. Per valori maggiori, gli effetti di rarefazione vicino alle pareti divengono trascurabili.

8.2 Stati di equilibrio stabile con molte particelle

La Figura 8.3 illustra la stessa situazione appena descritta per la Figura 8.2 ma per il caso in cui in ciascuna partizione vi sono 10-20 atomi. Si vede che l'effetto di rarefazione vicino alle pareti diviene estremamente localizzato e così la differenza fra la distribuzione di probabilità appena dopo la rimozione della parete interna e quella all'equilibrio stabile finale è estremamente ridotta rispetto al caso con un solo atomo. Tanto maggiore è il numero di atomi presenti nelle due partizioni, tanto più trascurabile è tale differenza, da cui dipende la differenza $S^A - 2S^{\Lambda}$.

In generale, per il sistema con λ partizioni, possiamo concludere che se in ciascuna partizione le quantità dei diversi costituenti sono tutte elevate (molto maggiori di 10 unità), allora con ottima approssimazione³ risulta

$$S^A \approx \lambda S^{\Lambda} \quad (8.5)$$

ovvero, dalle Eq. 8.1 e 8.2,

$$S(E, V, \mathbf{n}) \approx \lambda S(E/\lambda, V/\lambda, \mathbf{n}/\lambda) \quad (8.6)$$

In pratica, ciò significa che ai fini del calcolo delle proprietà degli stati di equilibrio stabile, la presenza o assenza delle λ partizioni ha un'influenza trascurabile. Questa conclusione ha un'importanza pratica notevole. Implica, come vedremo meglio nel seguito, che se sono note le proprietà, ad esempio, di 1 mol di acqua con energia E e volume V , allora la Relazione 8.6 consente di ricavare anche le proprietà di λ mol di acqua con energia λE e volume λV . Questo risultato non è banale: abbiamo appena visto che non è valido per sistemi con poche particelle, a causa degli effetti di rarefazione vicino alle pareti.

³ L'approssimazione sta appunto nel trascurare la differenza $S^A - \lambda S^{\Lambda}$ rispetto a S^A .

È anche interessante notare che le λ partizioni, essendo in stati identici di equilibrio stabile, hanno tutte gli stessi valori di temperatura, pressione e potenziali totali,⁴ e soddisfano pertanto le condizioni necessarie per l'equilibrio mutuo discusse nella Sezione 4.6, se le partizioni rigide vengono sostituite da partizioni mobili oppure da membrane semipermeabili.

Tutto quanto sopra può essere ripetuto ragionando in termini di relazione fondamentale in forma energetica, $E = E(S, V, \mathbf{n})$. Possiamo confrontare lo stato di equilibrio stabile con entropia S del sistema A (senza pareti interne) con lo stato del sistema con pareti interne, quando ognuna delle λ partizioni che lo compongono si trova nello stato di equilibrio stabile con energia E/λ . Il sistema A ha energia

$$E^A = E(S, V, \mathbf{n}) \quad (8.7)$$

e ciascuna partizione Λ ha energia

$$E^\Lambda = E(S/\lambda, V/\lambda, \mathbf{n}/\lambda) \quad (8.8)$$

e, in generale,

$$E^A \neq \lambda E^\Lambda \quad (8.9)$$

o meglio, come possiamo dedurre dal principio della minima energia, deve essere

$$E^A < \lambda E^\Lambda \quad (8.10)$$

8.3 Il modello di sistema semplice

Chiameremo *sistema semplice* un sistema la cui relazione fondamentale per gli stati di equilibrio stabile sia una funzione omogenea di primo grado in tutte le variabili, cioè sia

$$S(U, V, \mathbf{n}) = \lambda S(U/\lambda, V/\lambda, \mathbf{n}/\lambda) \quad \text{per ogni } \lambda \text{ reale} \quad (8.11)$$

Per i sistemi semplici adottiamo la convenzione di indicare l'energia con la lettera U anziché la lettera E , e di chiamarla *energia interna*.⁵

La Condizione 8.11, che definisce il *modello di sistema semplice*, è più forte della Relazione 8.6 in quanto questa, come visto nella sezione precedente, vale solo nel limite in cui all'interno delle singole partizioni vi siano, diciamo, non meno di 20 particelle per ogni tipo di costituente. Ciò significa che il sistema deve avere almeno 20λ particelle per il costituente presente in minor quantità, e la Relazione 8.6 è valida solo per

$$\lambda < N = \frac{N_{Av}}{20} \min\{n_1, n_2, \dots, n_r\} \quad (8.12)$$

⁴ Se il sistema semplice ha solo il volume come parametro, come abbiamo qui assunto per semplicità, il potenziale totale è anche detto *potenziale chimico* o *potenziale di massa* del costituente.

⁵ La ragione di questa notazione e terminologia è esclusivamente storica.

dove le quantità \mathbf{n} sono espresse in mol e $N_{Av} = 6.022 \times 10^{23}$ è il *numero di Avogadro*. A stretto rigore è quindi solo nel limite per $N \rightarrow \infty$ che l'approssimazione 8.6 implica⁶ la condizione di omogeneità 8.11.

Per N finito, invece, cioè per tutti i sistemi reali, il modello di sistema semplice è solo un'approssimazione. Ma è un'approssimazione estremamente accurata per tutti i sistemi con quantità *macroscopiche* di costituenti (diciamo, per fissare le idee, con $N \gg 10^4$) che costituiscono la maggior parte dei sistemi di interesse nelle applicazioni termotecniche-ingegneristiche tradizionali.

La Condizione 8.11 implica che, per un sistema semplice, anche la relazione fondamentale in forma energetica è una funzione omogenea di primo grado in tutte le sue variabili, ovvero risulta⁷

$$U(S, V, \mathbf{n}) = \lambda U(S/\lambda, V/\lambda, \mathbf{n}/\lambda) \quad (8.13)$$

per ogni λ reale.

8.4 Relazioni di Eulero e di Gibbs-Duhem

Dalla Condizione 8.11 si ricava⁸ l'importante *relazione di Eulero*

$$U = TS - pV + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \cdots + \mu_r n_r \quad (8.14)$$

che ovviamente vale solo se il sistema è semplice. Come vedremo nelle sezioni seguenti, la relazione di Eulero, implica numerose relazioni di grande utilità pratica.

Scrivendo il differenziale della relazione di Eulero e sottraendovi la relazione di Gibbs (Eq. 4.25) si ricava l'importante *relazione di Gibbs-Duhem*

$$S dT - V dp + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \cdots + n_r d\mu_r = 0 \quad (8.15)$$

⁶ La condizione di validità per tutti i λ reali è equivalente a quella di validità per *tutti* i λ interi, dato che un λ reale può sempre essere approssimato da una sequenza di rapporti di interi λ_1/λ_2 .

⁷ Se una funzione $y = f(x)$ è omogenea di primo grado, lo è anche la sua inversa $x = g(y)$. Infatti, se per dati x' e y' risulta $y' = f(x')$, risulta anche $x' = g(y')$. Allora poniamo $y' = y/\lambda$ e $x' = x/\lambda$: se è vero che $y/\lambda = f(x/\lambda)$ è anche vero che $x/\lambda = g(y/\lambda)$.

⁸ Differenziando la 8.13 rispetto a λ si ricava la relazione

$$0 = U\left(\frac{S}{\lambda}, \frac{V}{\lambda}, \frac{\mathbf{n}}{\lambda}\right) - \lambda \left(\frac{\partial U}{\partial(S/\lambda)}\right)_{\frac{V}{\lambda}, \frac{\mathbf{n}}{\lambda}} \frac{S}{\lambda^2} - \lambda \left(\frac{\partial U}{\partial(V/\lambda)}\right)_{\frac{S}{\lambda}, \frac{\mathbf{n}}{\lambda}} \frac{V}{\lambda^2} - \lambda \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial(n_i/\lambda)}\right)_{\frac{S}{\lambda}, \frac{V}{\lambda}, \frac{\mathbf{n}'}{\lambda}} \frac{n_i}{\lambda^2}$$

che, ricordando le definizioni di temperatura (4.17), pressione (4.20) e potenziali totali (4.18), può essere riscritta nella forma

$$U\left(\frac{S}{\lambda}, \frac{V}{\lambda}, \frac{\mathbf{n}}{\lambda}\right) = T\left(\frac{S}{\lambda}, \frac{V}{\lambda}, \frac{\mathbf{n}}{\lambda}\right) \frac{S}{\lambda} - p\left(\frac{S}{\lambda}, \frac{V}{\lambda}, \frac{\mathbf{n}}{\lambda}\right) \frac{V}{\lambda} + \sum_{i=1}^r \mu_i\left(\frac{S}{\lambda}, \frac{V}{\lambda}, \frac{\mathbf{n}}{\lambda}\right) \frac{n_i}{\lambda}$$

Infine, ponendo $\lambda = 1$ e lasciando implicite le dipendenze funzionali, si ricava la relazione di Eulero.

