

Supponiamo di avere un serbatoio chiuso e rigido del volume interno di 50 dm^3 contenente $2,6 \text{ kg}$ di acqua saturata alla temperatura $T = 20^\circ\text{C}$. Il rimanente volume del serbatoio è occupato da vapore saturo. Vogliamo determinare la massa complessiva di fluido contenuto nel serbatoio. Immaginatelo il volume occupato da una miscela bifase è:

$$V = m_L \bar{V}_L + m_g \bar{V}_g$$

$$\Downarrow$$

$$m_g = \frac{V - m_L \bar{V}_L}{\bar{V}_g}$$

Utilizzando la tabella delle proprietà dell'acqua alla saturazione per $T = 20^\circ\text{C}$ si ottiene:

$$m_L = 2,6 \text{ kg}; \begin{cases} \bar{V}_L = 1,157 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg} \\ \bar{V}_g = 0,126 \text{ m}^3/\text{kg} \end{cases}$$

$\Downarrow$

$$m_g = \frac{50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 2,6 \text{ kg} \cdot 1,157 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}}{0,126 \text{ m}^3/\text{kg}} = 0,373 \text{ kg}$$

Quindi:

$$m_T = m_L + m_g = 2,6 \text{ kg} + 0,373 \text{ kg} = 2,973 \text{ kg}$$

Consideriamo ora un serbatoio chiuso e rigido del volume di 1 m^3 che contiene 1 kg di acqua e vapore saturi. Vogliamo determinare la temperatura T del sistema perché il vapore abbia un titolo $x = 0,80$. Scriviamo:

$$m = m_g + m_L \Rightarrow V = m_L \bar{V}_L + m_g \bar{V}_g$$

$$\text{Quindi: } \bar{V} = \frac{V}{m} = (1-x) \bar{V}_L + x \bar{V}_g \Rightarrow \text{se } \bar{V}_g = \frac{\bar{V} - \bar{V}_L}{x} \text{ visto che } \bar{V} = \bar{V}_L + x \bar{V}_g$$

A questo punto guardando le tabelle dell'acqua alla saturazione si ottiene:

$$\bar{V}_g = 12 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\bar{V}_g = 12 \text{ m}^3/\text{kg} \Rightarrow T_s = 50^\circ\text{C}$$

Analizziamo ora l'energia libera molare di Gibbs. Essa è:

$$g = \frac{G}{m}$$

Consideriamo ora sistemi monocomponenti. Vogliamo dimostrare che nei sistemi monocomponenti vale la seguente uguaglianza:

$$\underline{\frac{G}{m} = g = \mu}$$

cioè l'energia libera molare di Gibbs è uguale al potenziale chimico μ .

(52)

Riscriviamo l'espressione dell'energia libera di Gibbs:

$$G = U - TS + PV \quad \text{con} \quad U = TS - PV + \sum_{i=1}^m \mu_i m_i$$

Quindi si ha:

$$G = TS - PV + \sum_{i=1}^m \mu_i m_i - TS + PV = \sum_{i=1}^m \mu_i m_i$$

Siccome il sistema è monocomponente si ha che $m=1$ e quindi:

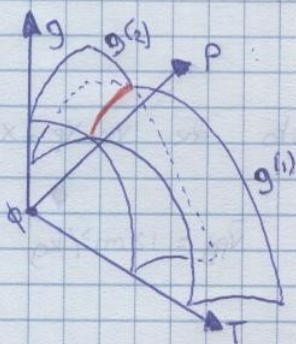
$$G = m\mu \Rightarrow \frac{G}{m} = g = \mu$$

Vediamo ora le transizioni di fase in sistemi monocomponenti. Consideriamo inizialmente un sistema monocomponente che si trova in uno stato di equilibrio stabile bifase. Le due fasi sono chiaramente in stato di mutuo equilibrio tra loro, e quindi:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} \\ \underline{\mu^{(1)} &= \mu^{(2)}} \end{aligned}$$

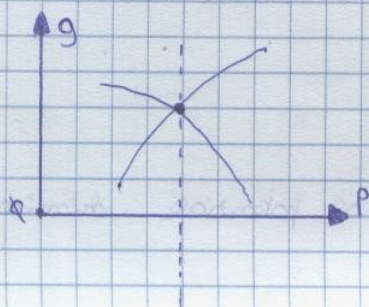
Il sistema è monocomponente e quindi $\underline{g^{(1)} = g^{(2)}}$.

