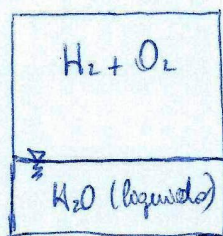


Proprietà delle sostanze pure

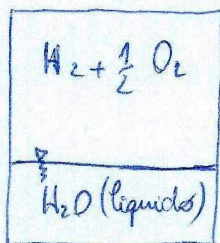
Una sostanza pura o fluido termodinamico è un sistema che obbedisce alle seguenti condizioni:

- omogeneità nella composizione chimica;
- omogeneità nella aggregazione chimica;
- costanza nell'aggregazione chimica.

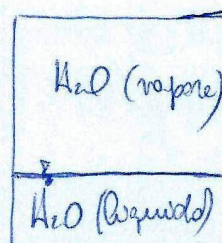
Ad esempio:



ma a), b) e c)



no a), ma b) e c)



sì a), b) e c)

Per definire lo stato termodinamico di un sistema termodinamico costituito da una massa assegnata di una sostanza pura basta conoscere il valore di due grandezze di stato a condizione che:

- il sistema sia all'equilibrio;
- siano trascurabili gli effetti di moto, gravità, elettricità, magnetismo, capillarità e di forze nucleari.

Altresimili con enunciato la legge delle due variabili.

Che lo stato sia definito non significa che sia noto: in alcuni casi è difficile esprimere i valori delle grandezze di stato.

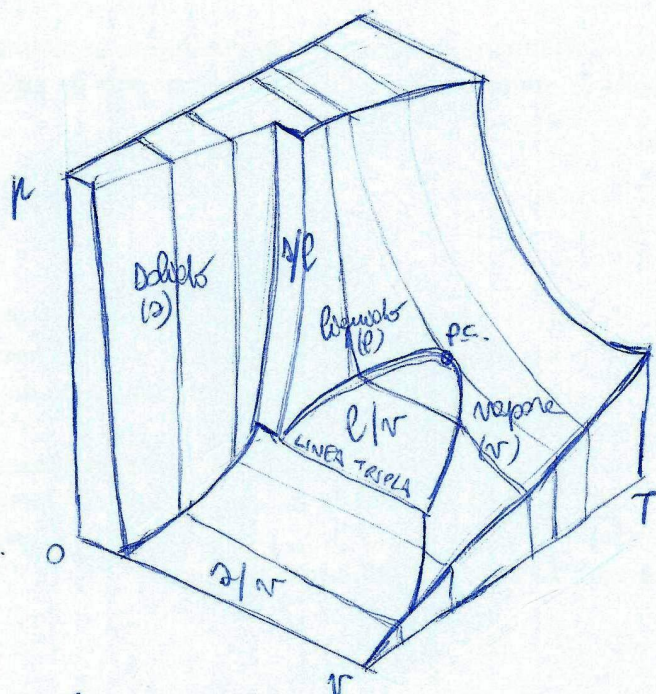
Cio che affermiamo non è valido per i solidi e non vale il viceversa: se un sistema termodinamico è caratterizzato da uno stato definito coi valori di due sole variabili non è detto che esso contenga una sostanza pura (esempi sono le miscele azeotropiche).

Consideriamo ora un sistema di riferimento ideale col moto in un sistema termodinamico contenente una sostanza pura per eliminare gli effetti di moto. Se il sistema non è molto grande possiamo trascurare gli effetti gravitazionali. Escludiamo effetti chimici, nucleari e capillari.

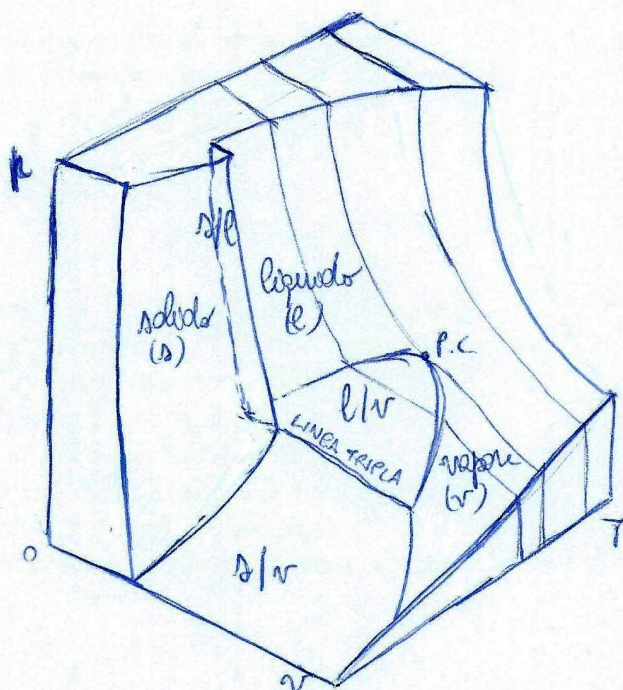
Averemo tre variabili x, y e z , ovvero p, T e V . Due di esse saranno indipendenti, mentre la terza sarà nota attraverso l'equazione di stato $z = f(x, y)$, ovvero $p \cdot V = R_1 T$ (che riprenderemo meglio in seguito).

