

h)

Quindi non vale più l'equazione di stato dei gas ideali, ma vale la seguente equazione:

$$z \triangleq \frac{PV}{RT}$$

ovvero z indica la distanza, nel comportamento, tra il gas reale e il gas ideale. Questo fattore prende il nome di **fattore di comprimibilità** ed ha la seguente caratteristica:

$$\left(\lim_{p \rightarrow 0} z \right) = 1 \quad \text{ovvero } p \text{ è la densità.}$$

Si noti che se $p \rightarrow 0$ si ha l'estrema rarefazione. Quindi per i gas ideali $z=1$. Vediamo il comportamento dei gas reali e dei gas ideali appena descritto, graficamente:



Questo grafico è il grafico delle isoterme.

Per i gas reali vi è un'altra equazione che prende il nome di **equazione di Van der Waals**:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad \text{ovvero } a \text{ è una costante.}$$

Tale equazione è un'equazione empirica. Tale equazione ci dice che il volume di un gas reale è minore del volume di un gas ideale. L'espressione:

$$(V - b)$$

viene detta **covolume** e rappresenta il volume di una singola particella di gas. Si ricorda che mentre nei gas ideali le interazioni tra le particelle costituenti sono supposte nulle, nei gas reali si osservano notevoli interazioni anche ad elevate rarefazioni. Abbiamo, fino ad ora, parlato dei gas reali o ideali come semplici sistemi monocomponenti. Vediamo ora i sistemi multicomponenti. In particolare definiamo il concetto di **miscela ideale di gas**. Immaginiamo una miscela è un sistema multicomponente. Per esempio l'aria è una miscela composta da tanti componenti tra cui l'azoto, l'ossigeno, e i contaminanti. Indichiamo con P la pressione totale della miscela, e con P_i la **pressione parziale** in una miscela, e cioè la pressione che l' i -esimo componente della miscela avrebbe se occupasse da solo l'intero volume a disposizione, alla temperatura della miscela. Supponiamo che la miscela si trovi in uno stato di equilibrio stabile. Quindi i vari componenti della miscela si trovano tutti in

stato di mutuo equilibrio tra loro. Quindi:

$$\underline{T_i = T} \quad \forall i \in [1..m]$$

Se i vari componenti si scambiano materia, si ha:

$$\underline{P_i = P} \quad \forall i \in [1..m]$$

Però affinché il sistema si trovi globalmente in equilibrio è necessario che ciascun componente sia in stato di mutuo equilibrio e quindi:

$$\begin{cases} P_i = P & \forall i \in [1..m] \\ T_i = T & \forall i \in [1..m] \end{cases}$$

In generale la somma delle pressioni parziali dei gas non corrisponde alla pressione totale esercitata dalla miscela, e cioè:

$$P_T \neq \sum_{i=1}^m P_i$$

e questo accade perché esistono delle interazioni di varia natura tra le componenti. Nel caso in cui la pressione totale coincida con la somma delle pressioni parziali, la miscela si dice **miscela ideale**, e vale la seguente legge:

$$\underline{P_T = \sum_{i=1}^m P_i}$$

Questa legge va sotto il nome di **legge di Dalton (legge delle pressioni parziali)**. Definiamo ora il **volume proprio** dei componenti i della miscela come il volume che occuperebbe da solo nelle stesse condizioni di temperatura e pressione della miscela. Quindi nel caso di miscela ideale vale la seguente relazione:

$$\underline{V = \sum_{i=1}^m V_i}$$

Questa legge è nota come **legge di Amagat (legge dei volumi parziali)**. Si dimostra che una miscela di gas ideali è una miscela ideale, mentre una miscela ideale si comporta essa stessa come un gas ideale. Non tutte le miscele ideali sono però miscele di gas ideali. Giunti a questo punto, per una miscela ideale possiamo scrivere:

$$U_T = \sum_{i=1}^m U_i = \sum_{i=1}^m n_i \bar{u}_i$$

$$V_T = \sum_{i=1}^m V_i = \sum_{i=1}^m n_i \bar{v}_i$$

$$H_T = \sum_{i=1}^m H_i = \sum_{i=1}^m n_i \bar{h}_i$$

$$\underline{S_T = \sum_{i=1}^m S_i = \sum_{i=1}^m n_i \bar{s}_i}$$

Quindi vale una sorta di principio di sovrapposizione degli effetti utile per calcoli piuttosto complessi.