8.8 Interrelazioni fra proprietà specifiche

In maniera analoga a quanto fatto per dimostrare la Relazione 8.25, facendo uso delle Relazioni 8.33 e 8.34 nelle Relazioni 7.47, 7.50, 7.52, 7.58, 7.59 e 7.62, si può dimostrare che

$$(\partial v/\partial n)_{T,p,\mathbf{y}} = 0 \quad (\partial s/\partial n)_{T,p,\mathbf{y}} = 0 \quad (\partial h/\partial n)_{T,p,\mathbf{y}} = 0 \quad (\partial g/\partial n)_{T,p,\mathbf{y}} = 0 \quad (8.38)$$

e quindi valgono le relazioni

$$v = v(T, p, \mathbf{y}) \quad s = s(T, p, \mathbf{y}) \quad h = h(T, p, \mathbf{y}) \quad g = g(T, p, \mathbf{y}) \quad (8.39)$$

anch'esse funzioni di solo $r + 1$ variabili indipendenti. In particolare, si ricavano le seguenti forme utili dei differenziali

$$dv = \alpha_p v dT - \kappa_T v dp + \sum_{i=1}^r v_i dy_i \quad (8.40)$$

$$du = \left[c_v - v \frac{\alpha_p}{\kappa_T} (p\kappa_T - T\alpha_p) \right] dT + (p\kappa_T - T\alpha_p) v dp + \sum_{i=1}^r u_i dy_i \quad (8.41)$$

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \alpha_p v dp + \sum_{i=1}^r s_i dy_i \quad (8.42)$$

$$= \left(\frac{c_p}{T} - \frac{\alpha_p^2 v}{\kappa_T} \right) dT + \frac{\alpha_p}{\kappa_T} dv + \sum_{i=1}^r \left(s_i - \frac{\alpha_p}{\kappa_T} v_i \right) dy_i \quad (8.43)$$

$$= \frac{c_p}{T\alpha_p v} dv + \frac{\kappa_T c_v}{T\alpha_p} dp + \sum_{i=1}^r \left(s_i - \frac{c_p}{T\alpha_p v} v_i \right) dy_i \quad (8.44)$$

$$dh = c_p dT + (1 - T\alpha_p) v dp + \sum_{i=1}^r h_i dy_i \quad (8.45)$$

Inoltre, le definizioni dei *calori specifici a volume e a pressione costante*, c_v e c_p , e dei *coefficienti di dilatazione isobara*, α_p , e di *comprimibilità isoterma*, κ_T , si possono riscrivere come

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{v,\mathbf{y}} \quad c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p,\mathbf{y}} \quad (8.46)$$

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,\mathbf{y}} \quad \kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T,\mathbf{y}} \quad (8.47)$$

Il differenziale della 8.25 fornisce la seguente forma della relazione di Gibbs in termini di proprietà specifiche molari,

$$du = T ds - p dv + \sum_{i=1}^r \mu_i dy_i \quad \text{con} \quad \sum_{i=1}^r dy_i = 0 \quad (8.48)$$

Possiamo scrivere in termini di proprietà specifiche molari anche la relazione di Eulero,

$$u = Ts - pv + \sum_{i=1}^r y_i \mu_i \quad (8.49)$$

Sistema A : stato di equilibrio stabile con $E = E^{(1)} + E^{(2)} + \dots + E^{(q)}$ $V = V^{(1)} + V^{(2)} + \dots + V^{(q)}$ $n_1 = n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \dots + n_1^{(q)}$ \vdots $n_r = n_r^{(1)} + n_r^{(2)} + \dots + n_r^{(q)}$	Fase (1): stato omogeneo con $E^{(1)}, V^{(1)}, n_1^{(1)}, \dots, n_r^{(1)}$ <hr/> Fase (2): stato omogeneo con $E^{(2)}, V^{(2)}, n_1^{(2)}, \dots, n_r^{(2)}$ <hr/> <div style="text-align: center;">\vdots</div> <hr/> Fase (q): stato omogeneo con $E^{(q)}, V^{(q)}, n_1^{(q)}, \dots, n_r^{(q)}$
---	---

Figura 8.5: Lo stato eterogeneo con energia E del sistema A (senza pareti interne) viene confrontato con lo stato del sistema composto da q partizioni in diversi stati omogenei.

i rapporti fra proprietà estensive restano uguali per tutte le partizioni, anche se di diversa estensione. In altre parole, qualunque sia la suddivisione, tutte le partizioni condividono lo *stesso stato intensivo*. Uno stato siffatto viene detto *stato omogeneo*.

Ora passiamo a considerare stati di equilibrio stabile più complessi, in cui il sistema può ancora essere suddiviso in sottosistemi di volume infinitesimo, ma la suddivisione risulta in partizioni che si trovano in *stati intensivi diversi*, pur essendo tutte fra loro in equilibrio mutuo. Uno stato siffatto viene detto *stato eterogeneo*. Ciascun insieme, composto da tutti i sottosistemi che condividono lo stesso stato intensivo è chiamato *fase*. Ovviamente, se lo stato è eterogeneo, saranno presenti almeno due fasi (in equilibrio mutuo).

Ad esempio, una miscela di acqua e ghiaccio in equilibrio stabile in un bicchiere è in uno stato bifase bifase: presenta una fase con lo stato intensivo caratterizzato dalla densità, l'energia specifica e l'entropia specifica dell'acqua liquida a 0°C e l'altra fase con uno stato intensivo diverso, caratterizzato dalla minore densità, la minore energia specifica e la minore entropia specifica del ghiaccio a 0°C .

Consideriamo allora il sistema schematizzato in Figura 8.5 con $q - 1$ pareti interne che lo suddividono in q partizioni contigue. Le q partizioni sono in equilibrio mutuo fra loro così che il sistema composto è in uno stato di equilibrio stabile. Tuttavia, diversamente dalla situazione rappresentata in Figura 8.1, le partizioni si trovano tutte in stati omogenei con stati intensivi diversi fra loro. Sono in equilibrio mutuo, quindi hanno gli stessi valori di T , p , μ , ma avendo stati intensivi diversi hanno valori diversi per almeno una delle altre proprietà intensive (ρ , u , s , v , h , ...).

Poiché ciascuna partizione è un sistema semplice, l'effetto sui valori delle proprietà dovuto alla rarefazione vicino alle pareti divisorie è trascurabile. Tuttavia, questa volta la rimozione di una delle pareti mette in contatto due fasi diverse,

Proprietà di sostanze pure all'equilibrio stabile

Anche solo scorrendo le pagine dei Capitoli 7 e 8, non può non impressionare la quantità di interrelazioni che derivano dalla sola esistenza della relazione fondamentale, cui si aggiungono le ipotesi del modello di sistema semplice valido per i sistemi macroscopici, quelli cioè con elevate quantità di costituenti. Tale ricchezza di relazioni non deve essere considerata un accademico esercizio matematico fine a se stesso: è invece un'impalcatura teorica che consente di ricavare formule pratiche e generali. Pratiche perché consentono di esprimere energia, entropia e potenziali chimici in funzione di proprietà più direttamente misurabili come temperatura, pressione, volume e quantità. Generali perché valgono per tutte le sostanze, tutti i tipi di costituenti, e quindi esprimono aspetti unificanti di tanti fenomeni naturali così apparentemente diversi fra loro, ma che in realtà differiscono solo per la specifica forma funzionale assunta dalla relazione fondamentale per le diverse sostanze.

In questo capitolo, per gli stati di equilibrio stabile dei sistemi semplici con un singolo costituente, detti per brevità *sostanze pure*, introduciamo modelli, relazioni¹ e tabelle che consentono di calcolare le proprietà necessarie per svolgere i bilanci di energia e di entropia nelle applicazioni tecniche discusse nei capitoli successivi.

9.1 Stati omogenei

Per svolgere i bilanci di energia ed entropia, nelle varie forme riportate nel Capitolo 6 e in quelle che vedremo nel Capitolo 10, è necessario valutare, per il sistema oggetto dei bilanci, differenze o tassi di variazione di energia, $E_2 - E_1$ o dE/dt , e di entropia, $S_2 - S_1$ o dS/dt , oltre ai valori dell'entalpia ed entropia specifica, h e s , per ciascuna interazione di tipo flusso di massa cui il sistema è soggetto.

¹ Tutte le relazioni qui introdotte sono dimostrate e inquadrate in termini generali nei Capitoli 7 e 8. Tuttavia per alleggerire il presente capitolo se ne omettono i riferimenti espliciti poiché, per i corsi di primo livello, dei Capitoli 7 e 8 si consiglia solo una rapida lettura, salvo per le parti che il docente avrà eventualmente cura di segnalare e approfondire.