La superficie p, v, T

Introduciamo ora la superficie che rappresenta i valori che pressione, temperatura e volume specifico assumerebbero quando il sistema fosse in equilibrio:



Superficie caratteristica delle sostanze che solidificando diminuiscono di volume.



Superficie caratteristica delle sostanze che solidificando aumentano di volume (acqua).

Caratteristiche della superficie:

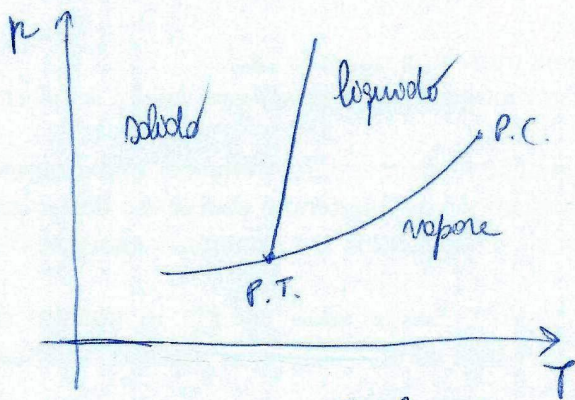
- zone solido, liquido e vapore: lo stato termodinamico è determinato da due qualsiasi tra le proprietà p, v e T . La fase è unica e tali grandezze sono a due a due indipendenti;
- zone s/l, l/v e s/v: in esse convivono due fasi (passaggi di stato). Pressione e temperatura non sono indipendenti. Solo le coppie p, v e T, v possono allora descrivere completamente lo stato termodinamico. Il sistema ha un solo grado di libertà: data T è fissata p o viceversa;
- linea tripla: lungo essa coesistono tre fasi, quindi il sistema ha zero gradi di libertà. Fissata una delle tre grandezze, le altre due hanno valori conseguenti. La regola delle fasi di Gibbs con ferma l'esistenza di gradi di libertà:

$$i = C + 2 - F \quad \Rightarrow \quad i = 1 + 2 - 3 = 0$$

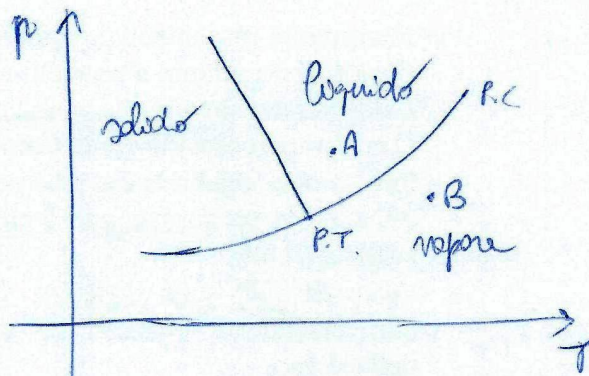
(C componenti, F numero di fasi, i gradi di libertà);

- linee di solidificazione: linee che separano le regioni monofase da quelle bifase. Ogni punto su esse rappresenta uno stato di solidificazione. Le vedremo meglio in seguito;
 - punto critico: è lo stato la cui temperatura (critica) è quella massima a cui possono coesistere in equilibrio liquido e vapore. Ad essa corrispondono pressione e volume specifico critici.
- Ora presenteremo la superficie su due piani fondamentali.

I proiezione: il diagramma delle fasi p, T
Proietteremo la superficie p, v, T sul piano p, T :



Sostanze che solidificando
si contraggono



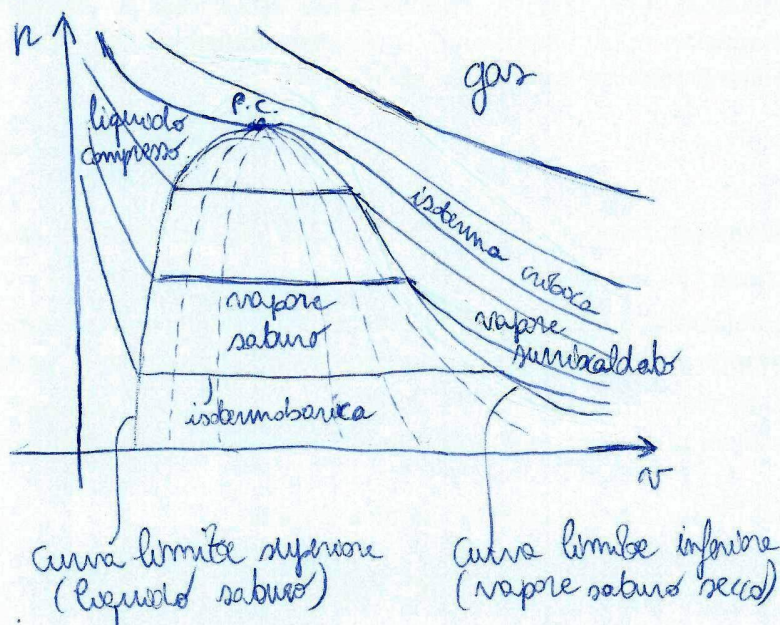
Sostanze che solidificando
si dilatano

Caratteristiche del diagramma:

- punto triplo: è il punto di proiezione delle linee triple. Per l'acqua ha coordinate $T = 273,16 \text{ K}$ e $p = 0,6113 \text{ kPa}$;
- la temperatura di saturazione indica la temperatura di passaggio di stato a una data pressione, che si dice pressione di saturazione se è quella di passaggio di stato a una data temperatura;
- la curva di evaporazione (o di condensazione) separa la fase liquida da quella aeriforme e termina nel punto critico. Quella di sublimazione separa la fase solida da quella aeriforme. È detta anche di bruciamento. Infine quella di solidificazione (o di fusione) separa la fase solida da quella liquida e la pendenza positiva o negativa, a seconda che le sostanze aumentano o diminuiscono di volume solidificando. Le elbrie hanno sempre pendenza positiva;
- uno stato non appartenente alle curve e nelle zone del liquido è detto di liquido compresso poiché la sua pressione è maggiore della pressione di saturazione corrispondente alla temperatura che possiede (A). Analogamente uno stato interno alla zona del vapore è detto di vapore surriscaldato poiché ha temperatura maggiore di quella di saturazione corrispondente alla pressione che possiede (B).
- i calori latenti o variazioni di entalpia al passaggio di stato sono i calori scambiati dall'unità di massa che effettua il passaggio di stato con l'ambiente esterno.

II Proiezione: il diagramma di Clapeyron p, v

Sulla base degli studi condotti da Andrews (1869) sulle CO_2 , Clapeyron elaborò il diagramma che costituisce la proiezione della superficie p, v, T sul piano p, v :



Al di sopra di 48°C le isoterme si discostano poco dall'andamento iperbolico. Tuttavia, man mano che la temperatura scende, le isoterme presentano una deformazione che inizia da un punto (isoterma cubica) e poi diventa un segmento. Giungendo agli estremi si dispone una campana.

All'interno di essa avviene il passaggio di stato da liquido a vapore o viceversa: la liquefazione o la vaporizzazione. Durante tali processi la pressione rimane costante, mentre il volume specifico varia tanto più semplicemente quanto più è bassa la temperatura alla quale avviene la trasformazione.

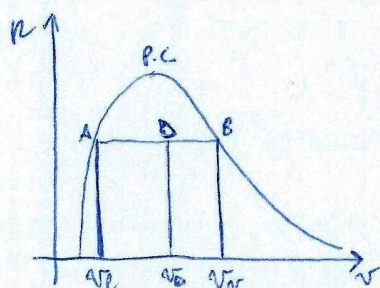
Al di sopra dell'isoterma cubica il gas non può più essere liquefatto per semplice compressione: è incoeribile.

Durante il passaggio di stato sono compressibili le due fasi liquide e aeriforme. Per sapere a che punto e la trasformazione si introduce una funzione di stato detta bilancio di vapore (vapor quality):

$$x = \frac{m_v}{m_v + m_l} = \frac{m_v}{m_{tot}}$$

Rappresenta la massa di vapore e massa totale. Quelle tratteggiate sono le curve isobariche, $x = \cos\theta$ ($0 < x < 1$).

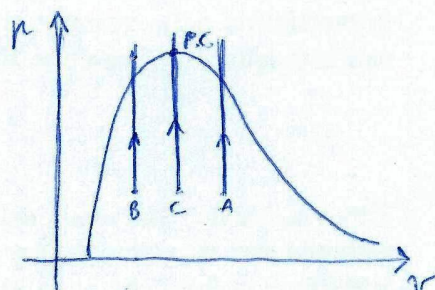
Infine:



Conoscendo il volume liquido, quello di vapore e il totale si può scrivere:

$$v_b = v_l + (v_v - v_l) \cdot x = v_l (1-x) + v_v x$$

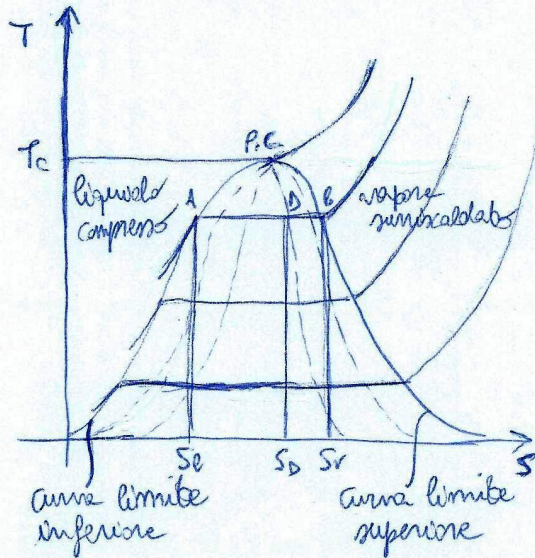
Un processo a pressione costante avviene a seguire un'isoterma barica e causerà il passaggio di stato.