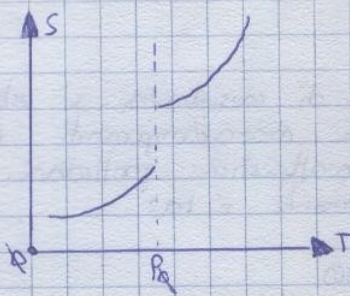
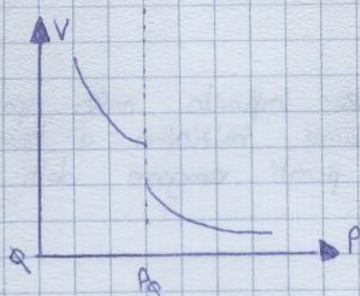
Ciascuna fase poi ha una propria relazione fondamentale del tipo $g = \tilde{g}(T, P)$. Quindi graficamente si ha una cosa del seguente tipo:



La linea in rosso viene detta linea di intersezione.

Essendo $g^{(1)} = \mu^{(1)}$ e $g^{(2)} = \mu^{(2)}$, la linea di intersezione tra $g^{(1)}$ e $g^{(2)}$ è il luogo dei punti in cui $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$, cioè è il luogo dei punti o meglio degli stati di equilibrio stabile bifase del sistema. Tutti gli altri punti appartenenti a $g^{(1)}$ o $g^{(2)}$ sono stati di equilibrio stabile monofase per il sistema. Ritorniamo ora nel piano (G, P) e analizziamo la proiezione della relazione fondamentale:





Definiamo il concetto di **ordine di transizione** di un processo. In generale una transizione di ordine n è caratterizzata da una discontinuità nella derivata n -esima. Una transizione di fase si dice del primo ordine se, nel punto di transizione, le derivate prime del potenziale chimico μ e di g ($g = \mu$) presentano discontinuità di prima specie. Si ricorda che se consideriamo una generica funzione $f(x)$, si dice che essa presenta in x_0 una discontinuità di prima specie se esistono finiti i due limiti:

$$\begin{aligned} & \lim_{x \rightarrow x_0^+} f(x) \\ & \lim_{x \rightarrow x_0^-} f(x) \end{aligned}$$

Ricordiamo ora le differenziali prime dell'energia libera di Gibbs molare. Si ha:

$$dg = -s dT + v dP = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T dP \quad ; \quad s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P$$

Si nota, anche dal grafico, che l'energia di Gibbs è costante con la pressione P , quando la temperatura T è costante. Quindi nel punto di transizione (P_0) il volume V e l'entropia S molari sono funzioni discontinue; si noti che l'energia libera molare di Gibbs, è costante rispetto alla pressione P quando la temperatura T è costante, mentre il volume molare è decrescente rispetto alla pressione P quando la temperatura T è costante. Si noti inoltre che per $P = P_0$ si ha che $g^{(1)} = g^{(2)}$ (punto che corrisponde ad uno stato di equilibrio stabile bipase). Prendiamo ora due stati A_1 e A_2 infinitamente vicini tra loro, sulla curva di coesistenza, e cerchiamo di ricavare $\tilde{P}(T)$. Abbiamo:

$$\begin{cases} g_1 = g_2 \\ g_1 + dg_1 = g_2 + dg_2 \end{cases} \quad \text{con } dg_1 = dg_2$$

$$\text{Ricordando che } dg = -s dT + v dP \Rightarrow -s_1 dT_1 + v_1 dP_1 = -s_2 dT_2 + v_2 dP_2$$

Quindi possiamo scrivere:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

$$\downarrow \\ dT_1 = dT_2 \quad \text{e} \quad dP_1 = dP_2$$

Questa ultima equazione prende il nome di **equazione di Clapeyron - Clausius**. Alternativamente si scrive:

$$T(s_2 - s_1) = h_2 - h_1 \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{h_2 - h_1}{T(v_2 - v_1)}$$

Ricordando che un sistema monocomponente in uno stato bipase ha un solo grado di libertà, la pressione P e la temperatura T di un tale sistema sono legate proprio dalle equazioni di Clapeyron - Clausius.