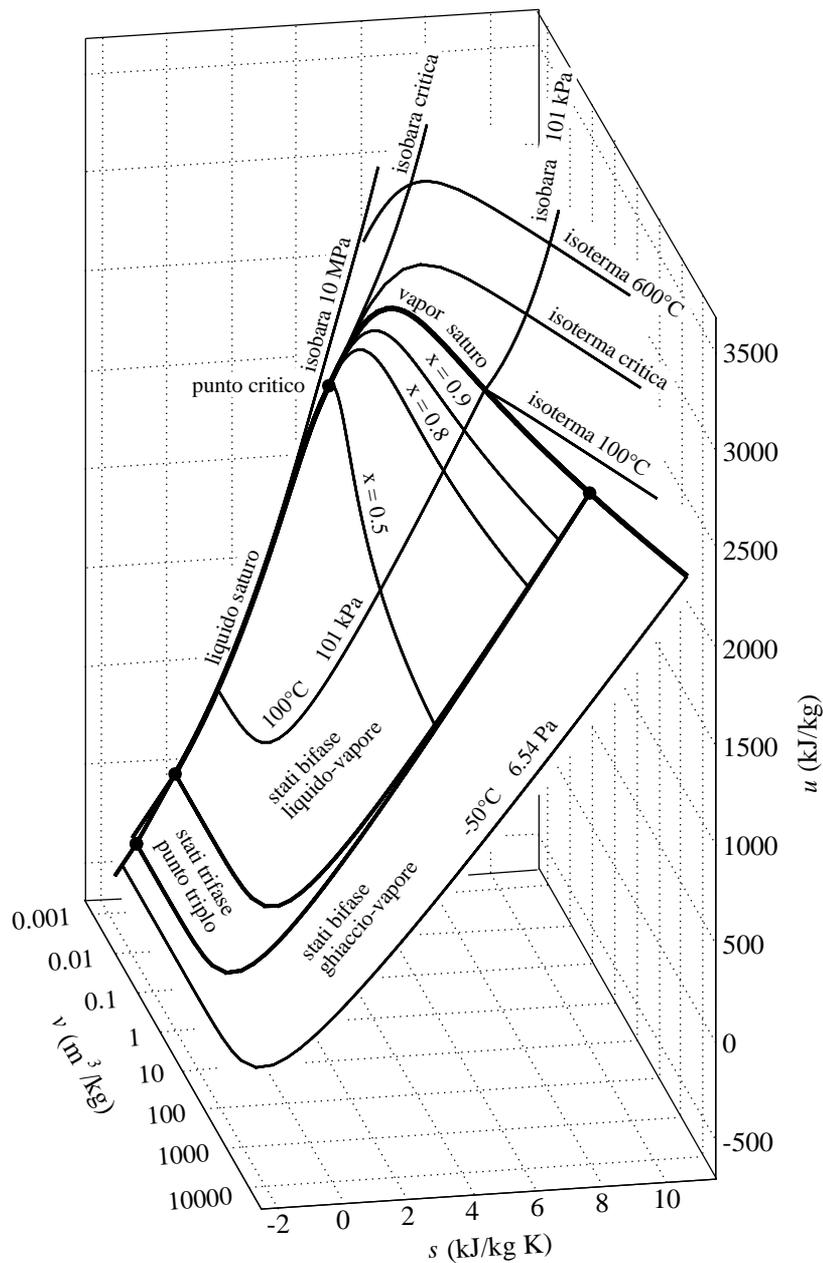


Figura 9.1: Superficie fondamentale $u = u(s, v)$ per l' H_2O . Nel modello di sistema semplice, la relazione fondamentale è rappresentata per zone contigue, corrispondenti a stati omogenei e stati eterogenei, delimitate dalle curve di saturazione. Si noti che a causa della scala logaritmica adottata per v , le isoterme-isobare al di sotto della curva di saturazione liquido-vapore appaiono curve, mentre sarebbero rette se anche per v la scala fosse lineare.

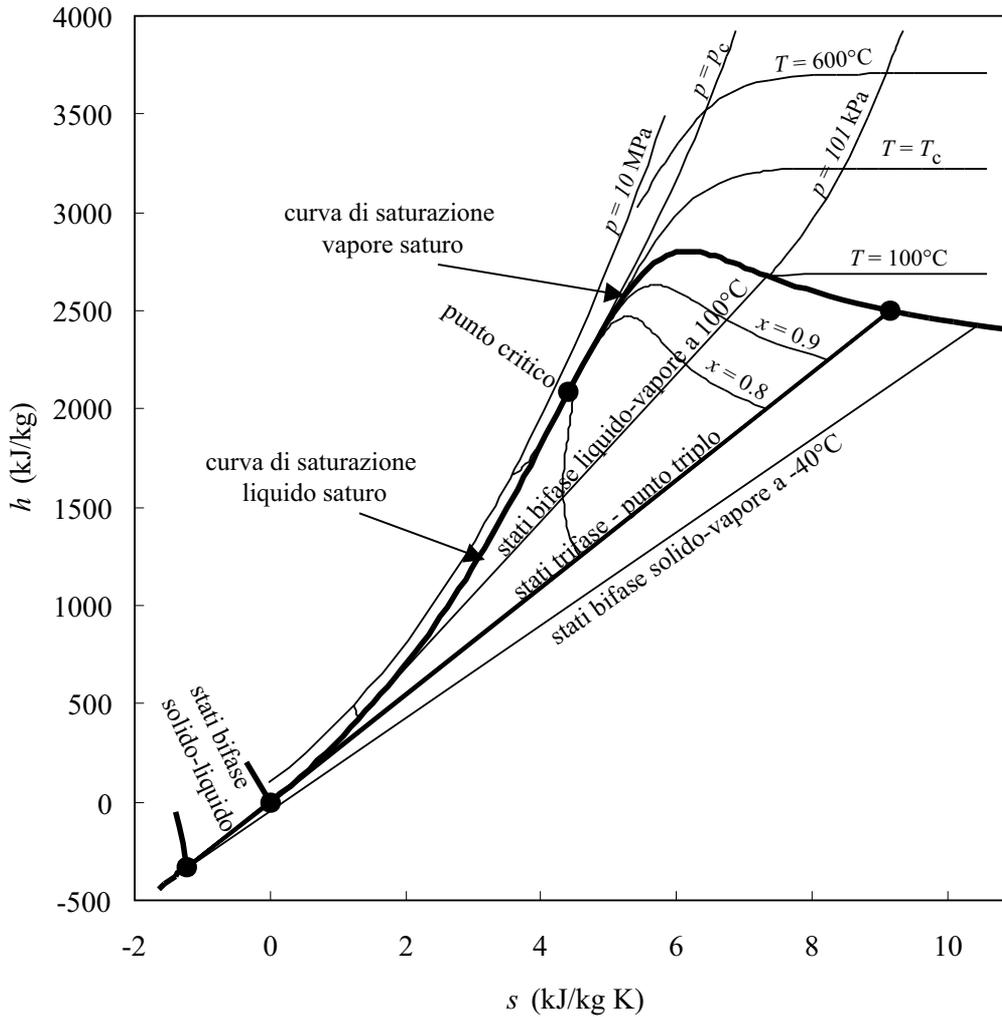


Figura 9.3: Diagramma h - s , anche detto diagramma di Mollier, per l' H_2O .

9.4 Stati bifase liquido-vapore

Per fissare le idee, consideriamo subito un esempio importante per le applicazioni: gli stati bifase liquido-vapore per una sostanza pura (quindi, $q = 2$, $r = 1$ e, per la regola delle fasi, $F = 1$). Per semplificare la notazione, invece dei suffissi (1) e (2) per le due fasi, adottiamo la simbologia internazionale⁶ che utilizza il pedice "f" per la fase liquida e il pedice "g" per la fase vapore. Inoltre, adottiamo il simbolo x per indicare il *titolo* o *frazione di vapore*

$$x = \frac{n_g}{n} = \frac{m_g}{m} \quad n_g = x n \quad n_f = (1 - x) n \quad (9.16)$$

$$m_g = x m \quad m_f = (1 - x) m$$

L'equilibrio eterogeneo liquido-vapore è possibile solo in un intervallo limitato di temperatura, fra T_{pt} (punto triplo solido-liquido-vapore) e T_c (punto critico).

⁶ Suggesta dall'ASME, American Society of Mechanical Engineers.

Per la regola delle fasi di Gibbs, dato il legame fra pressione e temperatura per tali stati bifase liquido-vapore, espresso dalle relazioni $p = p_{\text{sat}}(T)$ ovvero $T = T_{\text{sat}}(p)$, risulta limitato anche l'intervallo di pressioni, fra $p_{\text{pt}} = p_{\text{sat}}(T_{\text{pt}})$ e $p_c = p_{\text{sat}}(T_c)$. Ad esempio, per l' H_2O , $T_{\text{pt}} = 0.01^\circ\text{C}$, $p_{\text{pt}} = 611.66 \text{ Pa}$, $T_c = 373.95^\circ\text{C}$, $p_c = 22.064 \text{ MPa}$.

Le Relazioni 8.64–8.68 per il calcolo delle proprietà, scritte in termini di proprietà specifiche massiche e scegliendo la temperatura T come variabile indipendente, divengono

$$\begin{aligned} S(T, x, m) &= m s & s &= x s_g(T) + (1-x) s_f(T) = s_f(T) + x s_{\text{fg}}(T) \\ U(T, x, m) &= m u & u &= x u_g(T) + (1-x) u_f(T) = u_f(T) + x u_{\text{fg}}(T) \\ V(T, x, m) &= m v & v &= x v_g(T) + (1-x) v_f(T) = v_f(T) + x v_{\text{fg}}(T) \\ H(T, x, m) &= m h & h &= x h_g(T) + (1-x) h_f(T) = h_f(T) + x h_{\text{fg}}(T) \end{aligned} \quad (9.17)$$

dove le differenze

$$\begin{aligned} s_{\text{fg}} &= s_g - s_f (= h_{\text{fg}}/T) \\ u_{\text{fg}} &= u_g - u_f (= h_{\text{fg}} - p v_{\text{fg}}) \\ v_{\text{fg}} &= v_g - v_f \\ h_{\text{fg}} &= h_g - h_f (= T s_{\text{fg}}) \end{aligned} \quad (9.18)$$

sono dette rispettivamente *entropia*, *energia*, *volume* e *entalpia* (o anche *calore*) di *vaporizzazione* e abbiamo fra parentesi ricordato le relazioni $h_{\text{fg}} = T s_{\text{fg}}$ (8.78) e $h_{\text{fg}} = u_{\text{fg}} + p v_{\text{fg}}$ (che deriva dalla definizione di entalpia, $h = u + p v$).

Usando la relazione $T = T_{\text{sat}}(p)$, le stesse relazioni possono essere riscritte in termini della pressione p come variabile indipendente. Inoltre, le Relazioni 9.17 possono anche essere riscritte nelle forme

$$x = \frac{s - s_f}{s_{\text{fg}}} = \frac{u - u_f}{u_{\text{fg}}} = \frac{v - v_f}{v_{\text{fg}}} = \frac{h - h_f}{h_{\text{fg}}} \quad (9.19)$$

utili quando si vuole ricavare il valore del titolo x noto il valore di s , u , v o h e il valore di T o p . Vale inoltre la relazione di Clausius-Clapeyron (8.77)

$$\frac{dT_{\text{sat}}(p)}{dp} = \left(\frac{dp_{\text{sat}}(T)}{dT} \right)^{-1} = \frac{v_{\text{fg}}}{s_{\text{fg}}} = \frac{T v_{\text{fg}}}{h_{\text{fg}}} \quad (9.20)$$

Per l' H_2O , la Tabella A.6 nell'Appendice A riporta, in funzione della temperatura T , i valori così strutturati

$$T \quad p_{\text{sat}}(T) \quad v_f(T) \quad v_g(T) \quad u_f(T) \quad u_{\text{fg}}(T) \quad u_g(T) \quad h_f(T) \quad h_{\text{fg}}(T) \quad h_g(T) \quad s_f(T) \quad s_{\text{fg}}(T) \quad s_g(T)$$

le Tabelle A.7-A.10 riportano ciascuna per un valore della pressione p (e quindi anche per il corrispondente valore della temperatura $T = T_{\text{sat}}(p)$) i valori così strutturati

$$\begin{array}{l} \text{liq} \\ \text{sat} \end{array} \quad T_{\text{sat}}(p) \quad v_f(p) \quad u_f(p) \quad h_f(p) \quad s_f(p) \quad c_{v,f}(p) \quad c_{p,f}(p) \quad \kappa_{T,f}(p) \quad \alpha_{p,f}(p) \\ \text{"fg"} \rightarrow \quad v_{\text{fg}}(p) \quad u_{\text{fg}}(p) \quad h_{\text{fg}}(p) \quad s_{\text{fg}}(p) \\ \text{sat} \\ \text{vap} \end{array} \quad T_{\text{sat}}(p) \quad v_g(p) \quad u_g(p) \quad h_g(p) \quad s_g(p) \quad c_{v,g}(p) \quad c_{p,g}(p) \quad \kappa_{T,g}(p) \quad \alpha_{p,g}(p)$$

Flusso di massa

Basandoci sul modello di sistema semplice, in questo capitolo introduciamo la descrizione dei più semplici stati di non equilibrio che consentono la descrizione di sistemi aperti a scambi di materia, oltre che di energia ed entropia. Questi costituiscono una base concettuale anche per la descrizione degli stati di nonequilibrio più generali introdotti nella teoria dei mezzi continui (elasticità e plasticità dei solidi, idraulica, termofluidodinamica e trasmissione del calore).