Attuando un processo a volume costante e facendo aumentare la pressione porterà da uno stato nella campana si può avere: condensazione (B), vaporizzazione (A) o comparsa dell'interfaccia (C).

Il diagramma entropico e diagramma di Gibbs (o di Clausius) T, S

Non è una proiezione della superficie p, v, T , ma ci aiuta a studiare i processi che interessano le sostanze pure negli stati liquidi e aeriformi. Queste volte le curve che descrivono il passaggio di stato e che determinano, coi loro tratti orizzontali, le campane del vapore saturo, sono isobare!



Come per il volume specifico del dia. gramma p, v si ha:

$$S = S_e (1-x) + S_v x$$

$$\Rightarrow x = \frac{S - S_e}{S_v - S_e}$$

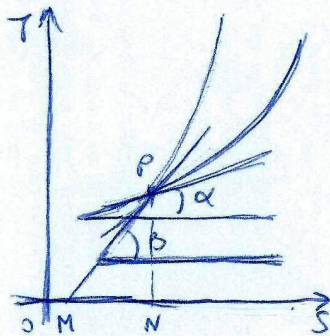
Esistono anche qui le curve isotole (tratteggiate)

Essendo le trasformazioni reversibili:

$$T dS = dQ + T dS = dQ \Rightarrow dQ = \int T dS$$

L'origine della campana è il punto b.w. dell'acqua ($T = 273,015 \text{ K}$, $P = 96113 \text{ Pa}$)

Consideriamo ora un'isobara e un'isocora sul piano T, S:



La retta tangente MN relativa a P è il calore specifico attuale della trasformazione, me:

$$\frac{dT}{dS} = \tan \beta = \frac{PN}{MN} = \frac{T}{C}$$

Dacui $MN = T \cdot \frac{dS}{dT} = \frac{dQ}{dT} = C$. Allora $\frac{dT}{dS} = \frac{T}{C}$

Resta solo da vedere quando $C = C_p$ e quando $C = C_v$. Il primo caso è relativo all'isobara,

il secondo all'isocora:

- isobara ($dp=0$): $T dS = dH - v dp \xrightarrow{p.c.} T dS = C_p dT - \underbrace{v dp}_0 = C_p dT$. Allora:

$$\left(\frac{dT}{dS}\right)_p = \frac{T}{C_p}$$

- isocora ($dv=0$): $T dS = dU + p dv \xrightarrow{p.c.} T dS = C_v dT + \underbrace{p dv}_0 = C_v dT$. Allora:

$$\left(\frac{dT}{dS}\right)_v = \frac{T}{C_v}$$

Sempre per il gas perfetto:

$$pv = R_1 T \Rightarrow d(pv) = d(R_1 T) \Rightarrow p dv + v dp = R_1 dT$$

Ma $v dp = -T dS + dH = -T dS + C_p dT$ e $p dv = T dS - dU = T dS - C_v dT$

$$T dS - C_v dT - T dS + C_p dT = R_1 dT \Rightarrow C_p - C_v = R_1$$

È la relazione di Mayer. Ne segue che:

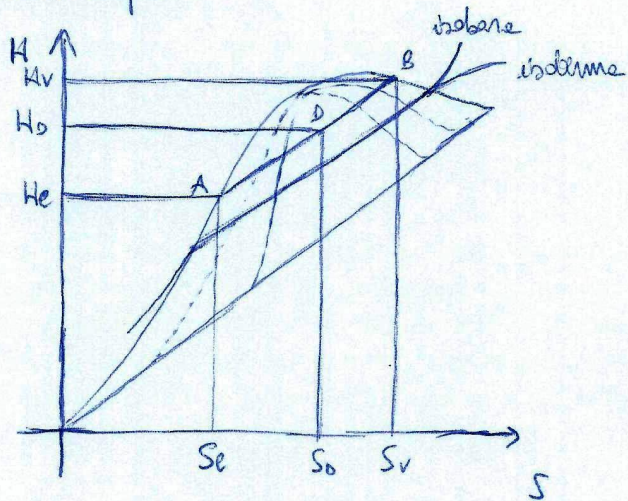
$$C_p - C_v = R_1 > 0 \Rightarrow C_p - C_v > 0 \Rightarrow C_p > C_v \Rightarrow \frac{1}{C_v} > \frac{1}{C_p} \Rightarrow \frac{T}{C_v} > \frac{T}{C_p}$$

$$\Rightarrow \tan \beta = \left(\frac{dT}{dS}\right)_v = \frac{T}{C_v} > \frac{T}{C_p} = \left(\frac{dT}{dS}\right)_p = \tan \alpha$$

Così l'isocora ha maggior pendenza dell'isobara.