(5h)

ci chiediamo ora se la linea di coesistenza si estende all'infinito nello spazio. La risposta è no. Per i sistemi monocomponenti queste linee iniziano e terminano su due tipi di punti che caratteristiche particolari. Questi punti vengono detti **punto triplo** e **punto critico**. Graficamente si ha:



Si ricordi innanzitutto la legge delle fasi di Gibbs che afferma la seguente cosa:

$$P \leq C + 2$$

Un sistema monocomponente costituito da tre fasi in equilibrio è caratterizzato da una variabile nulla ($P = 0$). Si ricordi infatti che secondo la regola delle fasi di Gibbs, un sistema monocomponente ha $C = 1$ e $P = 3$ al massimo. Alternativa però che è possibile riscrivere la legge di Gibbs in questo modo:

$$P = C + 2 - \Pi$$

dove Π è il numero di fasi ed P indica il numero di gradi termodinamici (**variabili**). Quindi chiaramente nel nostro caso $P = 0$. In questo modo abbiamo chiarito anche la precedente affermazione (verso la fine della pagina precedente). Torniamo ora al nostro sistema monocomponente. Siccome $P = 0$, né la pressione né la temperatura possono essere variate senza provocare la scomparsa di almeno una delle fasi. Quindi questo significa che queste tre fasi non possono coesistere in equilibrio se non per un'unica e definita coppia di parametri T e P . Il punto individuato da tali parametri viene detto **PUNTO TRIPLO**. Quindi un punto triplo è un punto di coesistenza di tre fasi distinte. In un sistema monocomponente esiste un solo punto triplo. Nel piano (P, T) la curva di equilibrio può arrestarsi in un particolare punto detto **PUNTO CRITICO**. La temperatura e la pressione ad esso corrispondenti vengono dette **temperatura critica** T_c e **pressione critica** P_c . Si noti che per pressioni e temperature superiori a P_c e T_c le due fasi non possono mai coesistere. Nel punto critico, la differenza tra le due fasi scompare. Quindi un punto critico è un punto oltre la transizione di fase al di sotto di esso interviene la linea di coesistenza e al di sopra di esso non la attraversa. Si noti che non tutte le transizioni di fase ammettono un punto critico. Per esempio tra solido e liquido la differenza sta nella struttura cristallina, la quale non varia con continuità. Quindi in sostanza la transizione ne non ammette punto critico. Nella transizione liquido-vapore invece la differenza sta tra le distanze molecolari che possono variare con continuità, e quindi la transizione ammette un punto critico. Fino ad ora abbiamo sempre considerato i sistemi chiusi, cioè i sistemi che scambiano solo energia con l'ambiente. Ora iniziamo a parlare dei **sistemi aperti**. Un sistema aperto è un sistema che scambia sia materia sia energia con l'ambiente circostante. Quindi in questo nuovo contesto il bilancio energetico non basta più. È necessario scrivere anche un **bilancio di massa**. Per quanto riguarda lo scambio di materia, essa può avvenire in due modi:

1) diffusione molecolare

2) convezione

A noi interessa la convezione. Iniziamo a parlare di sistemi aperti definendo le celle di volume di controllo. Per volume di controllo si intende quella porzione di sistema su cui ci concentriamo. Per questo tipo di sistemi usiamo la seguente relazione:

$$E = \tilde{E}(S, V, \vec{m}, v, z)$$

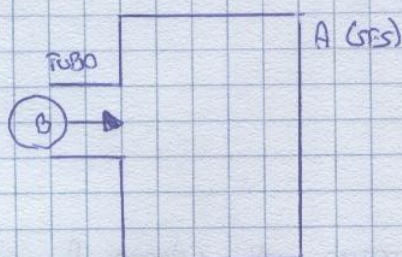
dove v è la velocità ed z è la quota del centro di massa del sistema. Chiamiamo ma stato flusso di massa quello stato in cui l'energia di un sistema aperto può essere scritta nel seguente modo:

$$E^A = \tilde{E}^A(S, V, \vec{m}, v, z) = (\tilde{U}^A(S, V, \vec{m}) + \frac{1}{2} M_A v^2 + M_A g z)$$