10.1 Stati di flusso di massa

Ricordiamo dalla meccanica i seguenti concetti:

- un punto materiale di massa m in moto con velocità \boldsymbol{w} rispetto ad un sistema di riferimento di interesse, ha un' *energia cinetica* rispetto a tale sistema di riferimento pari a $m w^2/2$ dove w è il modulo del vettore \boldsymbol{w} ;
- un punto materiale di massa m che si trova alla quota z in un campo gravitazionale con accelerazione $\boldsymbol{g} = -g\nabla z$ ha un' *energia potenziale* rispetto alla quota $z = 0$ pari a mgz .

Consideriamo un sistema semplice in un dato stato di equilibrio stabile e ricordiamo che tutti gli elementi di fluido in cui esso può essere suddiviso in virtù del modello di sistema semplice si trovano nello stesso stato. Estraiamo dal sistema un elemento di fluido di dimensioni infinitesime e cambiamo il suo stato in un processo meccanico reversibile imprimendogli una velocità \boldsymbol{w} di traslazione rigida e immettendolo alla quota z in un campo gravitazionale uniforme con accelerazione $\boldsymbol{g} = -g\nabla z$.

Lo stato così ottenuto è detto *stato di flusso di massa*. Corrisponde ad aggiungere energia cinetica ed energia potenziale al centro di massa dell'elemento di fluido senza alterare le altre proprietà che ne caratterizzano lo stato di equilibrio stabile iniziale. Infatti, essendo il processo meccanico e reversibile, togliendo l'elemento di fluido dal campo gravitazionale e annullando la velocità esso ritorna allo stato iniziale, di equilibrio stabile.

Nello stato iniziale di equilibrio stabile dell'elemento di fluido, l'energia interna specifica u^* , l'entropia specifica s^* , il volume specifico v^* e la composizione molare

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = & \dot{W}_e^{A\leftarrow} + \dot{W}_m^{A\leftarrow} - p_a \frac{dV}{dt} - \dot{Q}_a^{A\rightarrow} + \sum_c \dot{Q}_c^{A\leftarrow} - \sum_f \dot{Q}_f^{A\rightarrow} \\ & + \sum_k (h_k^* + w_k^2/2 + gz_k) \dot{m}_k^{A\leftarrow} - \sum_j (h_j^* + w_j^2/2 + gz_j) \dot{m}_j^{A\rightarrow} \end{aligned} \quad (10.18)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\dot{Q}_a^{A\rightarrow}}{T_a} + \sum_c \frac{\dot{Q}_c^{A\leftarrow}}{T_c} - \sum_f \frac{\dot{Q}_f^{A\rightarrow}}{T_f} + \sum_k s_k^* \dot{m}_k^{A\leftarrow} - \sum_j s_j^* \dot{m}_j^{A\rightarrow} + \dot{S}_{\text{irr}} \quad (10.19)$$

Perché lo stato del sistema sia stazionario deve risultare $dm/dt = 0$, $dE/dt = 0$ e $dS/dt = 0$, e quindi devono essere bilanciate le portate ingresso con quelle in uscita, le potenze scambiate in ingresso con quelle in uscita, mentre le entropie scambiate per unità di tempo in uscita dovranno essere bilanciate con quelle in ingresso sommate all'entropia prodotta nel sistema per irreversibilità.

Se i diversi flussi di massa non hanno tutti la stessa composizione, l'Equazione 10.17 di bilancio della massa non è sufficiente in quanto anche le singole quantità dei diversi costituenti devono soddisfare le equazioni di bilancio (in assenza di reazioni chimiche o nucleari)

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_k \dot{n}_{ik}^{A\leftarrow} - \sum_j \dot{n}_{ij}^{A\rightarrow} \quad \text{per } i = 1, \dots, r \quad (10.20)$$

che ovviamente implicano la 10.17 in virtù delle relazioni $\dot{m}_k^{A\leftarrow} = \sum_i M_i \dot{n}_{ik}^{A\leftarrow}$, $\dot{m}_j^{A\rightarrow} = \sum_i M_i \dot{n}_{ij}^{A\rightarrow}$ e $m = \sum_i M_i n_i$, dove M_i sono le masse molecolari degli r diversi costituenti.

Componenti di sistemi energetici

Gli impianti tecnici per il riscaldamento e il raffrescamento degli edifici, i sistemi energetici in genere e gli impianti di processo e trasformazione dei materiali sono realizzati secondo vari schemi mediante l'interconnessione di diversi componenti termici e termomeccanici che nel loro insieme realizzano gli effetti desiderati. Si utilizza una grande varietà di componenti con funzioni diverse, in genere fra loro collegati mediante condotti in cui scorre un fluido di processo, oltre che mediante interazioni di tipo calore e lavoro. In questo capitolo si accenna soltanto ad alcune relazioni elementari per il flusso nei condotti e ai modelli funzionali di alcune categorie di componenti. Tali modelli si limitano a descrivere le interazioni dei componenti, senza entrare nei dettagli dei particolari costruttivi e dei processi che vi avvengono all'interno. Sono tuttavia sufficienti, mediante l'applicazione dei bilanci di massa, energia, ed entropia, ad impostare l'analisi delle prestazioni e con qualche limite anche il progetto di massima e l'ottimizzazione di sistemi di varia complessità. Lo studio dei dettagli costruttivi e delle caratteristiche funzionali dei diversi componenti è approfondito nei corsi successivi di Termofluidodinamica, Macchine e Sistemi Energetici, Impieghi Industriali dell'Energia, Termodinamica Applicata e Energetica, Macchine a Fluido, etc.

11.1 Flusso stazionario in un tratto di condotto

Con riferimento alla Figura 11.1 consideriamo un tratto di condotto fra la sezione di ingresso 1 e la sezione di uscita 2. Assumiamo per semplicità che ciascuna sezione sia attraversata da elementi di flusso che si trovino tutti nello stesso stato di flusso di massa¹ e abbiano velocità ortogonale alla superficie della sezione ($w = w_{\perp}$). Le portate sono: $\dot{m}_1^{\leftarrow} = \rho_1 w_{\perp 1} a_1$ nella sezione di ingresso e $\dot{m}_2^{\rightarrow} = \rho_2 w_{\perp 2} a_2$ in quella di uscita. Allo stato stazionario il bilancio di massa rende $\dot{m}_1^{\leftarrow} = \dot{m}_2^{\rightarrow} = \dot{m}$, cioè,

$$\rho_1 w_{\perp 1} a_1 = \rho_2 w_{\perp 2} a_2 = \dot{m} \quad (11.1)$$

Inoltre assumiamo che tutta la superficie interna del condotto sia alla temperatura uniforme T_w e indichiamo con \dot{Q}_w^{\leftarrow} il calore scambiato nell'unità di tempo fra fluido

¹ Con questa ipotesi il flusso si dice monodimensionale e corrisponde a trascurare le disuniformità nei profili di velocità e di temperatura sulle sezioni di ingresso e uscita del condotto.

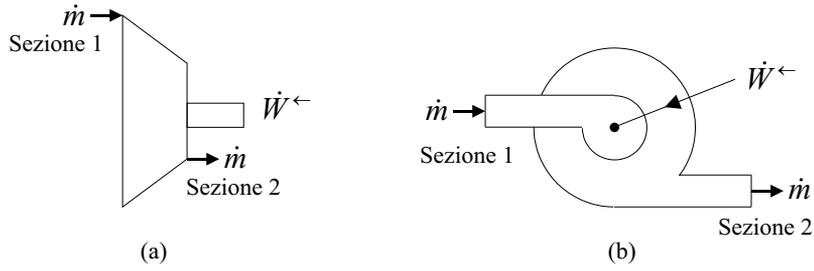


Figura 11.5: Rappresentazione schematica di un compressore (a) e di una pompa (b).

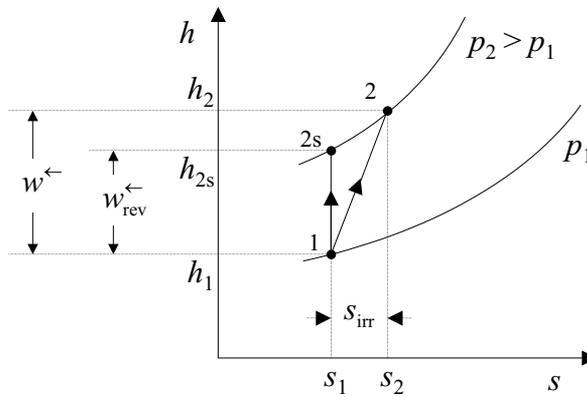


Figura 11.6: Rappresentazione sul diagramma $h-s$ degli stati di ingresso e uscita di un compressore o una pompa, con indicato il lavoro specifico w , il lavoro specifico nel caso di funzionamento reversibile $w_{\text{rev}}^{\leftarrow}$, la produzione specifica di entropia per irreversibilità s_{irr} .