(66)

Valer la pena citare anche la **Legge di Joule** la quale afferma che quando un gas perfetto si espande senza che presenti un lavoro esterno o uno scambio di calore, la sua temperatura si mantiene costante. Questo fenomeno prende anche il nome di **espansione libera di un gas**. Abbiamo in precedenza parlato dei vari tipi di processi. Esiste un processo che non abbiamo ancora discusso che prende il nome di **trasformazione politropica** che è tipica dei gas perfetti e caratterizzata dall'aver un calore specifico c_x costante. L'equazione della politropica nelle coordinate (P, V) risulta:

$$PV^m = \text{costante} \quad \text{con} \quad m = \frac{c_x - c_p}{c_x - c_v} \quad \text{NB: una politropica è internamente reversibile.}$$

dove m è l'indice della politropica. Le equazioni della politropica nelle coordinate (T, P) e (T, V) sono rispettivamente:

$$P^{1-m} T^m = \text{costante}$$

$$TV^{m-1} = \text{costante}$$

Vediamo subito un esempio. Una massa di $4,5 \text{ kg}$ di elio (He) contenuta in un recipiente alla pressione di 2 bar e alla temperatura di 150°C viene riscaldata di 50°C . Si supponga che la trasformazione sia quasi-statica e che avvenga a calore specifico costante. Per le grandezze hanno fornito per questa trasformazione un calore specifico pari a $c_x = (c_p + c_v/2)$. Vogliamo calcolare, per la trasformazione in esame, la pressione finale P_2 , ΔU , ΔH , ΔS , Q , L . Si noti che:

$$\rho_{\text{He}} = 1,25 \text{ kg/m}^3.$$

Sapiamo subito che l'elio è un gas ideale monoatomico. Quindi:

$$\begin{cases} c_v = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2} \cdot \frac{8314}{4} = 3117 \text{ J/kgK} \\ c_p = \frac{5}{2}R = \frac{5}{2} \cdot \frac{8314}{4} = 5196 \text{ J/kgK} \end{cases}$$

Quindi possiamo scrivere: $c_x = \frac{c_p + c_v}{2} = 4156,5 \text{ J/kgK}$

Siccome la trasformazione in questione è politropica si ha: $m = \frac{c_x - c_p}{c_x - c_v} = \frac{c_p + c_v/2 - c_p}{c_p + c_v/2 - c_v} = -1$

A questo punto usa l'equazione della politropica nelle coordinate (T, P) :

$$P^{1-m} T^m = \text{costante} \Rightarrow \begin{cases} P_1^{1-m} T_1^m = \text{costante} \\ P_2^{1-m} T_2^m = \text{costante} \end{cases} \Rightarrow P_1^{1-m} T_1^m = P_2^{1-m} T_2^m$$

Quindi:

$$P_2 = 2,115 \text{ bar.}$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{m}{1-m}}$$

Calcoliamoci ora ΔU , ΔH e ΔS :

$$\Delta U = m c_v \Delta T = m c_v (T_2 - T_1) = 4,5 \text{ kg} \cdot 3117 \text{ J/kgK} (50^\circ) = 718 \text{ kJ.}$$

$$\text{con} \begin{cases} T_1 = 150^\circ\text{C} \\ T_2 = 200^\circ\text{C} \end{cases}$$

Analogamente $\Delta H = m c_p \Delta T = 0,5 \text{ kg} \cdot 519,6 \cdot 50^\circ\text{C} = 130 \text{ kJ}$.
 In ΔS si ha:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad \text{risultato della trasformazione politropica e reversibile.}$$

Quindi:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{m c_p dT}{T} = \int_1^2 \frac{m c_p dT}{T} = m c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 0,5 \text{ kg} \cdot 515,5 \cdot \ln \frac{373,15 \text{ K}}{323,15 \text{ K}} = 0,232 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

Vediamo infine di calcolare le calore e le lavoro scambiata, scrivendo come al solito il bilancio di energia.

$$\Delta U = Q^+ - L^+ \quad \text{con } Q = m c_p \Delta T = 130 \text{ kJ.}$$

$$\begin{aligned} L^+ &= Q^+ - \Delta U = m c_p \Delta T - m c_v \Delta T = m \Delta T (c_p - c_v) = \\ &= 130 \text{ kJ} - 73 \text{ kJ} = 57 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