Quindi in sostanza l'energia totale del sistema A è la somma dell'energia interna, dello stesso, dell'energia cinetica e dell'energia potenziale. Si ricordi che:

$$\begin{cases} E_c = \frac{1}{2} M v^2 \rightarrow \text{energia cinetica} \\ E_p = M g z \rightarrow \text{energia potenziale} \end{cases}$$

Si noti che un generico sistema aperto non è semplice perché agiscono altre forze oltre a quelle delle pareti, come per esempio la forza gravitazionale. Consideriamo ora un sistema aperto A che si trovi in stato di equilibrio stabile e mettiamo allo stesso un tubo che permetta al sistema di effettuare scambi di materia.



Immaginiamo con B le "bruciatore" di materia entrante nel sistema A e con $\dot{m}^B$ e $\dot{V}^B$ rispettivamente la sua massa e il suo volume.

Tra l'istante t e l'istante $t + \Delta t$, entra nel sistema A un volume $\dot{V}^B$ di materia (di solito dei pochi). Vediamo come varia la massa e l'energia del sistema A con l'entrata di B:

$$\begin{cases} m^A(t + \Delta t) = m^A(t) + \Delta m^B \\ E^A(t + \Delta t) = E^A(t) + \Delta E^B \end{cases}$$

dove con Δm^B e ΔE^B si indicano rispettivamente la variazione di massa e di energia apportate al sistema A e causate da B.

Si prenda attenzione al fatto che ipotizziamo che la massa sia distribuita con continuità nello spazio, che ci sia del mutuo equilibrio globale tra la frontiera tra A e B e quindi:

(56)

$p^A = p^B$ e $T^A = T^B$ per ogni punto della frontiera tra A e B.

Supponiamo inoltre che sia p_A pressione sia p_B temperatura siano uniformi in B e cioè che B sia globalmente in stato di equilibrio stabile. Scriviamo ora il bilancio di entropia. Abbiamo:

$$S^A(t+dt) = S^A(t) + \Delta S^B + \Delta S_{\text{int}}$$

Si noti che $\Delta S_{\text{int}} = 0$ solo se A e B sono in stato di mutuo equilibrio globale tra loro durante il processo. Dividiamo ora i vari bilanci per dt e svolgiamo il limite per $dt \rightarrow 0$. Abbiamo:

$$\begin{cases} \lim_{dt \rightarrow 0} \frac{\Delta S^A}{dt} = \frac{dS^A}{dt} \\ \lim_{dt \rightarrow 0} \frac{\Delta E^A}{dt} = \frac{dE^A}{dt} \\ \lim_{dt \rightarrow 0} \frac{\Delta S^A}{dt} = \frac{dS^A}{dt} \end{cases}$$

$$\text{con } \begin{cases} \Delta S^A = S^A(t+dt) - S^A(t) \\ \Delta E^A = E^A(t+dt) - E^A(t) \\ \Delta S^A = S^A(t+dt) - S^A(t) \end{cases}$$

Chiamiamo portata in massa la seguente espressione:

$$\lim_{dt \rightarrow 0} \frac{\Delta m}{dt} = \frac{dm}{dt} = \dot{m}$$

Essa si misura in kg/s. Consideriamo per esempio il seguente sistema A:



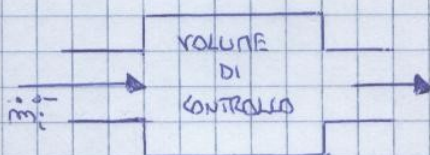
Chiamiamo $\dot{m}_1$ la portata di massa in ingresso al sistema A attraverso il tubo 1 e $\dot{m}_2$ la portata di massa che esce dal sistema A attraverso il tubo 2. Possiamo scrivere il seguente bilancio di massa:

$$\frac{dm^A}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2$$

Quindi la variazione di massa del sistema A è data dalla differenza di massa entrante e uscente nel sistema meno la quantità di materia uscente dallo stesso. Se il sistema possiede più ingressi e più uscite si scriverà così il bilancio:

$$\frac{dm^A}{dt} = \sum_i \dot{m}_i - \sum_j \dot{m}_j$$

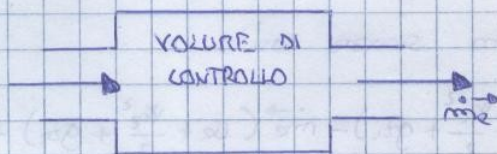
Quindi possiamo affermare che la portata in massa $\dot{m}_i$ rappresenta la quantità di massa che passa attraverso una data superficie nell'unità di tempo. Vediamo ora di analizzare il bilancio di energia. Il principio di conservazione dell'energia per un volume di controllo è:



$$E(t) = E_{vc}(t) + \dot{m}_i \left(u_i + \frac{V_i^2}{2} + g z_i \right)$$

In sostanza, all'istante t l'energia totale è data dalla somma dell'energia presente nel volume di controllo (E_{vc}), e dell'energia apportata dal fluido entrante. Si ricordi che nello stato fluido di massa, l'energia viene vista come la somma dell'energia interna, dell'energia cinetica, e dell'energia potenziale. Si noti che E_{vc} contiene anch'essa la somma di queste tre energie, solo che stavolta riguardano l'energia del sistema "agitante". All'istante $t + \Delta t$ si ha:

$$E(t + \Delta t) = E_{vc}(t + \Delta t) + \dot{m}_e \left(u_e + \frac{V_e^2}{2} + g z_e \right)$$



Ritornando a un sistema scambia energia con l'ambiente sotto forma di calore e lavoro, possiamo scrivere il seguente bilancio di energia:

$$\Delta E = E(t + \Delta t) - E(t) = Q^+ - L^-$$

Quindi:

$$\left(E_{vc}(t + \Delta t) + \dot{m}_e \left(u_e + \frac{V_e^2}{2} + g z_e \right) \right) - \left(E_{vc}(t) + \dot{m}_i \left(u_i + \frac{V_i^2}{2} + g z_i \right) \right) = Q^+ - L^-$$



$$E_{vc}(t + \Delta t) - E_{vc}(t) = Q^+ - L^- + \dot{m}_i \left(u_i + \frac{V_i^2}{2} + g z_i \right) - \dot{m}_e \left(u_e + \frac{V_e^2}{2} + g z_e \right)$$

Dividendo le parti per Δt si ottiene:

$$\frac{E_{vc}(t + \Delta t) - E_{vc}(t)}{\Delta t} = \frac{Q^+}{\Delta t} - \frac{L^-}{\Delta t} + \frac{\dot{m}_i \left(u_i + \frac{V_i^2}{2} + g z_i \right)}{\Delta t} - \frac{\dot{m}_e \left(u_e + \frac{V_e^2}{2} + g z_e \right)}{\Delta t}$$

e svolgendo i limiti:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{E_{vc}(t + \Delta t) - E_{vc}(t)}{\Delta t} = \frac{dE_{vc}}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{Q^+}{\Delta t} - \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{L^-}{\Delta t} + \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\dot{m}_i \left(u_i + \frac{V_i^2}{2} + g z_i \right)}{\Delta t} - \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\dot{m}_e \left(u_e + \frac{V_e^2}{2} + g z_e \right)}{\Delta t}$$

Chiamiamo **potenza termica** la seguente espressione:

(58)

$$\dot{Q} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta t} \right) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta t}$$

Essa mi fornisce la quantità di calore scambiata nell'unità di tempo. Immediatamente poi con:

$$\dot{L} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta L}{\Delta t} \right) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{L}{\Delta t}$$

il **Barano utile** (**Barano d'azione**), che rappresenta il Barano compiuto dal sistema nell'unità di tempo. Per quanto riguarda gli altri termini del bilancio si ha:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\dot{m}_i (u_i + \frac{V_i^2}{2} + g z_i)}{\Delta t} \right) = \dot{m}_i (u_i + \frac{V_i^2}{2} + g z_i) \rightarrow \text{energia apportata dal flusso di massa.}$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\dot{m}_e (u_e + \frac{V_e^2}{2} + g z_e)}{\Delta t} \right) = \dot{m}_e (u_e + \frac{V_e^2}{2} + g z_e)$$