Si dice *efficienza del compressore* η_c (o della pompa η_p) il rapporto

$$\eta_c (\text{o } \eta_p) = \frac{w_{\text{rev}}^{\leftarrow}}{w^{\leftarrow}} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1}$$

dove $w_{\text{rev}}^{\leftarrow}$ e h_{2s} sono rispettivamente il lavoro specifico e l'entalpia del flusso in uscita nel caso di funzionamento reversibile a parità di condizioni di ingresso e pressione di uscita, ovvero per $p_{2s} = p_2$ e $s_{2s} = s_1$.

La Figura 11.6 riporta l'andamento indicativo delle isobare a p_1 e $p_2 > p_1$ sia nella regione gas-vapore sia nella regione liquida del diagramma $h-s$, gli stati di ingresso 1 e uscita 2 e lo stato 2s di riferimento ai fini del calcolo dell'efficienza η_c o η_p appena definita.

Per un compressore che elabora un gas perfetto si ha

$$T_{2s} = T_1 (p_2/p_1)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad (11.28)$$

$$w_{\text{rev}}^{\leftarrow} = h_{2s} - h_1 = c_p (T_{2s} - T_1) = c_p T_1 \left[(p_2/p_1)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1 \right] \quad (11.29)$$

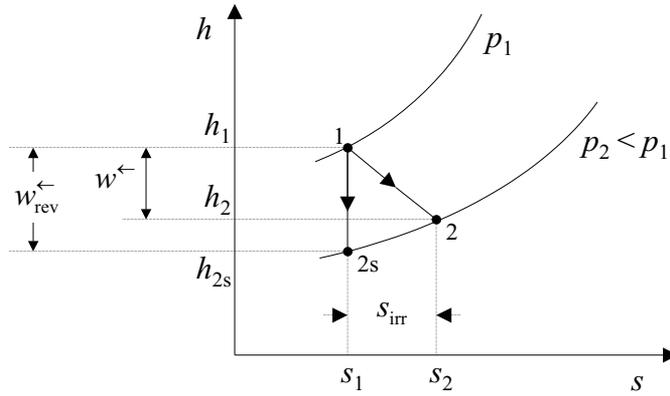


Figura 11.8: Rappresentazione sul diagramma h - s degli stati di ingresso e uscita di una turbina a gas, con indicato il lavoro specifico w , il lavoro specifico nel caso di funzionamento reversibile $w_{\text{rev}}^{\leftarrow}$, la produzione specifica di entropia per irreversibilità s_{irr} .

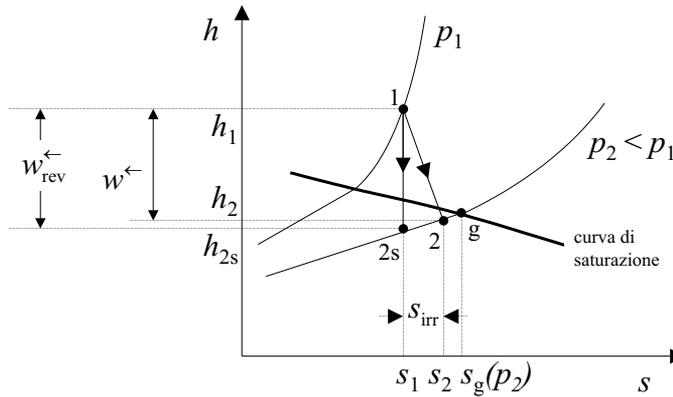


Figura 11.9: Rappresentazione sul diagramma h - s degli stati di ingresso e uscita di una turbina a vapore, con entrambi gli stati 2s e 2 nella regione bifase.

$$w_{\text{rev}}^{\rightarrow} = c_p (T_1 - T_{2s}) = c_p T_1 \left[1 - (p_2/p_1)^{(\gamma-1)/\gamma} \right] \quad (11.40)$$

$$w^{\rightarrow} = c_p (T_1 - T_2) \quad (11.41)$$

$$\eta_T = \frac{w^{\rightarrow}}{w_{\text{rev}}^{\rightarrow}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_{2s}} \quad (11.42)$$

Per una turbina a vapore (Figura 11.9) possono verificarsi vari casi, a seconda del valore assunto da s_1 rispetto al valore di $s_g(p_2)$ e in funzione dell'efficienza η_T :

- lo stato 2s è monofase ($s_1 > s_g(p_2)$) e quindi anche lo stato 2;
- lo stato 2s è bifase ($s_1 < s_g(p_2)$) ma lo stato 2 è monofase ($s_2 > s_g(p_2)$);

Exergia e rendimento di secondo principio

Il sistema di Figura 10.3 ammette una varietà di possibili configurazioni, dalle più semplici adatte a rappresentare vari componenti di sistemi energetici come illustrato nel Capitolo 11, alle più complesse adatte a rappresentare sistemi energetici completi e impianti completi di trasformazione e trattamento dei materiali in termini globali, cioè limitandosi a considerare le sole interazioni che il sistema-impianto ha con l'esterno, senza entrare nel dettaglio delle interazioni interne.

In questo capitolo affrontiamo il problema di caratterizzare un tale sistema-impianto visto nel suo insieme, al fine di definire criteri per stabilirne il livello di efficienza in rapporto alle prestazioni ottimali consentite dalle leggi della termodinamica.

A tale fine vedremo che le equazioni di bilancio di energia ed entropia suggeriscono un modo di rapportare i diversi tipi di interazione (calore alle diverse temperature, flusso di massa a diverse condizioni di ingresso e uscita) all'interazione di tipo lavoro (meccanico o elettrico), che viene presa come riferimento, come prototipo di scambio di energia pregiato in quanto non accompagnato da scambio di entropia, come effetto utile che spesso costituisce il prodotto più pregiato del sistema-impianto o la risorsa più pregiata che il sistema-impianto consuma per produrre altri effetti.

13.1 Sistemi energetici e impianti di trasformazione

I *sistemi energetici* utilizzano risorse naturali (le fonti energetiche primarie:¹ carbone, petrolio, gas naturale, uranio, irraggiamento solare, geotermia, vento, maree, biomasse) oppure semilavorati energetici (i vettori energetici: energia elettrica,

¹ Le fonti energetiche sono sostanze non in equilibrio mutuo con l'ambiente o effetti naturali che generano stati di nonequilibrio. Se opportunamente controllata in opportuni sistemi di conversione energetica, la tendenza naturale all'equilibrio mutuo o all'equilibrio stabile può essere sfruttata per produrre effetti utili quali lavoro, calore, trasformazioni e trattamenti di materiali, o vettori energetici quali elettricità e combustibili derivati.

verso lo stato di equilibrio stabile con il nuovo valore dell'energia,⁴ generando per irreversibilità l'entropia necessaria \dot{S}_{irr}^R , che è pari a $\dot{Q}'_a/T_a - \dot{S}_{\text{irr}} = (T'/T_a - 1)\dot{S}_{\text{irr}}$. In tal caso anche questa ulteriore produzione di entropia per irreversibilità è da attribuire all'impianto così che l'effetto finale (incluso lo stato finale dell'ambiente) è del tutto equivalente all'aver complessivamente prodotto $\dot{S}_{\text{irr}} + \dot{S}_{\text{irr}}^R$ e ceduto calore all'ambiente esattamente alla temperatura T_a nella misura $\dot{Q}'_a = T_a (\dot{S}_{\text{irr}} + \dot{S}_{\text{irr}}^R)$.

E' per questo motivo che nella Sezione 10.3 è stata evidenziata l'interazione calore alla temperatura ambientale T_a .

Ora passiamo al caso più generale, in cui le altre interazioni non siano bilanciate per quanto riguarda l'entropia. In tal caso, il calore \dot{Q}_a non serve solo a smaltire l'entropia prodotta per irreversibilità ma serve anche a bilanciare la differenza di entropia scambiata in ingresso e in uscita dal sistema mediante le diverse interazioni oltre all'eventuale variazione di entropia dovuta al cambiamento dello stato del sistema nel caso in cui esso non sia stazionario. Il calore \dot{Q}_a che il sistema aperto generico di Figura 10.3 deve scambiare con l'ambiente per unità di tempo è dato dall'equazione di bilancio dell'entropia (10.19),

$$\dot{Q}_a^{A\rightarrow} = T_a \dot{S}_{\text{irr}} - T_a \frac{dS}{dt} + \sum_c \dot{Q}_c^{A\leftarrow} \frac{T_a}{T_c} - \sum_f \dot{Q}_f^{A\rightarrow} \frac{T_a}{T_f} + \sum_k T_a s_k \dot{m}_k^{A\leftarrow} - \sum_j T_a s_j \dot{m}_j^{A\rightarrow} \quad (13.1)$$

dove si vedono, oltre al termine $T_a \dot{S}_{\text{irr}}$, gli altri termini da bilanciare.

13.3 Irreversibilità, lavoro equivalente ottimale, exergia

Mettiamo ora in evidenza il termine $T_a \dot{S}_{\text{irr}}$ che rappresenta l'energia dissipata nell'ambiente nell'unità di tempo dovuta solo all'entropia prodotta per irreversibilità nel sistema. Ricavando la variabile \dot{Q}_a dall'equazione di bilancio dell'energia 10.18 e sostituendola nell'Equazione 13.1, si ricava la relazione

$$\begin{aligned} T_a \dot{S}_{\text{irr}} = & -\frac{d}{dt}(E - T_a S + p_a V) + \dot{W}_e^{A\leftarrow} + \dot{W}_m^{A\leftarrow} \\ & + \sum_c \dot{Q}_c^{A\leftarrow} \left(1 - \frac{T_a}{T_c}\right) + \sum_f \dot{Q}_f^{A\rightarrow} \left(\frac{T_a}{T_f} - 1\right) \\ & + \sum_k \dot{m}_k^{A\leftarrow} (h_k - T_a s_k + w_k^2/2 + gz_k) - \sum_j \dot{m}_j^{A\rightarrow} (h_j - T_a s_j + w_j^2/2 + gz_j) \end{aligned} \quad (13.2)$$

Di seguito vedremo che ciascun termine alla destra dell'uguale in questa equazione è pari alla prestazione ottimale che il sistema può produrre in particolari condizioni.