Dalla cui, vediamo ora di parlare brevemente dei solidi e dei liquidi e in particolare di quelli **metà incompressibili**. Definiamo metà incompressibili tutti quei materiali per cui vale la seguente equazione di stato:

$$\underline{V = \text{costante}}$$

Quindi in questi metà non ci sono variazioni di volume. Per esempio qualsiasi metallo è sostanzialmente un mezzo incompressibile. In questi metà, i due calori specifici si eguagliano:

$$\underline{c_p = c_v}$$

Quota parte si ha anche $\alpha_p = \alpha_v = \alpha$. In questi metà dunque valgono le seguenti equazioni:

$$\begin{cases} dU = c dT \\ dH = c dT + V dp \\ dS = \frac{c}{T} dT \end{cases}$$

Integrando si ottiene:

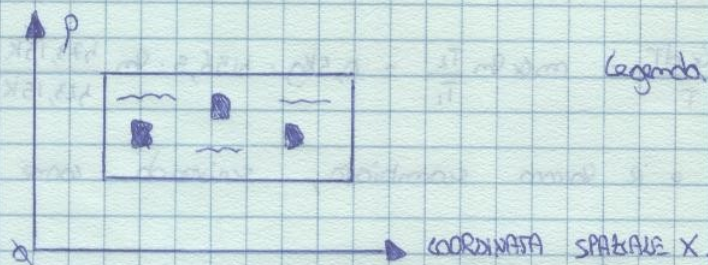
$$\int_{U_0}^U dU = \int_{T_0}^T c dT \Rightarrow U - U_0 = c \int_{T_0}^T dT \Rightarrow \underline{U = U_0 + c(T - T_0)}$$

$$\int_{H_0}^H dH = \int_{T_0}^T c dT + \int_{P_0}^P V dp \Rightarrow \underline{H - H_0 = c(T - T_0) + V(P - P_0)}$$

$$\int_{S_0}^S dS = \int_{T_0}^T \frac{c}{T} dT \Rightarrow \underline{S - S_0 = c \ln \frac{T}{T_0}}$$

(h3)

Esempi di mezzi incompressibili li vedremo quando parleremo dei sistemi aperti. Fino ad ora abbiamo sempre considerato sistemi dove le grandezze specifiche intensive come per esempio la densità, erano costanti negli stati di equilibrio stabile. Esistono però degli stati di equilibrio stabile in cui tali grandezze sono costanti a tratti. Più precisamente si consideri la seguente figura:

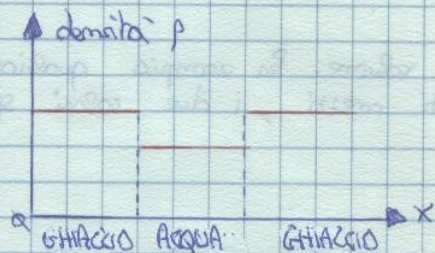


Legenda: $\sim$ = acqua liquida
 $\bullet$ = acqua solida (ghiaccio).

Supponiamo che l'acqua e i cubetti di ghiaccio si trovino in uno stato di equilibrio stabile. Si può facilmente notare che le grandezze specifiche intensive (densità) sono costanti a tratti rispetto alla x e assumono due valori:

- 1) una in corrispondenza del ghiaccio
- 2) una in corrispondenza dell'acqua liquida.

Graficamente si ha:



Sistemi che si trovano in questi stati vengono detti **sistemi eterogenei**. Dato un sistema di questo tipo, si dice **parte omogenea** quella parte del sistema in cui le grandezze specifiche intensive mantengono sempre lo stesso valore o variano delle continue spaziali. Quindi un sistema eterogeneo è la riunione di sottosistemi omogenei. In generale, per poter parlare di stati di equilibrio stabile, è necessaria temperatura e pressione siano uguali in tutto il sistema. Negli stati di equilibrio stabile, può accadere però che le grandezze specifiche intensive subiscano improvvise variazioni rispetto alle coordinate spaziali. Chiamiamo **fase** di un sistema eterogeneo in stato di equilibrio stabile, l'unione di tutte le parti omogenee che hanno gli stessi valori per le grandezze intensive. Si noti che il concetto di fase è differente dal concetto di stato di aggregazione. Infatti mentre gli stati di aggregazione possono essere solo tre, le fasi possono anche essere infinite. Per esempio un sistema composto da acqua e olio è un sistema **bifase** sebbene si presenti tutto allo stato liquido. La **stratificazione** è un'operazione che scompone la presenza di più fasi. Per esempio l'acqua e l'olio stratificano e quindi si hanno due fasi, mentre l'acqua e il vino non stratificano e quindi si ha una sola fase. Soltanto i gas non sono in grado di produrre più fasi. Si dice **transizione di fase** quel processo che fa transitare il sistema da uno stato di equilibrio stabile ad un altro stato di equilibrio stabile, cambiando

Il numero e/o le tipi delle fasi presenti nel sistema. Quindi:



dove N_1 è il numero di fasi nello stato 1, e N_2 è il numero di fasi nello stato 2. Quindi un processo si dice "transizione di fase" se nel suo svolgersi compaiono o scompaiono delle fasi. Consideriamo per esempio un sistema semplice monocomponente costituito da una certa quantità di acqua pura a pressione costante.