Il diagramma di Mollier H, S

Ci aiuta a visualizzare le variazioni di entalpia in relazione a quelle di entropia:



Come di consueto:

$$S_D = S_e + (S_v - S_e) x_D = S_e (1 - x_D) + S_v x_D$$

$$H_D = H_e + (H_v - H_e) x_D = H_e (1 - x_D) + H_v x_D$$

$$\Rightarrow x_D = \frac{H_D - H_e}{H_v - H_e} = \frac{S_D - S_e}{S_v - S_e}$$

Chiamiamo $H_v - H_e = r$ entalpia di passaggio di stato liquido-vapore.
Inoltre per l'isobara

$$T dS = dH \quad \text{per } p = \text{costante} \Rightarrow T dS = dH$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dH}{dS} \right)_p = T$$

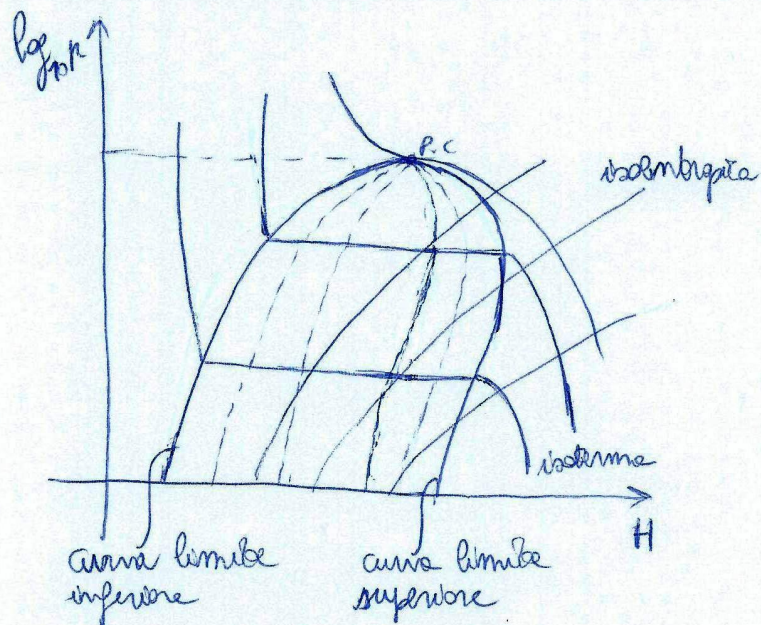
Allora, usando r :

$$dS = \frac{dH}{T} \Rightarrow S_v - S_e = \frac{H_v - H_e}{T} = \frac{r}{T}$$

All'interno della zona del vapore saturo le isobare coincidono con le isoterme. Le isobole sono tratteggiate.

Il diagramma dei frigoriferi p, H

È l'ultimo diagramma che analizziamo, utile per studiare i cicli frigoriferi. La pressione che compare in ordinata è in scala logaritmica, e differenzia da tutte le altre grandezze dei grafici che abbiamo visto (che sono in scala lineare):



Consideriamo:

$$TdS = dH - vdp$$

Se $S = \text{cost}$:

$$dH = vdp \Rightarrow \left(\frac{dp}{dH}\right)_S = \frac{1}{v}$$

Il gas perfetto

Un gas perfetto è caratterizzato da:

- molecole uniformi e di volume trascurabile;
- forze di attrazione molecolare nulle;
- distribuzione uniforme;
- tempo di contatto tra le molecole indefinitamente più piccolo del tempo che intercorre tra due contatti successivi (libero cammino medio).

Quanto più è rarefatto, tanto più un gas reale si avvicina alle condizioni ideali di gas perfetto. Per il gas perfetto vale l'equazione di stato seguente:

$$p \cdot v = R_1 T$$

R_1 è la costante particolare del gas pari a $\frac{R}{m_m}$, cioè al rapporto tra $R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$, costante universale, e la massa molecolare del gas.

Ricordiamo altre relazioni precedentemente già indicate o dimostrate:

- l'energia interna dipende soltanto dalla temperatura!

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0 \Rightarrow dU = C_v dT, \quad C_v = c_v(T) = a + bT + cT^2$$

Ciò consente di approssimare efficacemente molti gas reali a gas perfetti;

- l'entalpia è funzione anch'essa della sola temperatura;

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \Rightarrow dH = C_p dT$$

- vale l'importante relazione!

$$C_p = C_v + R_1$$

o $\hat{c}_p = \hat{c}_v + R$ con i calori molari a volume e pressione costante.