Il termine $-d(E - T_a S + p_a V)/dt$ rappresenta la rapidità con cui l'energia disponibile $\Omega^{R_a} = E - E_a - T_a (S - S_a)$ del sistema rispetto al serbatoio ambientale

⁴ Il modello di serbatoio presume che esso sia sempre e solo in stati di equilibrio stabile, cioè presume che tale evoluzione irreversibile verso l'equilibrio stabile avvenga istantaneamente.

Il compito di minimizzare il consumo di energia viene dunque sostituito da quello, più completo, di minimizzare il consumo di exergia (intesa nel senso lato di lavoro equivalente ottimale appena visto). E poiché l'exergia non si conserva come l'energia, ma si distrugge ogni qual volta si genera entropia per irreversibilità, l'obbiettivo si può correttamente chiamare *risparmio exergetico* o, meglio, razionalizzazione dell'impiego e dell'uso dell'exergia. Su queste basi viene definito quello che si chiama *rendimento di secondo principio* o *rendimento exergetico*¹⁰

$$\eta_{II} = \frac{W_{\min}^{\leftarrow}(\text{exergia utilmente trasferita})}{W_{\max}^{\rightarrow}(\text{exergia complessivamente utilizzata})} \quad (13.12)$$

dove W_{\min}^{\leftarrow} è il lavoro minimo teoricamente richiesto per realizzare un dato processo o effetto utile e W_{\max}^{\rightarrow} il lavoro massimo ricavabile dalla fonte effettivamente utilizzata.

Nell'esempio dell'impianto di riscaldamento domestico che stiamo considerando, il rendimento di secondo principio vale $\eta_{II} = 5.46\%$, mentre ricordiamo che quello di primo principio vale $\eta_I = 80\%$. Il valore 5.46% ci avvisa chiaramente che siamo ben lungi dall'ottimo fisicamente raggiungibile. Se anche eliminassimo tutte le perdite di energia, portando η_{en} al 100% , il rendimento η_{II} salirebbe soltanto al 6.82% :¹¹ resterebbe comunque il fatto che il rimanente 93.18% del lavoro disponibile viene dissipato, pur in assenza di qualunque perdita di energia. Ciò in effetti avviene per un $25\text{-}30\%$ nella combustione del metano, che è un processo altamente irreversibile, e per il resto nello scambio termico fumi-acqua-aria, anch'esso forte produttore di entropia per irreversibilità data l'elevata differenza di temperatura fra i fumi prodotti dalla combustione e l'acqua a 80°C nella serpentina e, in misura molto minore, fra l'acqua a 80°C e l'aria a 20°C dell'ambiente che si deve riscaldare.

Sulla base dell'analisi completa, dobbiamo quindi ridimensionare l'importanza delle perdite energetiche attraverso il camino, la coibentazione della caldaia e le pareti dei tubi del circuito idraulico. Il rendimento di secondo principio è l'indice in base al quale stabilire il margine di miglioramento dell'impianto rispetto all'ottimo fisicamente possibile. L'indicazione fornita dal basso valore di questo indice è che l'impianto è fisicamente migliorabile, purché sia possibile migliorare le condizioni nelle quali avvengono l'ossidazione del metano e gli scambi termici, cercando di sfruttare meglio l'exergia della miscela metano-aria.

Ad esempio, si può considerare di bruciare il metano in una centrale termoelettrica a ciclo combinato che produca elettricità con un rendimento di secondo principio del 50% e di riscaldare l'acqua nei radiatori dell'impianto di riscaldamento con

$273.15/293.15) = 6.82\%$ e dunque $80\% * 6.82\% = 5.46\%$.

¹⁰ Anche il termine rendimento di secondo principio è impreciso e non va inteso in senso letterale, altrimenti anch'esso può risultare fuorviante. Infatti, questo rendimento è basato non solo sui dettami del secondo principio, ma ovviamente anche su quelli del primo, oltre che su molti altri concetti, come lavoro, calore, flusso di massa, bilancio energetico e bilancio entropico, produzione di entropia per irreversibilità, etc.; tutti concetti legati sì al secondo principio, ma derivabili solo dall'intera struttura di concetti e principi che abbiamo studiato finora.

¹¹ Pari al coefficiente di Carnot $(1 - T_a/T_{c2}) = (1 - 273.15/293.15) = 6.82\%$.

una pompa di calore elettrica con un COP¹² pari a 2.5, conseguendo un rendimento di secondo principio globale di 8.53% (pari a $50\% \cdot 2.5 \cdot 6.82\%$), con un incremento rispetto al valore 5.46% della caldaia a gas del 56% [pari a $(8.53-5.46)/5.46$] e quindi un risparmio di combustibile a parità di effetto utile conseguito del 36% [pari a $(100/5.46-100/8.53)/(100/5.46)$]

Oppure, si può considerare di bruciare il metano in un motore a combustione interna, ad esempio un motore d'automobile riconvertito a metano (con un rendimento di secondo principio del 35%), che aziona il compressore di una pompa di calore con COP pari a 2 utilizzata per preriscaldare l'acqua di ritorno dai radiatori dell'impianto di riscaldamento, utilizzando il 70% dell'energia dell'acqua di raffreddamento del motore e dei gas di scarico per completare il riscaldamento dell'acqua inviata ai radiatori a 80°C, con un rendimento exergetico globale di 10.6%.

Entrambe le soluzioni alternative considerate sono migliorative dal punto di vista energetico, tuttavia presentano costi di impianto decisamente maggiori rispetto alla soluzione della caldaia semplice. Il risparmio conseguito abbattendo il consumo e quindi il costo del combustibile può risultare insufficiente a compensare il maggior costo di investimento, soprattutto se l'impianto funziona solo per un periodo di tempo limitato durante l'anno, come è in genere il caso in climi temperati. E' giusto concludere quindi che il valore del rendimento di secondo principio è solo uno degli indici di merito con cui valutare un impianto, che lo confronta con il limite fisico invalicabile in qualunque circostanza. Una valutazione completa non può prescindere dal tenere in considerazione molti altri fattori tecnologici quali ad esempio i rendimenti conseguibili con le migliori tecnologie attualmente disponibili ed economicamente praticabili, oltre a molte altre valutazioni economiche, sociali, ecologiche, etc.

13.5 Analisi exergetica

La termodinamica è dunque solo un tassello del complesso problema e può solo contribuire alla risoluzione del seguente problema fisico:

- identificare gli stati di flusso di massa di ingresso e di uscita, e gli stati iniziale e finale di ciascuno dei sistemi utilizzati in una particolare configurazione per produrre un dato effetto utile da una data sorgente energetica;
- identificare le interazioni ottimali—minima exergia fisicamente necessaria—per produrre gli stessi stati di flusso di massa di ingresso e di uscita, e gli stessi stati iniziale e finale della parte di impianto che produce il dato effetto utile;
- identificare le interazioni ottimali—massima exergia fisicamente ottenibile—dagli stessi stati di flusso di massa di ingresso e di uscita, e gli stessi stati iniziale e finale della parte di impianto che sfrutta la data sorgente energetica;

¹² Il COP, o coefficiente di prestazione, di una pompa di calore è il rapporto fra l'energia fornita al serbatoio ad alta temperatura e il lavoro utilizzato.

$$0 = -\frac{Q^{\rightarrow}}{T_Q} + \frac{Q_1^{\leftarrow}}{T_1} + S_{\text{irr}} \quad (13.18)$$

Il rendimento energetico, qui dato dal rapporto fra energia in uscita ($W^{\rightarrow} + Q^{\rightarrow}$) e energia in ingresso (Q_1^{\leftarrow}), sarebbe pari a 100% indipendentemente da quale frazione di Q_1^{\leftarrow} venga convertita in lavoro. Ciò è perché, come già sappiamo, il rendimento energetico non consente di distinguere fra diverse “qualità” di energia. Tale distinzione è invece al cuore della definizione di rendimento exergetico, che per tale macchina ciclica è

$$\eta_{\text{II}} = \frac{W^{\rightarrow} + Q^{\rightarrow}(1 - T_a/T_Q)}{Q_1^{\leftarrow}(1 - T_a/T_1)} = 1 - \frac{T_a S_{\text{irr}}}{Q_1^{\leftarrow}(1 - T_a/T_1)} \quad (13.19)$$

dove T_a è la temperatura del serbatoio ambientale che viene assunto come riferimento per valutare il lavoro equivalente ottimale associato alle diverse interazioni calore.

Allocazione del “costo” exergetico fra diversi effetti utili cogenerati.