La pressione agente sul sistema è costante perché è esercitata da una forza per sempre uguale.

Posiamo avere le seguenti condizioni:

1) SES ① : $\begin{cases} P_1 = P_{atm} = 1,013 \text{ bar} \\ T_1 = 20^\circ\text{C} \end{cases} \rightarrow \text{ACQUA LIQUIDA (SISTEMA MONOFASE)}$

2) SES ② : $\begin{cases} P_2 = P_1 \\ T_2 = 0^\circ\text{C} \end{cases} \rightarrow \text{ACQUA LIQUIDA + GHIACCIO (SISTEMA BIFASE)}$

3) SES ③ : $\begin{cases} P_3 = P_1 \\ T_3 = 100^\circ\text{C} \end{cases} \rightarrow \text{ACQUA LIQUIDA + VAPORE (SISTEMA BIFASE)}$

4) SES ④ : $\begin{cases} P_4 = P_1 \\ T_4 = 120^\circ\text{C} \end{cases} \rightarrow \text{SOLO VAPORE D'ACQUA (SISTEMA MONOFASE)}$

Queste sono ipotetiche transizioni di fase. Consideriamo ora un sistema che possiede " C " specie chimiche; in un sistema di questo tipo non possono coesistere più di $C+2$ fasi. In sostanza, sia P il numero di fasi, si ha:

$$P \leq C+2$$

Questa relazione è nota come regola delle fasi di Gibbs. Inoltre possiamo scrivere:

$$V = C+2 - P$$

dove V è il numero di parametri intensivi che possono essere variati senza scambiare fase o stato di equilibrio del sistema. Consideriamo ora il seguente sistema bifase:

(50)



Chiamiamo **frazione o titolo** della fase meno condensata, la seguente espressione:

$$X = \frac{m_v}{m} = \frac{\text{massa del vapore}}{\text{massa totale del sistema}}$$

Si noti che X è tale che: $0 \leq X \leq 1$

In generale se P è una proprietà estensiva del sistema, si scrive:

$$P = P_v + P_g \quad \text{oppure} \quad P = m_v \bar{P}_v + m_g \bar{P}_g$$

Si noti che m_v è la massa di liquido, e m_g è la massa di gas presente nel sistema. Quindi possiamo riscrivere il titolo in questo modo:

$$X = \frac{m_g}{m_v + m_g}$$

Questa ultima espressione rappresenta il **titolo in massa**. In particolare abbiamo:

$$\begin{aligned} V_T &= V_L + V_g = (\bar{V}_L m_L + \bar{V}_g m_g) = (\bar{V}_L (m - m_v) + \bar{V}_g (m - m_L)) = \\ &= (\bar{V}_L \left(\frac{m}{m} - \frac{m_g}{m} \right) + \bar{V}_g \frac{m_g}{m}) \cdot m = (\bar{V}_L (1 - X) + \bar{V}_g X) m \Rightarrow \\ &\Rightarrow \underline{\underline{\frac{V}{m} = (\bar{V}_L (1 - X) + \bar{V}_g X)}} \end{aligned}$$

Vediamo ora quanto appena visto applicandolo alle varie grandezze estensive:

$$U = m_L \bar{u}_L + m_g \bar{u}_g$$

$$H = m_L \bar{h}_L + m_g \bar{h}_g$$

$$S = m_L \bar{s}_L + m_g \bar{s}_g$$

Si ricordi che $\bar{P}$ è una grandezza specifica. Possiamo anche scrivere:

$$\begin{aligned} \bar{z} = \frac{Z}{m} &= (1 - X) \bar{z}_p + X \bar{z}_g = \bar{z}_p + X (\bar{z}_g - \bar{z}_p) = \\ &= \underline{\underline{\bar{z}_p + X \bar{z}_{pg}}} \end{aligned}$$

quindi posto:

$$\underline{\underline{\bar{z}_{pg} = (\bar{z}_g - \bar{z}_p)}}$$

Vediamo ora qualche esempio.