Quindi il presente bilancio lo possiamo scrivere così:

$$\frac{dE_{re}}{dt} = \dot{m}_i (u_i + \frac{V_i^2}{2} + g z_i) - \dot{m}_e (u_e + \frac{V_e^2}{2} + g z_e) + \dot{Q} - \dot{L}$$

Con le lettere $E_{re}(t)$ si indica l'energia totale associata al volume di controllo nell'istante di tempo t . Quindi usando gli integrali si può scrivere:

$$E_{re}(t) = \int_V p_e dV$$

Quest'ultimo è un integrale di volume. Quindi:

$$E_{re}(t) = \int_V p_e dV = \int_V p (u + \frac{V^2}{2} + g z) dV$$

Quando si scrive $\frac{dE_{re}(t)}{dt}$ si ha:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_V p_e dV &= \dot{Q} - \dot{L} + \sum_i \left(\int_V p (u_i + \frac{V_i^2}{2} + g z_i + p V^B) dV \right) - \\ &- \sum_e \left(\int_V p (u_e + \frac{V_e^2}{2} + g z_e + p V^B) dV \right) \end{aligned}$$

Si noti che questa volta abbiamo aggiunto il Barano per unità di massa necessario per far entrare il fluido B nel sistema. Ricordarsi che:

$$h = u + p v$$

Possiamo scrivere:

$$\frac{dE_{\text{mec}}(t)}{dt} = \dot{Q} - \dot{L} + \sum_i \int_V \rho \left(h_i + \frac{v_i^2}{2} + g z_i \right) dV - \sum_e \int_V \rho \left(h_e + \frac{v_e^2}{2} + g z_e \right) dV$$

Trascurando l'energia cinetica e potenziale abbiamo:

$$\begin{aligned} \frac{dE_{\text{mec}}(t)}{dt} &= \dot{Q} - \dot{L} + \sum_i \int_V \rho h_i dV - \sum_e \int_V \rho h_e dV = \\ &= \dot{Q} - \dot{L} + \sum_i \dot{m}_i h_i - \sum_e \dot{m}_e h_e \end{aligned}$$

Si ricorda infatti che: $\int_V \rho dV = \int_V dm = \dot{m}$ NB: ρ è la densità.

Quindi, concludendo:

$$\frac{dE_{\text{mec}}(t)}{dt} = \sum_i \dot{m}_i h_i - \sum_e \dot{m}_e h_e + \dot{Q} - \dot{L}$$

Analogo discorso vale per il bilancio di entropia:

$$\frac{dS_{\text{tot}}(t)}{dt} = \sum_i \dot{m}_i s_i - \sum_e \dot{m}_e s_e + \sum_i \dot{S}_i + \dot{S}_{\text{irr}}$$

dove $\dot{S}_i$ è l'entropia scambiata con l'ambiente per via di scambi di calore. $\dot{S}_{\text{irr}}$ invece rappresenta la produzione istantanea di entropia per irreversibilità. Infatti:

$$\dot{S}_{\text{irr}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta S_{\text{irr}}}{\Delta t} \right)$$

Quindi in conclusione i tre tipi di bilanci più importanti in un sistema aperto sono:

$$1) \frac{dm}{dt} = \sum_i \dot{m}_i - \sum_e \dot{m}_e \rightarrow \text{BILANCIO DI MASSA}$$

$$2) \frac{dE}{dt} = \sum_i \dot{m}_i h_i - \sum_e \dot{m}_e h_e + \dot{Q} - \dot{L} \rightarrow \text{BILANCIO DI ENERGIA}$$

$$3) \frac{dS}{dt} = \sum_i \dot{m}_i s_i - \sum_e \dot{m}_e s_e + \sum_i \dot{S}_i + \dot{S}_{\text{irr}} \rightarrow \text{BILANCIO DI ENTROPIA}$$

Definiamo ora il concetto di **stato stazionario**. Esso è uno stato dove tutte le derivate temporali di ciò che appare nei bilanci sono nulle. Quindi scriviamo:

$$\begin{cases} \frac{dm}{dt} = 0 \\ \frac{dE}{dt} = 0 \\ \frac{dS}{dt} = 0 \end{cases}$$

Queste condizioni rendono anche dette **condizioni di stazionarietà**.