L’analisi exergetica è la chiave che permette di affrontare correttamente il problema di allocare i consumi di exergia fra effetti utili di natura dissimile (ad esempio, calore e lavoro, come nell’esempio appena visto) realizzati contemporaneamente (cogenerati) in un processo o un impianto. Ciascun effetto utile porta con sé un valore exergetico pari alla minima exergia necessaria per ottenerlo, e in più implica una quantità di exergia distrutta per irreversibilità nella sua realizzazione. La somma di queste due exergie rappresenta il “costo” — in termini exergetici — allocato all’effetto utile in esame. Non sempre è però possibile attribuire l’entropia complessivamente generata per irreversibilità, cioè l’exergia distrutta, all’uno o all’altro effetto utile prodotto. Ad esempio, per la macchina dell’esempio precedente non vi sono ragioni per attribuire tutta l’irreversibilità solo alla produzione di lavoro o solo a quella di calore. Può essere più ragionevole allocare la produzione di entropia per irreversibilità in base al contenuto exergetico di ciascun effetto. Così, i “costi” exergetici dei due effetti risultano: per il lavoro W^{\rightarrow} ,

$$\frac{W^{\rightarrow}}{W^{\rightarrow} + Q^{\rightarrow}(1 - T_a/T_Q)} Q_1^{\leftarrow} \left(1 - \frac{T_a}{T_1}\right) \quad (13.20)$$

e per il calore Q^{\rightarrow} ,

$$\frac{Q^{\rightarrow}(1 - T_a/T_Q)}{W^{\rightarrow} + Q^{\rightarrow}(1 - T_a/T_Q)} Q_1^{\leftarrow} \left(1 - \frac{T_a}{T_1}\right) \quad (13.21)$$

Così facendo, però, per ciascun effetto utile si prende come riferimento l’ottimo termodinamico, il limite fisico, che spesso è molto lontano dai livelli di efficienza raggiungibili dalle migliori tecnologie disponibili. Per questo motivo, se sono noti i rendimenti exergetici ottenibili con le migliori tecnologie disponibili (economicamente praticabili) per ottenere separatamente ciascuno dei diversi effetti utili

Proprietà delle miscele ideali. Aria umida

La composizione di un sistema semplice con più costituenti, detto anche *miscela*, è specificata dalle *frazioni molari* $y_i = n_i/n$ dove n_i è la quantità (numero di moli) del costituente i e $n = \sum_{j=1}^r n_j$, oppure dalle *frazioni massiche* $x_i = m_i/m$ dove $m_i = n_i M_i$ è la massa e M_i la massa molecolare del costituente i e $m = \sum_{j=1}^r n_j M_j$. Note le masse molecolari dei costituenti, si passa dalle frazioni molari alle massiche e viceversa mediante le relazioni

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^r n_j} = \frac{x_i/M_i}{\sum_{j=1}^r x_j/M_j} \quad (14.1)$$

$$x_i = \frac{m_i}{m} = \frac{n_i M_i}{\sum_{j=1}^r n_j M_j} = \frac{y_i M_i}{\sum_{j=1}^r y_j M_j} = \frac{y_i M_i}{M} \quad (14.2)$$

dove $M = \sum_{j=1}^r y_j M_j$ è la *massa molecolare media* della miscela di costituenti.

In generale, le proprietà degli stati di equilibrio stabile di un sistema semplice multiconstituente sono dati dalle relazioni (8.33-8.36)

$$S(T, p, n_1, n_2, \dots, n_r) = \sum_{i=1}^r n_i s_i(T, p, y_1, y_2, \dots, y_r) \quad (14.3)$$

$$V(T, p, n_1, n_2, \dots, n_r) = \sum_{i=1}^r n_i v_i(T, p, y_1, y_2, \dots, y_r) \quad (14.4)$$

$$H(T, p, n_1, n_2, \dots, n_r) = \sum_{i=1}^r n_i h_i(T, p, y_1, y_2, \dots, y_r) \quad (14.5)$$

$$U(T, p, n_1, n_2, \dots, n_r) = \sum_{i=1}^r n_i u_i(T, p, y_1, y_2, \dots, y_r) \quad (14.6)$$

dove s_i , v_i , u_i e h_i sono, rispettivamente, entropia parziale, volume parziale, energia interna parziale e entalpia parziale del costituente i , che per i sistemi semplici (vedi Capitolo 8) sono date dalle relazioni 8.54

$$v_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{y}} \quad s_i = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{y}} \quad h_i = \mu_i - T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{y}} \quad u_i = h_i - p v_i \quad (14.7)$$

ed è quindi funzione crescente della frazione molare y_v . Tuttavia essa è limitata superiormente dalla pressione di saturazione del vapore, $p_{\text{sat}}(T)$, che alla data temperatura T è la massima pressione alla quale il vapor d'acqua può esistere (si ricordi il diagramma p - T di Figura 9.2). Se $p_{vv} = p_{\text{sat}}(T)$ la miscela, che si dice *satura*, risulta in equilibrio mutuo (attraverso la membrana semipermeabile solo al vapor d'acqua) con vapore saturo che a sua volta risulta in equilibrio mutuo con acqua liquida (condensa, nebbia, rugiada) se $T \geq 0.01^\circ\text{C}$ o con ghiaccio (brina) se $T \leq 0.01^\circ\text{C}$. Indicando con $y_{vs}(T, p)$ la frazione di vapore nella miscela satura, risulta

$$p_{\text{sat}}(T) = y_{vs}(T, p) p \quad (14.31)$$

e $y_{vs}(T, p)$ rappresenta la massima frazione molare che può essere disciolta nell'aria alla temperatura T e alla pressione p .

Si definisce pertanto l'*umidità relativa*

$$\phi = \frac{y_v}{y_{vs}(T, p)} = \frac{p_{vv}}{p_{\text{sat}}(T)} = \frac{\omega p}{(\omega + 0.622) p_{\text{sat}}(T)} \quad (14.32)$$

che rappresenta il contenuto di vapor d'acqua nella miscela rapportato alla massima quantità di vapore contenibile alla temperatura T e alla pressione p .

Umidità specifica, umidità relativa, frazione molare o frazione massica sono tutte quantità equivalenti nel senso che nota una si ricavano le altre; sono modi diversi per esprimere il contenuto di vapore disciolto nell'aria. Le seguenti relazioni esprimono y_v , x_v e ω in funzione di ϕ , T e p ,

$$y_v = \frac{\omega}{\omega + 0.622} = \phi \frac{p_{\text{sat}}(T)}{p} \quad (14.33)$$

$$x_v = \frac{\omega}{\omega + 1} = \frac{0.622 \phi p_{\text{sat}}(T)}{p + (1 - 0.622) \phi p_{\text{sat}}(T)} \quad (14.34)$$

$$\omega = 0.622 \frac{\phi p_{\text{sat}}(T)}{p - \phi p_{\text{sat}}(T)} \quad (14.35)$$

La Relazione 14.35 è normalmente presentata sotto forma di curve su un diagramma ω - T , detto *diagramma psicrometrico* a valori fissati di p (generalmente 1 atm) e ϕ (Figura 14.2).

La *temperatura di rugiada o di brinamento* T_r è la temperatura alla quale l'aria si satura se raffreddata a pressione p e contenuto di vapore (y_v o ω) costanti. E' quindi tale che

$$p_{\text{sat}}(T_r) = y_v p = \phi p_{\text{sat}}(T) \quad \text{ovvero} \quad T_r = T_{\text{sat}}(\phi p_{\text{sat}}(T)) \quad (14.36)$$

La *temperatura di bulbo umido* T_{bu} è tale che

$$\omega = \frac{c_{pa}(T_{wb} - T) + \frac{0.622 p_{\text{sat}}(T_{wb})}{p - p_{\text{sat}}(T_{wb})} h_{fg}(T_{wb})}{h_{fg}(T_{wb}) + c_{pv}(T - T_{wb})} \quad (14.37)$$

ed è la temperatura registrata in un flusso di aria da un termometro il cui bulbo sia coperto da uno stoppino impregnato di acqua.

Appendice A

Tabelle

A.1 Proprietà di varie sostanze

I valori delle proprietà riportati nelle Tabelle A.1 - A.5 sono tratti dal testo di riferimento di E.P. Gyftopoulos e G.P. Beretta, *Thermodynamics. Foundations and Applications*, Macmillan, 1990.

A.2 Proprietà dell'H₂O

I valori delle proprietà riportati nelle Tabelle A.6 - A.10 sono stati ricavati secondo W. Wagner, A. Pruss, "New international formulation for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 30 (2001) nell'implementazione disponibile al sito <http://webbook.nist.gov>¹ e, per le temperature sotto 0.01°C, da The IAPWS Formulation of Ordinary Water for General and Scientific Use (IAPWS-95). I valori di κ_T e α_p , sono stati ricavati dai valori di c_s , μ_{JT} , c_p , c_v , T e v tramite le Relazioni 7.68 e 7.69.

Il diagramma di fase p - T di Figura 9.2 è stato ricavato secondo W. Wagner, A. Saul, A. Pruss, "International Equations for the Pressure Along the Melting and Along the Sublimation Curve of Ordinary Water Substance", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 23, 515 (1994).

A.3 Interpolazione

Le Tabelle A.6 - A.10 oltre ai dati riportati per alcune temperature e pressioni, consentono di valutare le proprietà dell'H₂O per tutte le altre temperature e pressioni con una precisione dell'1% mediante interpolazione lineare fra linee adiacenti

¹ E.W. Lemmon, M.O. McLinden and D.G. Friend, "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, July 2001, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.