Trasformazioni del gas perfetto

Ecco le trasformazioni possibili cui può essere soggetto un gas perfetto (nel caso reversibile):

- isocora: trasformazione a volume costante, $dv=0$. Applichiamo i due principi con baricentro fermo:

$$dU = dQ - dL \quad \text{con } p dv = 0 \Rightarrow dQ = dU = T dS = C_V dT$$

Integrando:

$$Q_{1,2} = \int_1^2 dQ = \int_1^2 dU = \int_1^2 T dS = \int_1^2 C_V dT$$

$$\Rightarrow Q_{1,2} = \Delta U_{1,2} = U_2 - U_1 = \int_1^2 C_V dT \Rightarrow \text{cos lineare } \Delta U_{1,2} = C_V (T_2 - T_1)$$

- isobara: trasformazione a pressione costante, $dp=0$. Applichiamo i due principi con baricentro fermo:

$$dU = dQ - dL \Rightarrow dQ = T dS = C_P dT = dU + p dv = dH$$

Integrando:

$$Q_{1,2} = \int_1^2 dH = \int_1^2 T dS = \int_1^2 C_P dT$$

$$\Rightarrow Q_{1,2} = \Delta H_{1,2} = H_2 - H_1 = \int_1^2 C_P dT \Rightarrow \text{cos lineare } \Delta H_{1,2} = C_P (T_2 - T_1)$$

Il lavoro scambiato lungo l'isobara è:

$$L_{1,2} = p(v_2 - v_1)$$

- isoterma: trasformazione a temperatura costante, $dT=0$. Le variazioni di energia interna ed entalpia sono nulle. Applicando l'equazione di stato del gas perfetto si ha:

$$R_1 dT = d(pv) = p dv + v dp = 0 \Rightarrow p \cdot v = \text{cost}$$

- Usiamo i due principi con baricentro fermo:

$$dQ = p dv = T dS$$

Integrando:

$$Q_{1,2} = L_{1,2} = T(S_2 - S_1) = \int_1^2 R_1 T \frac{dv}{v} = R_1 T \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = -R_1 T \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

- adiabatica: trasformazione tale che $dQ=0$. Per la reversibilità vale anche $dS=0$. Ricordiamo le forme differenziali dell'entropia:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 C_V \frac{dT}{T} + R_1 \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$\Rightarrow dS = C_V \frac{dT}{T} + R_1 \frac{dv}{v}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 C_P \frac{dT}{T} - R_1 \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Rightarrow dS = C_P \frac{dT}{T} - R_1 \frac{dp}{p}$$

Esprimiamo inoltre l'equazione di stato in forma differenziale:

$$p v = R_1 T \Rightarrow d(pv) = d(R_1 T) \Rightarrow p dv + v dp = R_1 dT \quad \bigg/ \cdot \frac{1}{pv}$$

$$\Rightarrow \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = \frac{R_1}{pv} dT \Rightarrow \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}$$

Ora sommiamo membro a membro le due forme differenziali dell'entropia:

$$2dS = (C_V + C_P) \frac{dT}{T} + R_1 \left(\frac{dv}{v} - \frac{dp}{p} \right) = (C_V + C_P) \left(\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} \right) + (C_P - C_V) \left(\frac{dv}{v} - \frac{dp}{p} \right) =$$
$$= \cancel{C_V \frac{dv}{v}} + C_V \frac{dv}{p} + C_P \frac{dv}{v} + \cancel{C_P \frac{dp}{p}} + C_P \frac{dp}{v} - \cancel{C_V \frac{dp}{v}} + C_V \frac{dp}{p} = 2 C_P \frac{dv}{v} + 2 C_P \frac{dp}{p}$$

Allora:

$$dS = c_v \frac{dv}{v} + c_p \frac{dv}{v}$$

Per l'ipotesi di reversibilità $dS=0$:

$$c_v \frac{dv}{v} + c_p \frac{dv}{v} = 0$$

Definiamo k il rapporto tra c_p e c_v :

$$k = \frac{c_p(T)}{c_v(T)} \Rightarrow \frac{dv}{v} + \frac{c_p}{c_v} \frac{dv}{v} = 0 \Rightarrow k \frac{dv}{v} = - \frac{dv}{v}$$

Integriamo indefinitamente:

$$\int k \frac{dv}{v} = \int - \frac{dv}{v} \Rightarrow k \ln v = - \ln p + \text{cost} \Rightarrow \ln v^k + \ln p = \text{cost}$$

Componiamo l'esponenziale ad ambo i membri:

$$e^{\ln v^k + \ln p} = e^{\text{cost}} \Rightarrow p \cdot v^k = \text{cost}$$

Abbiamo ottenuto la legge che governa l'adiabatica. Ecco le sue varianti:

$$p \cdot v^k = \text{cost} \Rightarrow \frac{R_1 T}{v} \cdot v^k = C_1 \Rightarrow T \cdot v^{k-1} = \text{cost}$$

$$\Rightarrow p \cdot \left(\frac{R_1 T}{p} \right)^k = C_2 \Rightarrow p^{1-k} \cdot R_1^k \cdot T^k = C_2$$

$$\Rightarrow k \sqrt[p^{1-k} \cdot T^k]{R_1^k} = \frac{C_2}{R_1^k} \Rightarrow T \cdot p^{\frac{1-k}{k}} = \text{cost}$$

Ora torniamo al primo Principio con baricentro fermo per trasformazioni reversibili e gas perfetti (riferendoci a un sistema chiuso):

$$dU = dQ - dL \Rightarrow dL = p dv = - dU = - c_v dT$$

Integrando si pone $L_{12} = \int_1^2 p dv$. Notiamo ora che:

$$k \frac{dv}{v} = - \frac{dv}{v} \Rightarrow k p dv = - v dp = - d(pv) + p dv$$

$$\Rightarrow (k-1) p dv = - d(pv) \Rightarrow p dv = \frac{d(pv)}{1-k}$$

Portando all'integrale:

$$L_{12} = \int_1^2 p dv = \int_1^2 \frac{d(pv)}{1-k} = \frac{1}{k-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) = c_v (T_1 - T_2)$$

Per sistemi aperti $dL = - dH$, quindi:

$$L_{12} = H_1 - H_2 = c_p (T_1 - T_2) = \int_1^2 v dp$$

Notiamo che:

$$k \frac{dv}{v} = - \frac{dv}{v} \Rightarrow k p dv = - v dp \Rightarrow k d(pv) - k v dp + v dp = 0$$

$$\Rightarrow (1-k) v dp = - k d(pv) \Rightarrow v dp = \frac{k}{k-1} d(pv)$$

Portando all'integrale:

$$L_{12} = H_1 - H_2 = c_p (T_1 - T_2) = \int_1^2 v dp = - \frac{k}{k-1} \int_1^2 d(pv) = \frac{k}{k-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) =$$

$$= \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left(1 - \frac{p_2 v_2}{p_1 v_1} \right)$$

Notiamo che $p_1 v_1^k = p_2 v_2^k \Rightarrow \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^k = \frac{p_1}{p_2} \Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1/k}$. Quindi, sostituiamo

da:

$$L_{1,2} = \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left(1 - \frac{p_2 v_2}{p_1 v_1} \right) = \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \frac{p_2}{p_1} \cdot \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1/k} \right] =$$

$$= \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left(1 - \frac{p_2^{1-1/k}}{p_1^{1-1/k}} \right) = \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]$$

Se invece i calori specifici non sono costanti (ipotesi valida solo per gas perfetto monoatomico) la legge adiabatica cambia.

Partiamo da $\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}$ e scriviamo (con l'ipotesi di reversibilità):

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - R_1 \frac{dv}{v} = 0 \Rightarrow c_p \frac{dT}{T} - R_1 \left(\frac{dT}{T} - \frac{dv}{v} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \int c_p \frac{dT}{T} + R_1 \int \left(\frac{dv}{v} - \frac{dT}{T} \right) = 0 \Rightarrow \int c_p \frac{dT}{T} + R_1 (\ln v - \ln T) = \text{cost}$$

$$\Rightarrow \int c_p \frac{dT}{T} + \ln \left(\frac{v}{T} \right)^{R_1} = \text{cost} \Rightarrow e^{\int c_p \frac{dT}{T}} + \left(\frac{v}{T} \right)^{R_1} = \text{cost}$$

È l'equazione dell'adiabatica reversibile del gas perfetto a calori specifici variabili con T in funzione di temperatura e volume specifico.

- politropica: è una trasformazione descritta da equazioni del tipo:

$$p \cdot v^a = \text{cost}$$

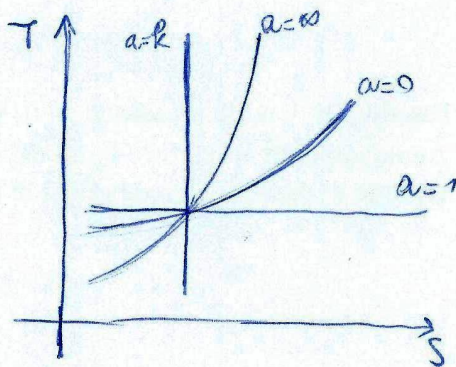
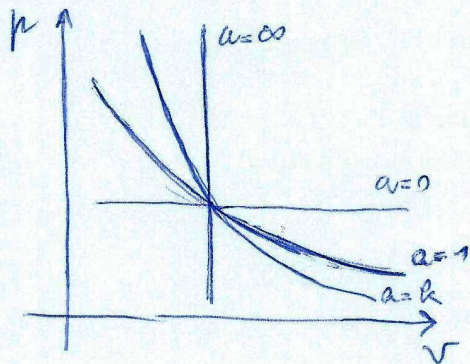
Con $a \in [-\infty; +\infty]$. Tutte le trasformazioni precedenti sono politropiche, infatti:

- se $a = 0 \Rightarrow p = \text{cost} \Rightarrow$ isobara;
- se $a = 1 \Rightarrow p \cdot v = \text{cost} \Rightarrow$ isoterma;
- se $a = k \Rightarrow p \cdot v^k = \text{cost} \Rightarrow$ adiabatica;
- se $a = \pm \infty \Rightarrow v = \text{cost} \Rightarrow$ isocora.