Indice analitico

- ambiente, 2
- aria umida, 179
- Avogadro
 - numero di, 125
- Avogadro, numero di, 2, 98
- azeotropico, 111

- Bernoulli
 - equazione di, 145
- bilancio
 - di energia, 13
 - di entropia, 29
- bilancio di energia
 - per sistema aperto, 139
 - per sistema chiuso, 65
- bilancio di entropia
 - per sistema aperto, 139
 - per sistema chiuso, 65
- Boltzmann, costante di, 86, 90, 125

- calore
 - definizione, 58
 - di vaporizzazione, 124
- calore specifico, 100, 116
 - a pressione costante, 75, 103
 - a volume costante, 74, 103
- campo
 - elettrico, 3
 - gravitazionale, 3
 - magnetico, 3
- Carnot
 - coefficiente di, 162
- Carnot, ciclo di, 155
- ciclo termodinamico, 155
 - di Carnot, 155
 - Diesel, 155
 - Joule-Brayton, 155
 - Linde-Hampson, 155
 - Otto, 155
 - Rankine, 155
 - Rankine inverso, 155

- Clausius
 - diseguaglianza di, 66
 - enunciato del secondo principio, 17, 64
 - Clausius-Clapeyron, relazione di, 111, 112, 124
 - coefficiente di Carnot, 162
 - coefficiente di comprimibilità isoentropica, 81
 - coefficiente di comprimibilità isoterma, 77, 103, 116
 - coefficiente di dilatazione isobara, 77, 103, 116
 - coefficiente di Joule-Thomson, 81, 128
 - coefficienti stechiometrici, 110
 - coesione, 125
 - compressore, 147
 - comprimibilità isoterma, coefficiente di, 77
 - comprimibilità, fattore di, 127, 178
 - concavità della relazione fondamentale, 40, 46, 51
 - concentrazione, 100
 - costante dei gas, 125, 129
 - costante di Boltzmann, 86
 - costante di Planck, 89
 - costituenti, 1, 2
 - covolume, 125
 - curva di saturazione, 110
 - curva spinodale, 125

- Dalton, legge di, 106, 176
- densità, 100
 - di carica, 3
 - di corrente, 3
 - di massa, 3
- diagramma $E-S$, 43
- diagramma $h-s$, 119, 122
- diagramma $p-T$, 119, 121
- diagramma $u-s-v$, 118, 120
- diagramma di Mollier, 119
- diagramma psicrometrico, 180
- diagrammi di fase, 110

- diagrammi di stato, 118
 Diesel, ciclo, 155
 diffusore, 146
 dilatazione isobara, coefficiente di, 77
 dinamica, 6
 dinamica interna, 5
 disordine e entropia, 87
 disponibilità adiabatica, 18
 generalizzata, 19
 Duhem-Margules, relazione di, 102
- efficienza
 di un compressore, 148
 di una pompa, 148
 di una turbina, 149
 Ehrenfest, relazione di, 113
 energia, 9
 additività, 10
 bilancio di, 11, 13
 bilancio per sistema aperto, 139
 bilancio per sistema chiuso, 65
 cinetica, 135
 conservazione, 11
 definizione, 9
 di vaporizzazione, 124
 disponibile rispetto a un serbatoio, 22,
 27
 interna, 97, 116
 interna, parziale, 175
 interna, specifica, 100
 livelli di, 83
 non disponibile rispetto a un serbatoio,
 26
 parziale, 80
 potenziale, 135
 scambio di, 11
 energia libera di Gibbs, 68
 energia libera di Helmholtz, 68
 entalpia, 68
 di stagnazione, 146
 di vaporizzazione, 124
 parziale, 80, 175
 specifica, 100
 entropia, 20
 additività, 28
 bilancio di, 28, 29
 bilancio per sistema aperto, 139
 bilancio per sistema chiuso, 65
 creazione di, 27
 definizione, 26
 di vaporizzazione, 124
 e disordine, 83
 generazione di, 27
 parziale, 78, 175
 prodotta per irreversibilità, 27
 scambio di, 28
 specifica, 100
 equazione del moto, 6
 equazione di stato, 76
 di van der Waals, 125
 equilibrio, 15
 chimico, 110
 di fase, 112
 instabile, 15
 metastabile, 15
 mutuo, 20
 stabile, 16
 Eulero, relazione di, 98, 103
 eutettico, 111
 evoluzione spontanea, 5
 evoluzione temporale, 6
 exergia, 161, 164
- fase, 107
 fattore di comprimibilità, 127, 178
 flusso di massa, 135, 137
 fonti energetiche, 157
 forza generalizzata, 37
 forze esterne, 2
 forze interne, 2
 frazione di vapore, 122
 frazione massica, 100
 frazione molare, 100
 funzione caratteristica, 70
 funzione di partizione, 88, 91
- gas ideale, 90, 129
 Gibbs
 energia libera di, 68, 104
 regola delle fasi di, 110
 relazione di, 103
 Gibbs-Dalton
 miscela ideale di, 176
 relazione di, 105
 Gibbs-Dalton, relazione di, 176

- Gibbs-Duhem, relazione di, 98
- grammo-mole, 2
- grandezze di stato, 5
- Helmholtz, energia libera di, 68
- indeterminazione e entropia, 87
- infinitesimi, notazione, 13
- interazione, 5, 7
 - calore, 58
 - flusso di massa, 137
 - lavoro, 14, 54
 - non-lavoro, 54
- interpolazione
 - lineare, 184
 - semilogaritmica, 184
- inversione
 - di popolazione, 52
 - nella laminazione isoentalpica, 147
- irreversibilità, 161
- Joule
 - mulinello di, 74
 - unità di misura, 9
- Joule-Brayton, ciclo, 155
- Joule-Thomson
 - coefficiente di, 146
- Kelvin, enunciato del secondo principio, 17
- kelvin, unità di misura, 25, 37
- laminazione, 146
- lavoro
 - definizione, 54
 - di pulsione, 137
- lavoro equivalente ottimale, 164
- legge degli stati corrispondenti, 128
- legge del moto, 6
- legge di Dalton, 176
- Linde-Hampson, ciclo, 155
- livelli di energia, 83
- macchina
 - ciclica, 59
 - stazionaria, 59
- manometro, 40
- massa, 74, 99
 - atomica, 2
 - molecolare, 2, 99
 - media, per una miscela, 175
- Massieu, funzione di, 69
- materie prime, 158
- Maxwell, relazioni di, 72
- Mayer, relazione di, 79, 116
- meccanica, 1, 7, 16
- miscela, 175
 - ideale, 176
- mole, 2
- Mollier, diagramma, 119
- moto perpetuo di seconda specie, 17
- non-lavoro, 54
- notazione per quantità infinitesime, 13
- numero di Avogadro, 2, 125
- osservabile fisica, 4
- Otto, ciclo, 155
- parametri delle forze esterne, 2
- pascal, unità di misura, 37
- Planck
 - costante di, 89
 - enunciato del secondo principio, 17
 - funzione di, 69
- pompa, 147
- portata, 138
- potenziale
 - chimico, 37, 97, 176
 - di massa, 97
 - termodinamico, 70
 - totale, 37, 97
- pressione, 37
 - di saturazione, 110
 - di stagnazione, 146
 - parziale, 104, 176
 - ridotta, 128
- primo principio della termodinamica, 6, 9
 - e bilancio di energia, 13
- principio della massima entropia, 33
- principio di stato, 34
- probabilità associata ai livelli di energia, 84
- procedura di misura, 4
- processo, 7
 - adiabatico, 54
 - meccanico, 7
 - quasi-statico, 45, 69

- reversibile, 8, 19, 23, 27
- spontaneo, 7
- proprietà, 4
 - estensiva, 99
 - intensiva, 99
 - parziali, 77, 78, 80, 175
 - specifiche, 77, 100, 103
- psicrometria, 179
- punto critico, 125
- punto triplo, 21, 111

- quantità totale di moli, 74
- quantizzazione, 83

- Rankine, ciclo, 155
- reazione chimica, 110
- regola delle fasi, 110
- relazione ciclica, 36
- relazione di Clausius-Clapeyron, 111, 112
- relazione di Duhem-Margules, 102
- relazione di Ehrenfest, 113
- relazione di Eulero, 98, 103
- relazione di Gibbs, 103
- relazione di Gibbs-Dalton, 105, 176
- relazione di Gibbs-Duhem, 98, 104
- relazione di Laplace, 108
- relazione di Mayer, 79, 116
- relazione fondamentale, 34
 - concavità della, 40, 46, 51
 - per sistemi semplici, 101
- relazioni di Maxwell, 72
- rendimento
 - di primo principio, 165
 - di secondo principio, 167, 170
 - exergetico, 167, 170

- saturazione, 110
- scambiatore di calore, 151
- scambio
 - di energia, 12
 - di entropia, 28
- secondo principio della termodinamica, 6
 - e bilancio di entropia, 30
 - enunciato di Clausius, 17, 64
 - enunciato di Kelvin-Planck, 17
 - enunciato generale, 16
- serbatoio termico, 21
- sistema, 1, 2
 - aperto, 139
 - chiuso, 65
 - composto, 10
 - isolato, 5, 7
 - macroscopico, 3, 98, 106
 - semplice, 3, 73, 93, 97, 116
 - semplice monocostruente, 115
 - semplice, monocostruente, 104
 - semplice, multicostruente, 175
- sistema semplice, 93
 - monocostruente, 104, 115
 - multicostruente, 175
- sistemi energetici, 157
- sostanza pura, 104, 115
- stati corrispondenti, legge degli, 128
- stato, 4
 - bifase, 110, 122
 - cambiamento di, 5, 6
 - di equilibrio, 15
 - di equilibrio instabile, 15
 - di equilibrio metastabile, 15
 - di equilibrio stabile, 16
 - di flusso di massa, 135
 - di non-equilibrio, 15
 - di quasi-equilibrio-stabile, 16
 - eterogeneo, 107
 - intensivo, 106
 - monofase, 116
 - non-stazionario, 15
 - normale di equilibrio stabile, 52
 - omogeneo, 107, 116
 - speciale di equilibrio stabile, 52
 - stazionario, 15
 - tipi di, 15
 - trifase, 111
- suono, velocità del, 81, 116

- temperatura, 37
 - di saturazione, 110
 - di stagnazione, 146
 - di un serbatoio, 24
 - negativa, 51
 - ridotta, 128
- tempo, 5, 13, 30
- tensione superficiale, 108
- teoria molecolare, 83
- teoria quantistica, 83

- termodinamica, 1, 16
- termometro, 39
- termostatica, 45
- terzo principio della termodinamica, 46
- tipi di stato, 15
- titolo, 122
- transizioni di fase, 112, 118
- turbina, 149

- ugello, 146

- valvola di laminazione, 82, 146
- van der Waals, modello di, 125
- variabili di stato, 5
- varianza, 110
- velocità del suono, 81, 116
- vincoli interni, 2
- volume
 - di vaporizzazione, 124
 - parziale, 77, 175
 - specifico, 100
 - specifico, ridotto, 128