Analogamente all'adiabatica si ottiene:

$$L_{1,2} = \int_1^2 p dv = \int_1^2 \frac{d(pv)}{1-a} = \frac{1}{a-1} \cdot (p_1 v_1 - p_2 v_2)$$

Graficamente:



Ragioniamo sul calore specifico:

$$c = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dv}{dT} = c_v + \frac{R_1}{d(pv)} \cdot p dv = c_v + (c_p - c_v) \frac{p dv}{d(pv)} =$$
$$= c_v + (c_p - c_v) \frac{p dv}{p dv + v dp} = c_v + (c_p - c_v) \frac{1}{1 + \frac{v dp}{p dv}}$$

Ora indichiamo che (con $\frac{c_p}{c_v} = a$):

$$dS = c_v \frac{dv}{v} + c_p \frac{dv}{v} = 0 \Rightarrow a \frac{dv}{v} = - \frac{dv}{v} \Rightarrow a = - \frac{v dp}{p dv}$$

Introducendo nell'espressione precedente:

$$c = c_v + (c_p - c_v) \cdot \frac{1}{1-a} = c_v \left[1 + \frac{k-1}{1-a} \right] = c_v \frac{k-a}{1-a}$$

È il calore specifico per una qualsiasi polibropica. Le!

- $a=0 \Rightarrow c = \cancel{c_v} \cdot \frac{c_p}{\cancel{c_v}} = c_p \Rightarrow$ isobara;
- $a=1 \Rightarrow c = \pm \infty \Rightarrow$ isoterma;
- $a=k \Rightarrow c=0 \Rightarrow$ isentropica;
- $a=\pm \infty \Rightarrow c=c_v \Rightarrow$ isocora.

Miscela di gas perfetti

- Due leggi ci interesseranno particolarmente parlando di gas perfetti:
- legge di Dalton delle pressioni parziali: la pressione totale esercitata sulle pareti di un recipiente da una miscela composta da un numero i di gas differenti è pari alla somma delle pressioni parziali che ogni gas eserciterebbe se fosse da solo all'interno del recipiente:

$$p_{TOT} = p_1 + p_2 + \dots + p_i = \sum_i p_i$$

- legge di Amagat o dei volumi parziali: il volume totale di una miscela di un numero i di gas è pari alla somma dei volumi parziali che ogni gas occuperebbe se si trovasse da solo nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione:

$$V_{TOT} = V_1 + V_2 + \dots + V_i = \sum V_i$$

Riassunto delle equazioni

Equazioni di validità generale del I Principio:

- sistema chiuso: $dQ - dZ = dU_b + dE_p + dE_c$;
- fluido termodinamico: $dQ - dZ = dU$;
- sistema aperto: $dQ - dZ = dH + d\left(\frac{W^2}{2}\right) + g dz$;
- bilancio energetico per un sistema aperto:

$$\frac{dE_{cv}}{dt} = \dot{q} - \dot{p}_{et} + \sum_e \dot{m}_e \left(h_e + \frac{W_e^2}{2} + g z_e \right) - \sum_u \dot{m}_u \left(h_u + \frac{W_u^2}{2} + g z_u \right)$$

Equazioni di validità generale del II Principio:

- versione infinitesimale entropica: $dS = \frac{dQ}{T} + dS_g$;
- bilancio entropico per un sistema chiuso: $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \Delta S_{g,12}$;
- bilancio entropico per un sistema aperto:

$$\frac{dS_{cv}}{dt} = \sum_i \frac{\dot{q}_i}{T_i} + \sum_e \dot{m}_e s_e - \sum_u \dot{m}_u s_u + \Delta \dot{S}_{g,cv}$$

Equazioni valide per tutti i fluidi:

$$dU = T dS - p dv, \quad dH = T dS + v dp$$

$$dU = dQ + T dS_s - p dv, \quad dH = dQ + T dS_s + v dp$$

Equazioni valide per i fluidi termodinamici:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

Equazioni valide per i gas perfetti:

$$dU = c_v dT$$

$$dH = c_p dT$$

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + R_1 \frac{dv}{v}$$

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - R_1 \frac{dp}{p}$$

Equazioni valide per i fluidi incompressibili (incoeribili):

$$dU = c dT$$

$$dH = c dT + v dp$$

$$dS = c \frac{dT}{T}$$

Infatti $dH = dU + d(pv) = dU + v dp + \underbrace{p dv}_{=0} = dU + v dp = c dT + v dp$

Andamento delle proprietà termodinamiche sui diagrammi
 Vediamo graficamente la crescita e la decrescenza delle proprietà termodinamiche sui diagrammi!

